

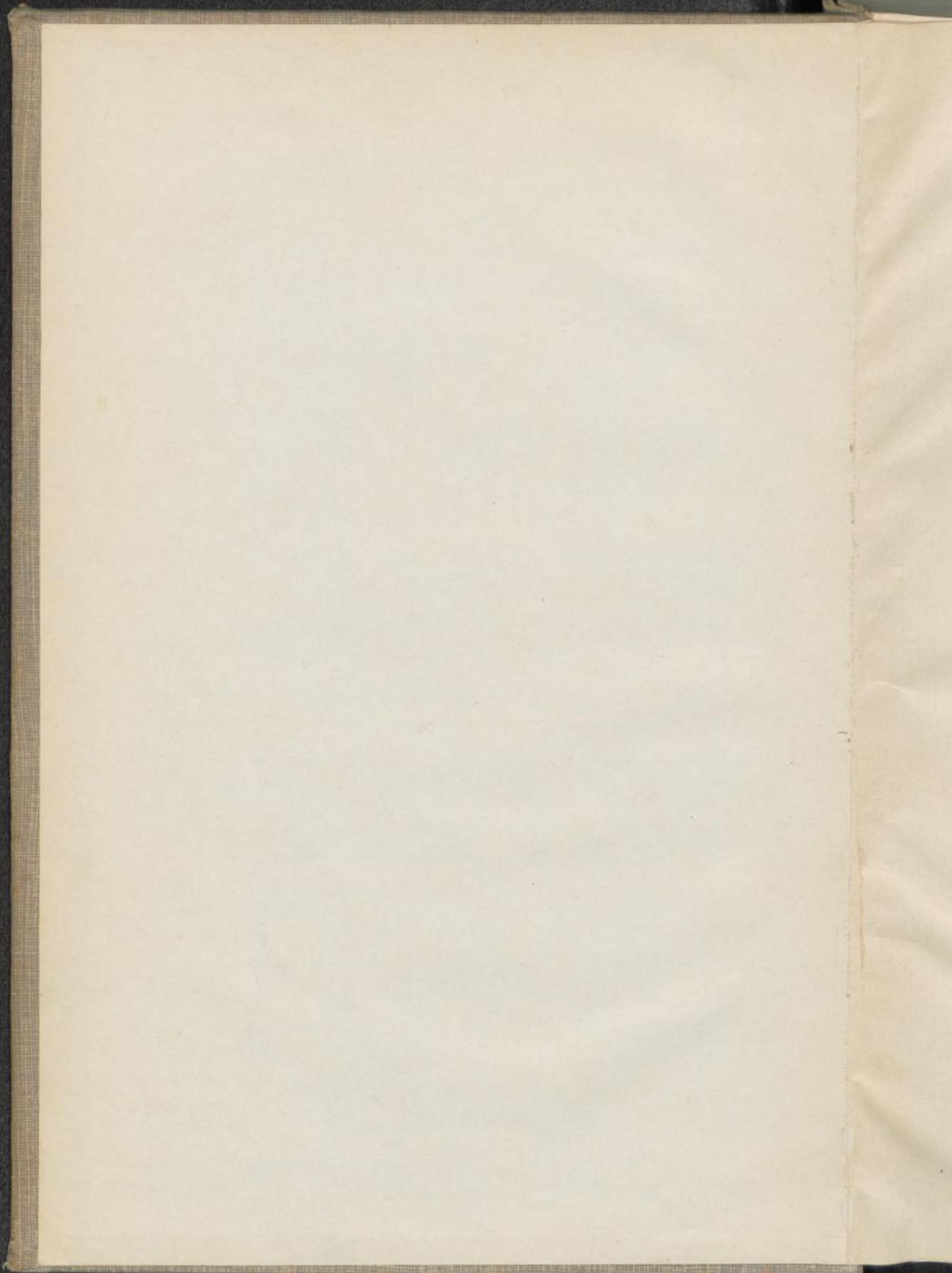
Prof. D^r. v. Buchka,

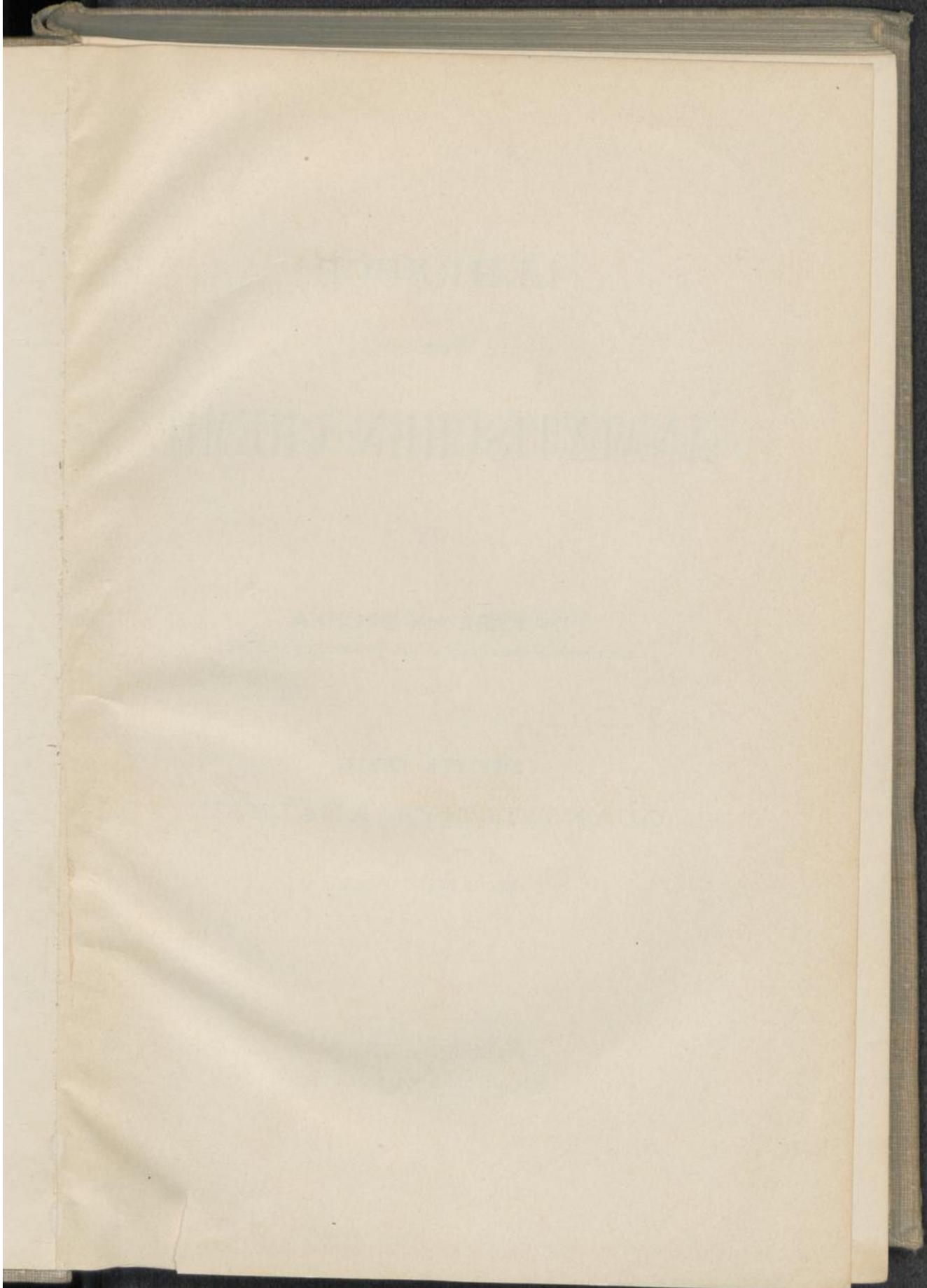
Quantitative Analyse.

Leipzig und Wien
Franz Deuticke

Ju 4534 | 2

Karl Lieder
1871





LEHRBUCH
DER
ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

DR. KARL VON BUCHKA

A. O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

ZWEITER THEIL.
QUANTITATIVE ANALYSE.

MIT 12 ABBILDUNGEN.

LEIPZIG UND WIEN
FRANZ DEUTICKE
1892.

LEHRBUCH
DER
QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

VON

DR. KARL VON BUCHKA

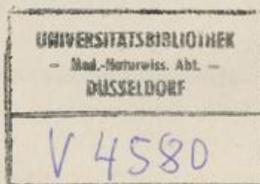
A. O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.



MIT 12 ABBILDUNGEN.

LEIPZIG UND WIEN
FRANZ DEUTICKE
1892.

Alle Rechte vorbehalten.



Druck von Wilhelm Köhler, Wien, VI. Mollardgasse 41.

VORWORT.

Die gleichen Gesichtspunkte, welche mich bei der Abfassung des ersten Theiles des vorliegenden Lehrbuches geleitet haben, sind auch bei der Bearbeitung des zweiten Theiles, der quantitativen chemischen Analyse, maassgebend gewesen. Den dort wie hier angestrebten Zweck — dem häuslichen Fleisse der Studirenden zu Hilfe zu kommen — habe ich dadurch am besten erreichen zu können geglaubt, dass ich in einzelnen Punkten eine etwas andere als die sonst wohl übliche Anordnung des Stoffes wählte. Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die einzelnen Methoden und Operationen der quantitativen chemischen Analyse folgen in dem zweiten Abschnitte zunächst die besonderen gewichtsanalytischen Bestimmungsweisen der häufiger vorkommenden Elemente.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloide und weiter in die einzelnen Gruppen entspricht vollständig der Anordnung des ersten Theiles (der qualitativen chemischen Analyse). Jedoch habe ich hier die selteneren Elemente fortgelassen. Wer in die Lage kommt, eine quantitative Bestimmung der selteneren Elemente ausführen zu müssen, wird stets schon weiter vorgeschritten sein, und unterrichtet sich im einzelnen Falle dann besser in den betreffenden Originalarbeiten über den einzuschlagenden Weg.

Bei der Besprechung der einzelnen Gruppen habe ich ein Hauptgewicht darauf gelegt, neben den Einzelheiten der besonderen Bestimmungsweisen das allgemeine Verhalten der einzelnen Gruppen hervorzuheben, und die Verschiedenheiten der einzelnen Glieder dieser Gruppen einander gegenüberzustellen. Daher geht bei jeder Gruppe eine Uebersicht über das allgemeine Verhalten der betreffenden Gruppe voraus. Dann folgen die besonderen Bestimmungsweisen der einzelnen Glieder der Gruppe, und schliesslich die zur Trennung der betreffenden

Gruppe von allen vorher besprochenen Gruppen und von einander dienenden Methoden. Den besonderen Bestimmungsweisen sind einfache Uebungsbeispiele vorausgeschickt. Bei der Auswahl dieser Beispiele habe ich neben einzelnen leicht rein zu erhaltenden Salzen natürlich vorkommende Mineralien bevorzugt. Denn mit Recht wird bei der praktischen Ausführung quantitativer chemischer Analysen auf die Mineralanalyse ein Hauptgewicht gelegt. Wird doch dadurch der Schüler sogleich auf eine praktische Anwendung der quantitativen Bestimmungen hingewiesen und zugleich dazu angeleitet, sein Augenmerk auf die in den meisten Fällen auch die scheinbar einheitlichen Mineralien in kleiner Menge begleitenden Verunreinigungen zu lenken. Um dem Anfänger die Berücksichtigung dieser in kleinerer Menge sich findenden Bestandtheile der Mineralien zu erleichtern, sind bei diesen die häufigsten Verunreinigungen kurz angegeben. Im Uebrigen habe ich mich bei den einzelnen Beispielen darauf beschränkt, wo dies nöthig erschien, die Art der Auflösung oder Aufschliessung kurz anzugeben, und mit wenigen Worten nur auf den Gang der Analyse hinzuweisen, damit der Schüler zu eigenem Nachdenken über die Ausführung der Analyse veranlasst wird.

Die wichtigsten allgemein anwendbaren maassanalytischen Bestimmungen habe ich am Schlusse des Werkes in einem besonderen Abschnitte vereinigt, um nicht durch Einfügung der einzelnen Bestimmungsweisen bei den verschiedenen Elementen den bestehenden inneren Zusammenhang dieser Bestimmungsweisen zu zerreißen.

Von den in neuester Zeit immer mehr zur Bedeutung gelangenden elektrolytischen Bestimmungsweisen habe ich mich begnügt, nur ein Beispiel, die Bestimmung des Kupfers, aufzuführen. Es schien mir über den Rahmen dieses Lehrbuches hinauszugehen, wenn ich die elektrolytischen Bestimmungsweisen einer grösseren Anzahl von Elementen mit allen dann nothwendigen Einzelheiten gebracht hätte. Es sei daher bezüglich dieser Bestimmungsweisen auf A. Classen's „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ (Berlin 1886) sowie auf einen neuerdings in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ (1892, pag. 3—7 und 197—200) erschienenen Aufsatz von Rüdorff über „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ verwiesen.

Ebenso habe ich auch von einer Besprechung der gasanalytischen Bestimmungsweisen, als nicht im Plane dieses Buches liegend, Abstand genommen.

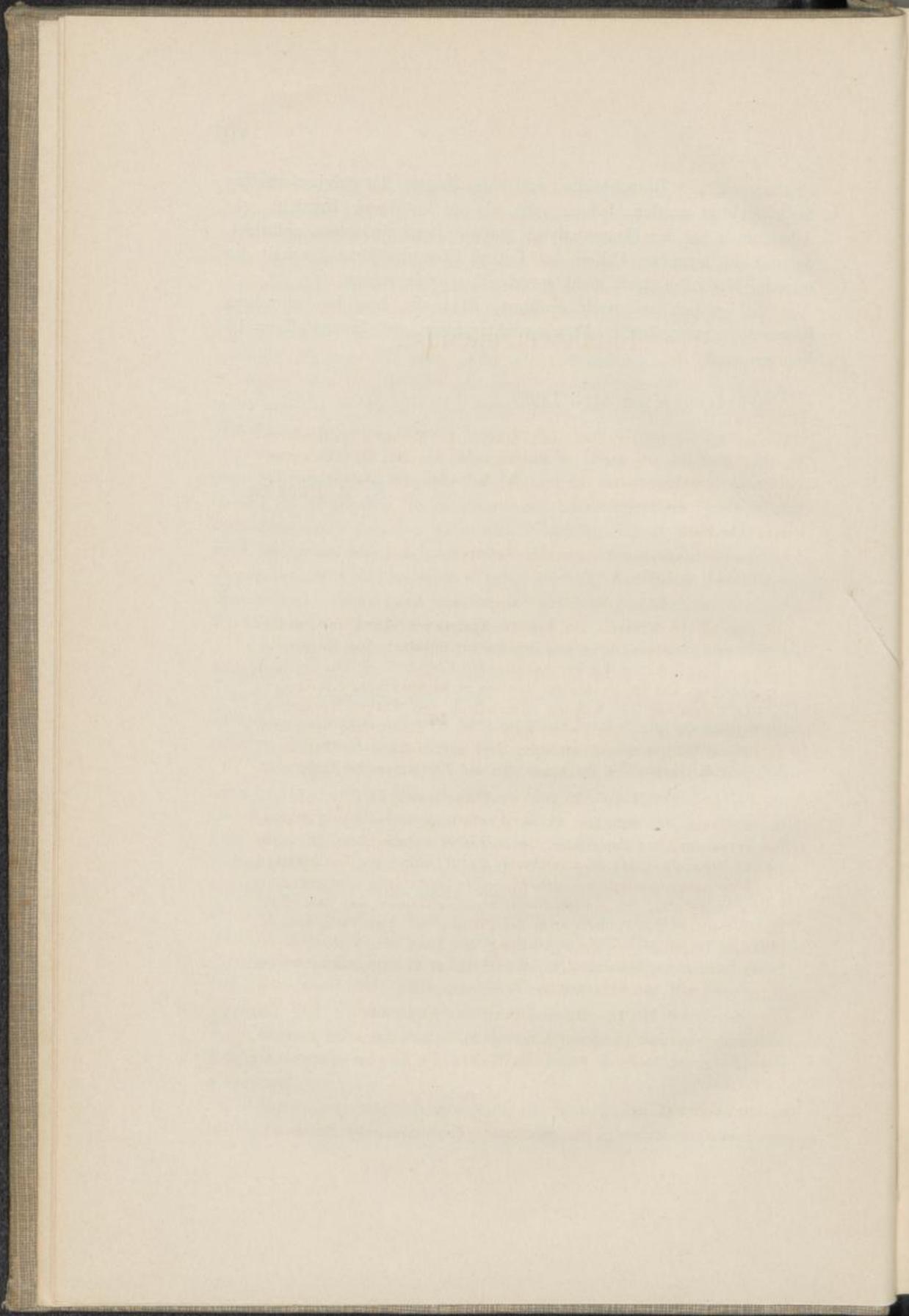
Soweit dies möglich war, sind die in neuester Zeit bekannt gewordenen neuen Bestimmungsweisen einzelner Elemente nach zuvoriger

Prüfung auf ihre Brauchbarkeit und unter Angabe der Originalarbeiten berücksichtigt worden. Jedoch habe ich mir in dieser Hinsicht, vor Allem auch bei der Maassanalyse, gewisse Beschränkungen auferlegt, da mir in manchen Fällen das Urtheil über die Brauchbarkeit der neueren Methoden noch nicht spruchreif zu sein schien.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die bei den einzelnen Elementen angegebenen Atomgewichtszahlen auf Sauerstoff = 16 bezogen sind.

Göttingen, im April 1892.

K. v. Buchka.



Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Aufgabe der quantitativen chemischen Analyse. Die Methoden der Gewichtsanalyse. Fällungsanalysen. 1. — Bestimmungen aus dem Gewichtsverlust. Mittelbare Bestimmungen. 2. — Die Methoden der Gasanalyse. Die Methoden der Maassanalyse. 4.	
Erster Abschnitt	6
Allgemeine Bemerkungen über die Vorbereitung und Ausführung der quantitativen Analysen 6	
I. Die Vorbereitungen zur Analyse 6	
Die Auswahl der Substanz zur Analyse. Analyse von Mineralien. Das Zerkleinern der Substanz. 6. — Das Pulvern der Substanz. Das Beuteln der Substanz. Das Trocknen der zu analysirenden Körper. 7. — Das Abwägen der Substanz. Die Menge der zur Analyse zu verwendenden Substanz. 8. — Die Ausführung der Wägung. Behandlung der Waage. Bestimmung des Nullpunktes. 9. — Wägung der Körper. 10. — Ermittlung der ganzen und Zehntel-Milligramme. Bestimmung der Empfindlichkeit der Waage. 11. — Die Aufzeichnung der Wägungen und des Ergebnisses der Analyse. 12.	
II. Die Ausführung der Analyse 13	
Die Auflösung der Substanz. 13. — Die Fällung. 14. — Die Filtration. Die Verwendung der Papierfilter. Das Soxhlet'sche Asbestfilter. 15. — Die weitere Behandlung des Niederschlages. Das Trocknen der Niederschläge. Die Verwendung gewogener Filter. 17. — Die Verwendung nicht gewogener Filter. Veränderung der Niederschläge beim Verbrennen der Papierfilter. Das Verbrennen der Papierfilter in der Platinspirale. Das Verbrennen der Filter im Tiegel. 18. — Die Behandlung der durch das Verbrennen des Filters veränderten Niederschläge. 19. — Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder von Kohlensäure. 20.	
III. Die Berechnung der Analysen. 20	
Verwendung genauer Atomgewichtszahlen. 20. — Genauigkeit der Analysen. Berechnung der Analysen. 21. — Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen. 22.	
Zweiter Abschnitt	25
Die besonderen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Elemente . 25	

	Seite
A. Die Gewichtsanalyse	25
I. Die Metalle	25
Vorbemerkungen. Die Trennung der Gruppen von einander. 25.	
Erste Gruppe	25
Die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium- verbindungen)	25
A. Allgemeines Verhalten der Alkalimetalle	25
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Alkalimetalle	26
1. Kalium	26
Die Bestimmungsweisen des Kaliums. Die Bestimmung als Kaliumplatin- chlorid. 26. — Bestimmung als Kaliumchlorid. 27. — Bestimmung als Kaliumsulfat. 28.	
2. Natrium	29
Die Bestimmungsweisen des Natriums. 29.	
3. Lithium	30
Die Bestimmungsweisen des Lithiums. 30.	
4. Die Ammoniumverbindungen	31
Die Bestimmungsweisen der Ammoniumverbindungen. Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid. Bestimmung durch Abscheidung des freien Ammoniaks. 31.	
C. Die Trennung der Alkalimetalle von allen anderen Gruppen und von einander	33
I. Die Trennung der Alkalimetalle von allen anderen Gruppen	33
II. Die Trennung der Alkalimetalle und der Ammoniumverbindungen von einander	34
Trennung der Alkalimetalle von den Ammoniumverbindungen und von einander. 34. — Entfernung der Ammoniumsalsze. Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium. 35. — Trennung des Kaliums und Natriums von einander. Unmittelbare Trennung durch Platinchlorid. 36. — Be- stimmung des Natriums aus der Differenz. 38. — Mittelbare Bestimmung des Kaliums und Natriums. Trennung des Ammoniaks von den Alkali- metallen 39.	
Zweite Gruppe	39
Die Erdalkalimetalle (Barium, Strontium, Calcium und Magnesium)	39
A. Allgemeines Verhalten der Erdalkalimetalle	39
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Erdalkalimetalle	40
1. Barium	40
Analyse des Bariumchlorides. Analyse des Witherits. Analyse des Schwer- spaths. 40. — Die Bestimmungsweisen des Bariums. Die Bestimmung als Bariumsulfat. 41. — Die Bestimmung als Bariumchromat. 43.	
2. Strontium	43
Analyse des Strontianits, Analyse des Coelestins. Die Bestimmung des Strontiums als Strontiumsulfat. 43.	
3. Calcium	44
Analyse des Kalkspaths. Analyse des Gypses. Die Bestimmung des Cal- ciums als Oxalat. 44.	

	Seite
4. Magnesium	44
Analyse des Magnesits. 44. — Die Bestimmungsweisen des Magnesiums.	
Die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat. 45.	
C. Die Trennung der Erdalkalimetalle von allen anderen Gruppen	
und von einander	46
1. Die Trennung der Erdalkalimetalle von allen anderen Gruppen	46
Die Trennung der Erdalkalimetalle von den Alkalien. Trennung des	
Bariums von den Alkalien. Trennung des Strontiums von den Alka-	
lien. 46. — Trennung des Calciums von den Alkalien. Analyse des	
Carnallits. Trennungsweisen des Magnesiums von den Alkalien. Tren-	
nung des Magnesiums von den Alkalien mittelst Barytwasser. 47. —	
Trennung des Magnesiums von den Alkalien mittelst Quecksilberoxyd. 48.	
2. Die Trennung der Erdalkalimetalle von einander	49
Trennungsweisen des Bariums von Strontium. Qualitative Trennung durch	
theilweise Umwandlung der Sulfate in Carbonate. 49. — Qualitative Tren-	
nung mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure. Quantitative Trennung mittelst	
Ammoniumbichromat. Bereitung der Lösung des Ammoniumbichroma-	
tes. 50. — Die Abscheidung des Bariums durch Ammoniumbichromat.	
Die Bestimmung des Strontiums im Filtrat. 51. — Trennung des Stron-	
tiums und Calciums mittelst der Nitrate. 52. — Trennung des Stron-	
tiums vom Magnesium als Sulfat. Analyse des Dolomits. Trennung des	
Calciums und Magnesiums mittelst Ammoniumoxalat. 53.	
Dritte Gruppe	53
Die Erdmetalle (Aluminium, Chrom und Titan)	53
A. Allgemeines Verhalten der Erdmetalle	53
Verhalten der Erdmetalle gegen die Gruppenreagentien. 53. — Ver-	
halten der Erdmetalle gegen fixe Alkalien. Verhalten der wasserfreien	
Oxyde. 54. — Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure. Reduction	
der Chromsäure zu Chromoxyd Verhalten der Titansäure. 55.	
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Erdmetalle	55
1. Aluminium	55
Analyse des Alauns. 55. — Die Bestimmungsweisen des Aluminiums.	
Die Bestimmung des Aluminiums als Hydroxyd. Vorsichtsmaassregeln	
bei der Fällung mit Ammoniak. 56. — Reinigung des gefällten Aluminium-	
hydroxydes. 57. — Die Fällung des Aluminiums durch Schwefelammo-	
nium. Die Fällung des Aluminiums durch Alkalicarbonate und durch	
Bariumcarbonat. 58. — Die Fällung des Aluminiums als basisch essig-	
saurer Salz. Die Ueberführung des Aluminiums in Alkali-aluminat. 59.	
2. Chrom	59
Analyse des Chromeisensteins. 59. — Analyse des Kaliumbichromates. 60.	
— Die Bestimmungsweisen des Chroms. Die Bestimmung des Chroms	
als Hydroxyd. Die Fällung des Chroms durch Ammoniak. 61. — Die	
Fällung des Chroms durch Schwefelammonium. Die Fällung des Chroms	
durch Alkalicarbonate und durch Bariumcarbonat. Die Ueberführung	
des Chroms in Natriumchromat. 62.	

	Seite
3. Titan	63
Analyse des Titaneisens. Die Fällung der Titansäure durch Ammoniak und durch Schwefelammonium. Die Fällung der Titansäure durch Kochen der schwefelsauren Lösung. 63.	
C. Die Trennung der Erdmetalle von allen anderen Gruppen und von einander	64
1. Die Trennung der Erdmetalle von allen anderen Gruppen	64
Die Trennung der Erdmetalle von der Arsen- und Kupfergruppe. Die Trennung der Erdmetalle von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien. 64.	
2. Die Trennung der Erdmetalle von einander	65
Vierte Gruppe	66
Die Metalle der Eisengruppe (Eisen, Cobalt, Nickel, Uran, Mangan und Zink)	66
A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Eisengruppe	66
Verhalten der Metalle der Eisengruppe gegen die Gruppenreagentien. Verhalten gegen Ammoniak. Die Eigenschaften des Eisens. Verhalten der Eisenoxysalze. 66. — Verhalten des Cobalts. 67. — Verhalten des Nickels. Verhalten des Mangans. Verhalten des Zinks. 68.	
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Eisengruppe	68
1. Eisen	68
Analyse des Ferroammoniumsulfates. Analyse des Spatheisensteins. Die Bestimmungsweisen des Eisens. Die Bestimmung des Eisens als Oxyd. 69. — Die Fällung durch Ammoniak. 70. — Die Fällung durch Bariumcarbonat. Die Fällung durch Schwefelammonium. Die Fällung durch Natriumacetat. 71. — Die volumetrische Bestimmung des Eisens. 72.	
2. Cobalt	72
Analyse des Speiscobalts. Die Bestimmungsweisen des Cobalts. 72. — Die Fällung des Cobalts als Cobalthydroxydul und Bestimmung als metallisches Cobalt. 73. — Die Fällung durch Schwefelammonium. Die Fällung durch Kaliumnitrit. 74. — Die Fällung des Cobalts als Cobaltinitroso- β -Naphtol. 75. — Oxydation des Cobaltkaliumcyanürs. 76.	
3. Nickel	76
Analyse des Arsennickels. Die Bestimmungsweisen des Nickels. Die Fällung durch Natronlauge. 76. — Die Fällung durch Schwefelammonium. 77. — Die Fällung durch Bromwasser aus der Lösung des Kaliumdoppelcyanides. 78.	
4. Uran	78
Analyse des Uranpecherzes. Die Bestimmungsweisen des Urans. Die Fällung durch Ammoniak. 79. — Die Fällung durch Schwefelammonium. Das Verhalten der Uranylalze gegen Ammoniumcarbonat. 80.	
5. Mangan	80
Analyse des Braunsteins. 80. — Analyse des Kaliumpermanganates. Die Bestimmungsweisen des Mangans. Die Fällung durch Sodälösung. 81. — Die Fällung als Mangansuperoxyd. Die Fällung durch Bromwasser. 82.	

— Die Fällung durch Wasserstoffsperoxyd. Die Fällung durch Schwefelammonium. 83. — Die Bestimmung als Mangansulfat. 84.	
6. Zink	84
Analyse der Zinkblende. Analyse des Galmeis. 84. — Analyse des Kieselzinkerzes. Die Bestimmungsweisen des Zinks. Die Fällung durch Sodalösung. 85. — Die Fällung als Zinksulfid. Die Fällung durch Schwefelammonium. 86. — Die Fällung durch Schwefelkalium. 87. — Die Fällung durch Schwefelwasserstoff. 88.	
C. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von allen anderen Gruppen und von einander	89
1. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von allen anderen Gruppen. 89	
Die Trennung der Eisengruppe von der Arsen- und Kupfergruppe. Die Trennung der Eisengruppe von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien. Die Trennung der Eisengruppe von den Erdalkaliphosphaten. 89. — Die Trennung der Eisengruppe von den Erdalkalioxalaten. Die Trennung der Eisengruppe von den Erdmetallen. Die Trennung des Eisens vom Aluminium. Die Trennung des Eisens vom Chrom. Die Trennung des Eisens vom Titan 90.	
2. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von einander	90
Die Trennung der Eisenoxydul- und Oxydsalze. 90. — Mittelbare Bestimmung der Eisenoxydul- und Oxydsalze. Die Trennung des Eisens von allen anderen Metallen der Gruppe. 91. — Die Trennung des Eisens vom Uran. Die Abscheidung des Cobalts als Cobaltkaliumnitrit. Die Abscheidung des Cobalts durch Nitroso- β -Naphtol. Die Abscheidung des Nickels als Hydroxyd. 92. — Die Trennung des Cobalts und Urans. Die Trennung des Nickels und Urans. Die Trennung des Nickels und Mangans. Die Trennung des Nickels und Zinks. 93. — Die Trennung des Urans vom Mangan und Zink. Die Trennung des Zinks vom Mangan durch Fällung als Zinksulfid. 94.	
Fünfte Gruppe	95
Die Metalle der Kupfergruppe (Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer und Cadmium)	95
A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Kupfergruppe	95
Verhalten der Metalle der Kupfergruppe gegen die Gruppenreagentien. 95. — Eigenschaften und weitere Behandlung der Sulfide der Kupfergruppe. Verhalten der Gruppe gegen Chlorwasserstoffsäure. Verhalten der Gruppe gegen Schwefelsäure. 96. — Unlösliche Oxydulverbindungen des Quecksilbers und Kupfers. 97.	
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Kupfergruppe	97
1. Quecksilber	97
Analyse des Quecksilberchlorides. Analyse des Zinnobers. 97. — Die Bestimmungsweisen der Quecksilberoxydulsalze. Die Bestimmungsweisen der Quecksilberoxydsalze. Die Fällung als Quecksilberchlorür durch phosphorige Säure. 98. — Die Fällung als Quecksilbersulfid. 99.	

	Seite
2. Blei	100
Analyse des Bleiglanzes. 100. — Die Bestimmungsweisen des Bleis. Die Fällung durch Schwefelsäure. 101. — Die Fällung durch Schwefelwasserstoff. 102.	
3. Silber	102
Analyse einer Silbermünze. 102. — Die Bestimmungsweisen des Silbers. Die Fällung durch Chlorwasserstoffsäure. 103.	
4. Wismuth	104
Analyse des Wismuthnitrates. Analyse des Rose'schen Metalles. Analyse des Wood'schen Metalles. Die Bestimmungsweisen des Wismuths. 104. — Die Fällung durch Ammoniumcarbonat. Die Ueberführung in basischsalpetersaures Wismuth. 105. — Die Fällung durch Schwefelwasserstoff. 106.	
5. Kupfer	106
Analyse einer Nickelmünze. Analyse des Neusilbers. Analyse des Kupferkieses. 106. — Die Bestimmungsweisen des Kupfers. Die Fällung des Kupfers durch Alkalihydroxyde. 107. — Die Fällung durch Schwefelwasserstoff. Die Fällung durch Rhodankalium und schweflige Säure. 109. — Die Fällung durch den galvanischen Strom. 112.	
6. Cadmium	113
Analyse des Greenockits. Die Bestimmungsweisen des Cadmiums. Die Fällung durch Natriumcarbonat. 113. — Die Fällung als Cadmiumsulfid. 114.	
C. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von allen anderen Gruppen und von einander	
	114
1. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von allen anderen Gruppen	114
Die Fällung der Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff. 114. — Die Trennung einzelner Metalle der Kupfergruppe von den folgenden Gruppen durch besondere Reagentien. Die Fällung des Silbers als Chlorsilber. Die Fällung des Bleis als Bleisulfat. Die Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür. 115. — Die Trennung von der Arsengruppe. 116.	
2. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von einander	116
Die Abscheidung der Quecksilberoxydsalze durch Salzsäure. 116. — Die Trennung des Quecksilbers vom Silber und Blei. Die Trennung des Quecksilbers vom Silber, Blei, Wismuth und Kupfer. 117. — Die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium. 118. Die Trennung des Bleis von den anderen Metallen der Gruppe. 119. — Die Trennung des Silbers von den anderen Metallen der Gruppe. Die Trennungen des Wismuths von den anderen Metallen der Gruppe. Die Abscheidung des Wismuths durch Ammoniak. Die Abscheidung des Wismuths durch Ammoniumcarbonat. 120. — Die Trennung des Wismuths von den anderen Metallen der Gruppe durch Ueberführung in basisches Nitrat. 121. — Die Trennung des Wismuths vom Kupfer und Cadmium als basisches Chlorid. Die Trennung von Kupfer und Cadmium. 122.	

Sechste Gruppe	123
Die Metalle der Arsengruppe (Zinn, Antimon, Arsen, Gold und Platin)	123
A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Arsengruppe	123
Verhalten der Metalle der Arsengruppe gegen die Gruppenreagentien. Verhalten der Sulfide der Arsengruppe beim Erhitzen an der Luft. Die Eigenschaften der höchsten Oxydationsstufen dieser Elemente. 123. — Die Unlöslichkeit des pyroantimonsauren Natriums. Die Unlöslichkeit des arsensauren Ammoniummagnesiums. Volumetrische Bestimmung des Zinns. Reducirbarkeit der Arsensäure. Eigenschaften des Goldes und Platins. 124.	
B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Arsengruppe	124
1. Zinn	124
Analyse des Zinnsteins. 124. — Die Aufschliessung des Zinnsteins durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Analyse des Schnellloths. Analyse des Rose'schen Metalls. Analyse des Wood'schen Metalls. Analyse von Bronze und von deutschen Reichskupfermünzen. 125. — Die Bestim- mungsweisen des Zinns. Die Bestimmung des Zinns als Zinnsäureanhydrid. Die Oxydation des Zinns zu Zinnsäure durch Salpetersäure. 126. — Die Fällung der Zinnsäure durch Alkalisalze. 127. — Die Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff. Die Ueberführung des Zinns in sulfo- zinnsaure Alkalien. 128.	
2. Antimon	129
Analyse des Grauspiessglanzes. Analyse des Bournonits. Analyse des Rothgültigerzes. 129. — Analyse des Letternmetalls durch Aufschlies- sung mittelst Salpetersäure. Aufschliessung des Letternmetalls durch Schmelzen mit Alkalisulfiden. Aufschliessung des Letternmetalls im Chlorstrom. Die Bestimmungsweisen des Antimons. 130. — Die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff. Die Wägung des Antimon- sulfides auf einem bei 100° getrockneten Filter. 131. — Das Erhitzen des Antimonsulfides im Kohlensäurestrom und Wägen im Porzellan- schiffchen. 132. — Die Ueberführung der Antimonverbindungen in Natriumpyroantimoniat. 133.	
3. Arsen	134
Auflösung der arsenigen Säure. Analyse des Speiscobalts. Die Bestim- mungsweisen des Arsens. 134. Die Fällung des Arsens durch Schwefel- wasserstoff. 135. — Die Fällung der Arsensäure durch Magnesia- mischung. 136. — Die Bestimmung des Arsens als Arsenrichlorid. Die Ueberführung der Arsenverbindungen in Arsenrichlorid	137
4. Gold	141
Analyse der Goldmünzen. Die Bestimmungsweisen des Goldes. 141. — Die Ueberführung der Goldverbindungen in metallisches Gold durch Glühen. Die Fällung des Goldes durch Schwefelwasserstoff. 142. — Die Reduction durch Oxalsäure. Die Reduction durch Eisenvitriol. 143.	

	Seite
5. Platin	143
Die Bestimmungsweisen des Platins. Die Ueberführung der Platinverbindungen in metallisches Platin durch Glühen. 144. — Die Fällung des Platins durch Schwefelwasserstoff. Die Fällung durch Ammoniumchlorid. 145. — Die Fällung durch Kaliumchlorid. 146.	
C. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von allen anderen Gruppen und von einander	146
1. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von allen anderen Gruppen	146
Die Trennung der Arsengruppe von den anderen Gruppen. Die Trennung von der Kupfergruppe. 146. — Das Verfahren bei Gegenwart von Quecksilber. Die Trennung von der Eisengruppe. 147. — Die Trennung des Zinns von den anderen Gruppen durch Oxydation zu Zinnsäure. Die Trennung des Zinns durch Fällung mittelst Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat. Die Trennung des Zinns durch Erhitzen der Sulfide im Chlorstrom. 148. — Die Trennung des Antimons durch Erhitzen seines Sulfides im Chlorstrom. Die Trennung des Arsens von den anderen Gruppen durch Destillation als Arsenchlorid. Die Trennung des Goldes vom Silber und Blei durch Behandeln mit Salpetersäure 149. — Die Trennung des Goldes vom Silber mittelst Königswasser. Die Trennung des Goldes durch Reduction mittelst Oxalsäure oder Ferrosulfat. 150. — Die Trennung des Platins durch Ammonium- oder Kaliumchlorid. 151.	
2. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von einander	151
Die Bestimmung der Zinnoxid- und Zinnoxidverbindungen neben einander. 151. — Die Trennung des Zinns und Antimons von einander. Die Trennung des Zinns vom Arsen. Die Trennung des Zinns vom Gold und Platin. Die Bestimmung der antimonigen Säure und Antimonsäure neben einander. 152. — Die Trennung des Arsens vom Antimon durch Destillation. Die Trennung des Arsens vom Antimon durch Fällung als Arsensäure. Die Abscheidung des Antimons als Natriumpyroantimoniat. 153. — Die Trennung des Antimons vom Gold und Platin. Die Bestimmung der arsenigen Säure und Arsensäure neben einander. 154. — Die Trennung des Arsens vom Gold und Platin. Die Trennung des Goldes und Platins von einander. 155.	
II. Die Metalloide	155
Vorbemerkungen. Die quantitative Trennung der Metalloide von einander und von den Metallen	155
Die Trennung der Metalloide von einander. 155. — Die Trennung der Metalloide von den Metallen. 156.	
Erste Gruppe (Der Wasserstoff)	156
Wasserstoff	156
Die Bestimmungsweisen des Wasserstoffs. 156. — Die Bestimmung des Wasserstoffs in Säuren durch Fällung von Salzen. 157. — Die Bestimmung des Wasserstoffs in Säuren durch Titrieren. 158. — Die Bestimmung des Wasserstoffs in kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Die Bestimmung des Wasserstoffs als Wasser in anderen Verbindungen. 159.	

— Die Bestimmungsweisen des Krystallwassers. Die Wasserbestimmung aus dem Verluste. Verwittern der Salze. 160. — Das Entweichen des Krystallwassers bei verschiedenen hohen Temperaturen. 161. — Verhalten des Phosphorsalzes beim Erhitzen. Verhalten des Malachits beim Erhitzen. 162. — Verhalten des Magnesiumchlorides beim Erhitzen. Verhalten der fluorhaltigen Silicate beim Erhitzen. Bestimmung des Krystallwassers durch Erhitzen im Schiffchen. 163. — Die Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes. 165.	
	Zweite Gruppe 165
	Die Halogene (Chlor, Brom, Jod, Fluor) 165
	A. Die allgemeinen Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe . . . 165
	Die Bestimmungsweisen der Halogene. 165.
	B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Halogene 166
1. Chlor	166
Die Bestimmung des freien Chlors. Analyse des Quecksilberchlorürs. Analyse des Quecksilberchlorides. Die Bestimmungsweise der Chlorwasserstoffsäure und der Chloride. 166. — Analyse der unterchlorigen Säure. Bestimmungsweise der Chlorate. 167.	
2. Brom	168
Die Bestimmungsweisen des Broms. 168.	
3. Jod	168
Die Bestimmungsweisen des Jods. 168.	
4. Fluor	169
Analyse des Kryoliths. Die Bestimmungsweisen des Fluors. 169. — Die Bestimmung der Flusssäure als Calciumfluorid. Die Analyse der löslichen Fluoride. 170. — Die mittelbare Bestimmung des Fluors. 171.	
	C. Die Trennung der Halogene von den Metallen und von einander 171
1. Die Trennung der Halogene von den Metallen	171
Die Trennung des Chlors von den Metallen in löslichen Metallchloriden. 171. — Analyse des Quecksilberchlorides. Analyse des Zinnchlorides. 172. — Zerlegung unlöslicher Chloride durch Aetznatron. Zerlegung des Bleichlorides durch Mononatriumcarbonat. Zerlegung unlöslicher Chloride durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten. Analyse der Bromide. Analyse der in Wasser löslichen Jodide. 173. — Analyse der unlöslichen Jodide. Analyse der Fluoride. 174.	
2. Die Trennung der Halogene von einander	175
Die Trennungen des Chlors vom Brom und Jod. Mittelbare Bestimmung. 175. — Die Fällung des Jods als Palladiumjodür. 177. — Die Fällung des Fluors als Fluorcalcium. Trennung der Chlorwasserstoffsäure und Chlorsäure. 178.	
	Dritte Gruppe 178
	Die Gruppe des Sauerstoffs (Sauerstoff und Schwefel) . . 178
1. Sauerstoff	178
Bestimmung des reinen Sauerstoffs. 178. — Bestimmung des Sauerstoffs in Säureanhydriden, Säuren und Metalloxyden. 179. — Bestimmung des	

	Seite
Sauerstoffs in reducirbaren Metalloxyden. Bestimmung des Sauerstoffs in den Superoxyden. 180.	
2. Schwefel	181
Bestimmung des Schwefels in schwefelhaltigen Verbindungen. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. Bestimmung der Metallsulfide. 181.	
A. Die Reactionen, die zur Zerlegung der Metallsulfide dienen	181
Zerlegung der Metallsulfide durch Salzsäure. 181. — Zerlegung der Metallsulfide durch Salpetersäure. Zerlegung der Metallsulfide durch Schmelzen mit Soda und Salpeter. Zerlegung der Metallsulfide durch Halogene und durch Sauerstoff. 182. — Zerlegung durch Salzsäure und Kaliumchlorat. Zerlegung durch Königswasser. Zerlegung durch Brom-Königswasser. Zerlegung durch freies Chlor. 183. — Zerlegung durch freies Brom. Zerlegung durch Sauerstoff. 184.	
B. Die Ausführung der Versuche	184
Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Chlorwasserstoffsäure. 184. — Analyse des Bleiganz. Die Aufschliessung der Sulfide durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat. 185. — Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat. Analyse des Zinnobers. 186. — Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Königswasser. Analyse des Kupferkies, des Pyrits und der Zinkblende. 187. — Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Chlor. Analyse des Graupiesglanz, des Rothgültigerzes, Bournonits und Fählerzes. 188. — Die Verarbeitung der flüchtigen Chloride. Die Verarbeitung der nicht flüchtigen Chloride. Die Aufschliessung im Bromstrom. 190. — Die Aufschliessung durch Erhitzen im Sauerstoffstrom. 192.	
Die Bestimmung der schwefligen Säure	193
Die Bestimmung der Schwefelsäure. 193. — Die Analyse der Sulfate. Die Trennung der Schwefelsäure von den Halogenwasserstoffsäuren. Die Analyse der unterschwefligen Säure. 194.	
Vierte Gruppe	195
Die Gruppe des Stickstoffs	195
1. Stickstoff	195
Die Analyse der salpetrigen Säure. 195. — Die Analyse der Nitrate. 195.	
2. Phosphor	198
Analyse des Apatits. Die Bestimmungsweisen der Phosphorsäure. 198. — Die Fällung durch Magnesiamischung. Die Fällung durch Ammoniummolybdat. 199. — Die Trennung der Phosphorsäure von andern Säuren. 201.	
Fünfte Gruppe	201
Die Gruppe des Bors	201
Bor	201
Die Bestimmungsweisen der Borsäure 201. — Die Ueberführung in Borfluorkalium. 202. — Die Analyse borsaurer Salze. Mittelbare Bestimmung der Borsäure. 203.	

	Seite
Sechste Gruppe	204
Die Gruppe des Siliciums (Silicium und Kohlenstoff) . .	204
1. Silicium	204
Die Bestimmungsweisen der Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Bestimmung als Kieselfluorkalium. Mittelbare Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure. 204. — Bestimmung der Kieselsäure in den Silicaten.	
A. Die zur Aufschliessung dienenden Reactionen.	205
Vorbereitung der Silicate zur Analyse. Die Aufschliessung der Silicate. Aufschliessung durch Salzsäure bei 100°. Aufschliessung durch Salzsäure unter Druck. 205. — Aufschliessung durch Flusssäure. Aufschliessung durch Alkalicarbonate. 206.	
B. Die Ausführung der Versuche	207
Analyse des Natroliths, Wollastonits, Scolecits, Stilbits, Olivins und Kieselzinkerzes. Aufschliessung durch Salzsäure bei 100°. 207. — Aufschliessung durch Salzsäure unter Druck. 208. — Aufschliessung der Silicate durch Flusssäure. Analyse des Kalifeldspaths, Augits, Granats und des Glases. 209. — Zerlegung der Silicate durch Schmelzen mit Natrium- und Kaliumcarbonat. 210. — Die Trennung der Metalle von einander. 212. — Analyse fluorhaltiger Silicate. Analyse des Apophyllits. Bestimmung der Metalle in fluorhaltigen Silicaten. Bestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Silicaten 213. — Analyse des Datoliths, Zerlegung borhaltiger Silicate. Bestimmung des Aluminiums in borhaltigen Silicaten. 214. — Bestimmung der Borsäure in borhaltigen Silicaten. Bestimmung der Titansäure in den Silicaten. Analyse der Frischschlacke. Zerlegung titanhaltiger Silicate. Abscheidung der Titansäure. 215. — Trennung der Titansäure vom Aluminium und Eisen. Zerlegung phosphorsäurehaltiger Silicate. Ausfällung der Phosphorsäure. Bestimmung der Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze in den Silicaten. Bestimmung der Gesamtmenge des Eisens. Bestimmung des Eisenoxyduls im Silicate. Zerlegung durch Schwefelsäure. 216. — Zerlegung durch Flusssäure unter Ausschluss von Luft. 217.	
2. Kohlenstoff	217
Bestimmungsweise des Kohlenstoffs. 217. — Bestimmung freier Kohlensäure. Zerlegung der Carbonate durch Glühen. Verhalten der Alkalicarbonate. 218. — Verhalten des Calciumcarbonates. Verhalten des Mangancarbonates. Verhalten des Malachits. Mittelbare Bestimmung der Kohlensäure. 219. — Unmittelbare Bestimmung der Kohlensäure. Zerlegung der Carbonate beim Schmelzen mit Boraxglas. Verhinderung der Oxydation der Carbonate beim Glühen. 220. — Zersetzung der Carbonate durch Salzsäure 221. — Unmittelbare Bestimmung der Kohlensäure. 224.	
Fällung der Oxalsäure durch Calciumchlorid. Bestimmung der Essigsäure und der Acetate. 224. — Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure. 225.	

	Seite
B. Die Maassanalyse	225
Unterschied der Gewichts- und Maassanalyse. Methode der Gewichtsanalyse auf nassem Wege. 225. — Methoden der Maassanalyse. Indicatoren. 226. — Tüpfelprobe. 227.	
Das Messen der Flüssigkeiten	227
Messgefäße auf Einguss (Literkolben u. s. w.). 227. — Messgefäße auf Ausguss (Pipetten und Büretten). 228. — Gay-Lussac'sche Bürette. 229.	
Die Normallösungen	229
Concentration der Lösungen. 229. — Begriff der Normallösungen. 230. — Grundlagen der Normallösungen. Eigenschaften der als Urmaass dienenden Verbindungen. Verwendung der Oxalsäure als Urmaass. Beziehungen der Normallösungen unter einander. 231. — Systematische und empirische Maassflüssigkeiten. 232.	
Eintheilung der volumetrischen Bestimmungsweisen	232
1. Alkalimetrische und acidimetrische Bestimmungen	233
Volumetrische Bestimmung von Basen und Säuren. Bereitung der Normal-säuren und Normalalgen. 233. — Die Reinigung der Oxalsäure. Prüfung der Oxalsäure auf unorganische Verunreinigungen. Gehalt der $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäurelösung. 234. — Die Indicatoren. Verwendung von Lackmuslösung, von Phenolphthaleïn als Indicator. 235. — Cochenille-tinctur und Methylorange als Indicator. Die Bereitung der Normal-Kalilauge. Reinigung des Aetzkalis für Normallösungen. 236. — Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure oder $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure. 237. — Acidimetrische Bestimmungen. Volumetrische Bestimmung saurer Salze. 238. — Alkalimetrische Bestimmungen. Ammoniakbestimmungen. Analyse der Alkalicarbonate. 239.	
2. Oxydationsbestimmungen	241
Oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats. Volumetrische Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat. Titer der Kaliumpermanganatlösung. 241. — Einstellung der Kaliumpermanganatlösung durch metallisches Eisen. 242. — Einstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Eisenoxydulsalze und durch Oxalsäure. 243. — Analyse der Eisenoxydsalze. 244. — Titration des Eisens in salzsaurer Lösung. 245. — Volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure, des Wasserstoffs-superoxydes. 246. — Volumetrische Bestimmung der Manganoxydulsalze. 247.	
3. Jodometrische Bestimmungen	247
Bestimmung des freien Jods durch Natriumhyposulfit. Anwendungen der Jodometrie. 247. — Die Bereitung der Jodlösung. Reinigung des Jods. Die Bereitung der Lösung des unterschwefligsauren Natriums. 251. — Die Bereitung der Stärkelösung Allgemeines Verfahren bei jodometrischen Bestimmungen. 253. — Die Bestimmung von freiem Chlor oder Brom. 253. — Bestimmung des Eisens auf jodometrischem Wege. Die Bestimmung des Mangansuperoxydes durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure. 254. — Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Jodlösung. Volumetrische Bestimmung des Chlorkalks. 256. — Die Umsetzung des	

Seite	Seite
225	Schwefelwasserstoffs mit Jod. Die Umsetzung der schwefligen Säure mit Jod. 257. — Die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jod. Volumetrische Bestimmung des Chlorkalks durch arsenige Säure. 258. — Die Bestimmung der antimonigen Säure durch Jodlösung. 259. — Volumetrische Bestimmung des Zinns. Titration des Eisens durch Zinnchlorür. 260.
227	
229	4. Fällungsanalysen 261
	1 a) Die Bestimmung des Silbers durch Natriumchloridlösung 261
	Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung. Gehalt der Kochsalzlösung. Die Bereitung der Kaliumchromatlösung. Anwendungen dieser Bestimmungsweise. 262.
	1 b) Die Bestimmung des Silbers durch Rhodanammonium 262
232	Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung. Einstellung der Rhodanammoniumlösung. 263. — Eisenammoniakalaun als Indicator. Anwendung dieser Methode zur Silberbestimmung (Analyse einer Silbermünze). 264. — Die Bestimmung der Halogene in ihren Salzen. 265.
233	2. Die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure 265
	3. Die Bestimmung der Phosphorsäure 266
	Gehalt der Lösung des Alkaliphosphates. Gehalt der Uranylsalzlösung. 267. — Einstellung der Uranylsalzlösung auf die Lösung des Alkaliphosphates. 268. — Zusatz einer Lösung von Ammoniumacetat. Ferrocyanalkalium als Indicator. Titration der Phosphorsäure in löslichen Phosphaten. 269.
241	
247	

Abkürzungen.

- Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
Arch. Pharm. = Archiv für Pharmacie.
Ber. oder Ber. d. deutsch. chem. Ges. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung (Cöthen).
Jahresber. f. Ch. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Journ. prakt. Ch. = Journal für praktische Chemie.
Zeitschr. f. analyt. Chemie = Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von Fresenius.
-

Berichtigungen.

- Seite 63, Zeile 8 von oben, statt:
„2. Titan“, lies: „3. Titan“.
Seite 146, Zeile 3 von oben, statt:
„Die Fällung durch Platinchlorid“, lies: „Die Fällung durch Kaliumchlorid“.
-

Einleitung.

Die quantitative chemische Analyse hat die Aufgabe, die in einer chemischen Verbindung oder in einem mechanischen Gemische enthaltenen Grundstoffe möglichst vollständig von einander zu trennen, und ihrer Menge nach zu bestimmen.

Aufgabe
der quantitativen
chemischen
Analyse.

Die quantitative Analyse ergänzt also die qualitative chemische Analyse, welche letztere nur die Anwesenheit der einzelnen Elemente in einem zusammengesetzten Körper überhaupt festzustellen, und diese Elemente von einander zu trennen hat.

Die Ermittlung der in einem zusammengesetzten Körper enthaltenen Mengen einfacherer Bestandtheile kann durch Wägung oder Messung der letzteren selbst, oder einfacher Verbindungen derselben von bekannter Zusammensetzung geschehen — Gewichtsanalyse und Gasanalyse; oder durch Messung derjenigen Mengen einer Lösung von bekanntem Gehalte an einem Reagens, welche erforderlich sind, um in der zu untersuchenden Lösung eine bestimmte Umsetzung gerade zu Ende zu führen — Maassanalyse.

Die Aufgabe der Gewichtsanalyse und Gasanalyse, sowie der Maassanalyse ist also die gleiche; nur die Methoden dieser einzelnen Theile der quantitativen Analyse sind verschieden.

a) Die Methoden der Gewichtsanalyse.

Bei der Gewichtsanalyse werden die zu untersuchenden Körper zuerst in der Regel in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung wird sodann ein Reagens hinzugefügt, durch welches der zu bestimmende Bestandtheil in einer unlöslichen Form ausgeschieden, und so, wenn gleichzeitig auch andere Elemente in dem zu untersuchenden Körper vorhanden waren, von diesen getrennt wird. Diese Ausscheidung kann auch durch den galvanischen Strom erfolgen, z. B. bei der Bestimmung des Kupfers (s. d.).

Die Methoden der
Gewichtsanalyse.
Fällungsanalysen.

Der ausgeschiedene unlösliche Körper wird sodann entweder abfiltrirt, oder durch Abgiessen der über ihm stehenden Flüssigkeit

(Decantiren) von dieser getrennt, durch Auswaschen gereinigt, durch Erhitzen auf bestimmte, für die einzelnen Körper verschieden hohe Temperatur von aller Feuchtigkeit befreit und gewogen.

Bestimmungen aus dem Gewichtsverlust.

Eine Gewichtsanalyse kann ferner auch in der Weise ausgeführt werden, dass aus einer abgewogenen Menge des zu untersuchenden Körpers, entweder durch die Einwirkung von irgend einem chemischen Reagens, oder durch Erhitzen auf höhere Temperatur, der zu ermittelnde Bestandtheil ausgetrieben und durch den hierbei stattfindenden Gewichtsverlust des ursprünglichen Körpers bestimmt wird. So kann z. B. in den Carbonaten die Kohlensäure durch Zersetzung gewogener Mengen derselben mittelst Salzsäure, und Ermittelung des beim Entweichen der Kohlensäure stattfindenden Gewichtsverlustes bestimmt werden; und in gleicher Weise kann das Krystallwasser solcher krystallwasserhaltigen Verbindungen, welche, wie z. B. viele Silicate, beim Glühen keine anderweitige Veränderung erleiden, durch Erhitzen abgewogener Mengen bis zum gleichbleibenden Gewicht aus dem Gewichtsunterschied ermittelt werden.

Mittelbare Bestimmungen.

Endlich kann eine gewichtsanalytische Bestimmung mittelbar ausgeführt werden, und findet dies z. B. bei einer Bestimmung des Kaliums und Natriums Anwendung. Am einfachsten verfährt man dabei so, dass beide Metalle zunächst zusammen gewogen werden, und zwar als Chloride. Darauf bestimmt man das eine derselben, das Kalium, durch Ueberführung in das Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, und Wägung dieser Verbindung. Hieraus berechnet man, wie viel Kaliumchlorid in dem Gemenge beider Alkalisalze enthalten war, und erfährt so schliesslich auch die Menge des Natriumchlorides.

Man kann eine mittelbare Bestimmung zweier Elemente, z. B. des Kaliums und Natriums, aber auch so ausführen, dass man beide zunächst wie vorhin in Form gleicher Salze, z. B. der Chloride, wägt, diese dann in Wasser auflöst, und die Menge des in ihnen enthaltenen Chlors gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt. Hieraus berechnet sich dann auf folgende Weise die Menge jedes einzelnen Metalles:

Kaliumchlorid, $K Cl$, und Natriumchlorid, $Na Cl$, besitzen ein verschieden hohes Moleculargewicht:

K	+	Cl	=	$K Cl$, und:
39·14		35·45		74·59
Na	+	Cl	=	$Na Cl$
23·06		35·45		58·51.

Der Unterschied beider Moleculargewichte beträgt also:

$$74.59 - 58.51 = 16.08.$$

Hat man zunächst das Gesamtgewicht des Kaliumchlorides und des Natriumchlorides bestimmt, und darauf die Menge des Chlors ermittelt, die in diesem Gemisch enthalten war, so kann man berechnen, wie viel Kaliumchlorid der gefundenen Menge des Chlors entsprechen würde. Es würde sich so eine grössere Gewichtsmenge Kaliumchlorid ergeben, als das abgewogene Gemenge beider Salze überhaupt betrug. Würde man zufälliger Weise gerade ein Gemisch von je einem Molecül eines jeden Salzes in Grammen abgewogen haben, so würde dieser Gewichtsunterschied gleich dem Unterschied der Moleculargewichte beider Salze, d. h.:

$$74.59 - 58.51 = 16.08 \text{ g}$$

sein; allgemein aber wird dieser Unterschied um so grösser sein, je mehr Natriumchlorid zugegen ist. Bezeichnet man diesen Gewichtsunterschied mit a , und die Menge des Natriumchlorides in dem Gemisch mit x , so hat man folgenden Ansatz:

$$16.08 : 58.51 = a : x$$

(*K Cl—Na Cl*) (*Na Cl*).

Hieraus ergibt sich die Menge des Natriumchlorides in dem Gemisch, und daraus dann weiter die des Kaliumchlorides; und daraus folgen dann durch einfache Rechnung auch die Mengen der beiden Metalle selbst.

Beispiel: Es wurden abgewogen 0.3599 g eines Gemenges von Kaliumchlorid und Natriumchlorid. Die Bestimmung des Chlors ergab 0.1872 g Chlor. Daraus berechnet sich zunächst nach folgendem Ansatz die Menge des Kaliumchlorides, die dieser Chlormenge entspricht:

$$x : 0.1872 = K Cl : Cl$$

74.59 35.45

oder: $x = 0.3938 \text{ g } K Cl.$

Der Unterschied zwischen dieser Menge Kaliumchlorid und dem gewogenen Gemenge beider Salze ist:

$$a = 0.3938 - 0.3599 = 0.0339.$$

Es ergibt sich hieraus die Menge des Natriumchlorides x nach obigem Ansatz: $16.08 : 58.51 = 0.0339 : x$

$$(K Cl—Na Cl) (Na Cl) \quad a$$

oder: $x = 0.1233 \text{ g Natriumchlorid}$; mithin waren in dem Gemisch $0.3599 - 0.1233 = 0.2366 \text{ g Kaliumchlorid}$ enthalten.

b) Die Methoden der Gasanalyse.

Die Methoden der
Gasanalyse.

Bei der Gasanalyse werden die zu ermittelnden Bestandtheile in Gasform abgeschieden und ihrem Volumen nach bestimmt, sei es nun, dass die zu untersuchenden Körper selbst ursprünglich fest, flüssig oder bereits gasförmig waren. Die gasanalytischen Methoden besitzen besonders auch in praktischer Hinsicht eine sehr grosse Bedeutung. Sie sind jedoch in diesem Buche nicht besprochen worden, da die Ausführung von Gasanalysen zur Zeit wenigstens noch nicht in den elementaren Unterricht hineingehört, für welchen dieses Buch bestimmt ist.

Es sei daher nur auf die nachfolgenden Werke über Gasanalyse verwiesen:

Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.

Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Freiberg 1885.

Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1890.

c) Die Methoden der Maassanalyse.

Die Methoden der
Maassanalyse.

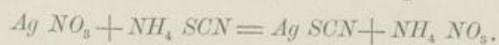
Bei der Maassanalyse geht man von Lösungen aus, deren Gehalt an einer bestimmten chemischen Verbindung bekannt ist, und der zur Vereinfachung der Berechnung in einem bestimmten Verhältniss zum Moleculargewichte der betreffenden Verbindung steht — Normallösungen (s. u.).

Von diesen Lösungen lässt man so lange zu der zu untersuchenden Lösung hinzuströmen, bis eine bestimmte Umsetzung genau beendet ist. Diese Umsetzung kann von der Abscheidung eines Niederschlages begleitet sein (Fällungsmethoden der Maassanalyse); sie kann aber auch nur einen bestimmten Farbenwechsel hervorrufen. Um das Ende der stattfindenden Umsetzung zu erkennen, wird häufig noch ein dritter Körper — Indicator — hinzugesetzt, der sich mit der Normallösung erst dann umsetzt, nachdem die Umsetzung mit dem zu untersuchenden Körper beendet ist, und der hierbei eine auffällige Erscheinung — Bildung eines charakteristischen Niederschlages oder eine Farbenreaction — zeigt.

Wird dann das Volumen der verbrauchten Normallösung durch Ablesung bestimmt, so kann man durch einfache Rechnung die Menge des zu bestimmenden Körpers finden.

Soll z. B. die Menge des Silbers in einer Lösung bestimmt werden, so versetzt man die Silberlösung zunächst mit einer Lösung von Eisenammoniakalaun. Lässt man darauf eine Lösung von Rhoda-

ammonium, $CNSNH_4$, von bekanntem Gehalte, welche 0.007614 g Rhodanammonium im Kubikcentimeter enthalten möge, zur Silber- und Eisenlösung hinzufliessen, so setzt sich das Rhodanammonium zunächst mit dem Silbersalze, z. B. dem Silbernitrat, um, und unlösliches weisses Silberrhodanid, $AgSCN$, wird ausgeschieden:



Erst nachdem alles Silber ausgefällt ist, tritt auch eine Umsetzung zwischen dem Rhodanammonium und dem Eisenoxysalze ein, und es bildet sich in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Eisenrhodanid, $Fe(SCN)_3$.

Die vorher farblose Lösung nimmt jetzt eine braunrothe Färbung an, und hieran erkennt man die Beendigung der Umsetzung zwischen dem Silbersalze und dem Rhodanammonium. Liest man nun ab, wie viele cc Rhodanammonium verbraucht worden sind, so ergibt sich ohne weiteres die Menge des in der untersuchten Lösung vorhandenen Silbers: 1 cc Rhodanammonium enthielt 0.007614 g Rhodanammonium oder $\frac{1}{130000}$ von dem Moleculargewicht dieses Salzes.

Nun entspricht aber 1 Molecül $CNSNH_4$ 1 Atom Silber, wie die obige Umsetzungsgleichung zeigt; also wird 1 cc $CNSNH_4$ gleich $\frac{1}{130000}$ Ag, oder gleich 0.010793 g Silber sein; und durch Multiplikation dieser Zahl mit der Zahl a der verbrauchten cc Rhodanammoniumlösung ergibt sich dann die Menge des Silbers.

Erster Abschnitt.

Allgemeine Bemerkungen über die Vorbereitung und Ausführung der quantitativen Analysen.

I. Die Vorbereitungen zur Analyse.

a) Die Auswahl der Substanz.

Die Auswahl der Substanz zur Analyse.

Bevor man eine Analyse beginnt, muss der zu analysirende Körper in den für die Analyse geeigneten Zustand gebracht werden.

Handelt es sich um die Analyse einer einheitlichen chemischen Verbindung, z. B. eines Salzes, so muss man überlegen, ob sich dasselbe bereits in einem genügenden Zustande der Reinheit befindet, oder ob es durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel zuvor gereinigt werden muss. Es ist zwecklos, eine chemische Analyse unter Beobachtung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln auszuführen, wenn der untersuchte Körper selbst beliebige Verunreinigungen enthält.

Analyse von Mineralien.

Bei der Analyse eines Minerals muss man darauf achten, dass man eine möglichst einheitliche Durchschnittsprobe zur Analyse verwendet. Sind verschiedene Mineralien ineinander gewachsen, so muss man die gröblich durch einen Hammer zerkleinerten Stücke auseinander lesen, wenn nöthig, unter Zuhilfenahme einer Lupe. Die Gangart ist nach Möglichkeit zu beseitigen.

b) Das Zerkleinern und Pulvern der Substanz.

Das Zerkleinern der Substanz.

Nachdem der Körper für die Analyse ausgewählt ist, muss er zerkleinert werden.

Dies geschieht bei leicht zu pulvernden Substanzen durch Zerreiben in einer Reibschale, die in allen Fällen aus härterem Materiale als die zu untersuchende Substanz bestehen muss.

Soll ein hartes Mineral zerkleinert werden, so wird dasselbe zunächst in sauberes und trockenes Papier gewickelt, und durch einen Hammer gröblich zerkleinert. Sodann kann man die kleineren Stücke,

wieder in Papier gewickelt, in einem sogenannten Diamantmörser weiter zerkleinern, und schliesslich in einer Achatreischale zu einem staubförmigen Pulver zerreiben.

Da die Mineralien nur in feinsten Pulverform vollständig aufgeschlossen werden können, so ist das Pulvern mit besonderer Sorgfalt vorzunehmen. Sollte ein sehr hartes Mineral beim Pulvern besondere Schwierigkeiten machen, so muss das möglichst fein geriebene Pulver noch gebeutelt werden.

Das Pulvern der Substanz.

Zu dem Zwecke wird ein Stück sauberer feinmaschiger Leinwand über ein trockenes Glas gebunden, die gröblich gepulverte Substanz darauf gelegt, und schliesslich ein Stück Handschuhleder straff darübergespannt. Beim Klopfen auf das Leder stäuben nur die allerfeinsten Theilchen der gepulverten Substanz durch die feine Leinwand hindurch, und können nun zur Analyse verwandt werden.

Das Beuteln der Substanz.

Nachdem die Substanz gepulvert ist, muss sie sofort in ein sauberes und trockenes Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen eingefüllt werden. Wenn bei der Analyse eines Mineralen zur Controle mehrere Bestimmungen hinter einander auszuführen sind, so muss man von vorneherein so viel Substanz pulvern, wie für die Analyse erforderlich ist, und das erhaltene Pulver gut durcheinander mischen, damit man sicher ist, die Controlbestimmungen mit einheitlicher Substanz auszuführen.

e) Das Trocknen der Substanz.

Wie alle andern Verunreinigungen, so muss auch die anhaftende Feuchtigkeit von der zu analysirenden Substanz vor Beginn der Analyse sorgfältig entfernt werden.

Das Trocknen der zu analysirenden Körper.

Dies geschieht bei hygroskopischen Substanzen, welche ein Erhitzen aus irgend einem Grunde nicht vertragen, durch Abpressen zwischen trockenem Fliesspapier. Wenn die Substanz kein Krystallwasser enthält, kann sie darauf auch unter einem Exsiccator, über geschmolzenem Chlorcalcium oder über concentrirter Schwefelsäure stehend völlig getrocknet werden. Dieses Trocknen wird erleichtert, wenn die Exsiccatoren so eingerichtet sind, dass sie gleichzeitig auch (mittelst der in den Laboratorien jetzt allgemein gebräuchlichen Wasserstrahlpumpen) luftleer gemacht werden können; oder wenn das Trockenmittel, Schwefelsäure oder Chlorcalcium, sich über dem zu trocknenden Körper befindet *).

*) Hempel, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1890) 23,3566 f.

Krystallwasserhaltige Körper, welche auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Exsiccator ihr Krystallwasser verlieren, dürfen nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier, oder durch Liegen an der Luft, gegen Staub durch ein Deckglas geschützt, getrocknet werden.

Wenn die zu analysirende Substanz aber ohne Zersetzung und ohne Krystallwasser zu verlieren, bei 100° getrocknet werden kann, so ist es am sichersten, sie durch Erhitzen im Trockenschranke auf 100° von aller Feuchtigkeit zu befreien, am besten in einem gewogenen Tiegel, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

d) Das Abwägen der Substanz.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Nachdem die Substanz von aller anhaftenden Feuchtigkeit befreit ist, wägt man sie ab.

Die Menge der zur
Analyse
zu verwendenden
Substanz.

Hierbei ist es nicht gleichgiltig, eine wie grosse Menge man zur Analyse verwendet. Nimmt man zu viel Substanz, so erschwert man sich die Analyse unnöthig, da dann alle einzelnen Theile der Analyse so viel längere Zeit in Anspruch nehmen. Wird andererseits aber zu wenig verwandt, so kann die Analyse durch die unvermeidlichen Fehlerquellen in zu hohem Maasse beeinflusst werden, und deswegen ungenau ausfallen.

Wenn es sich nur um die Ermittlung eines Bestandtheiles, z. B. des Chlors im Natriumchlorid, handelt, so ist 0.3—0.5 g eine angemessene Menge. Selbstverständlich aber wird man bei der Analyse z. B. eines Silicates, in welchem sich ausser der Kieselsäure noch mehrere Metalle, zum Theil in sehr geringer Menge finden, eine entsprechend grössere Menge verwenden müssen.

Die zu wägenden Substanzen werden entweder unmittelbar auf die Waagschale gelegt, z. B. Legirungen (Münzen), oder auf Uhrgläsern, oder in Glasröhrchen mit eingeschlifftem Stopfen (Wägeröhrchen), oder in Tiegeln gewogen. Die Tiegel werden zuvor ausgeglüht, zum Erkalten unter einen Exsiccator gesetzt, und dürfen erst eine halbe Stunde nach dem Ausglühen, also völlig erkaltet, gewogen werden.

Alle Substanzen, welche entweder an der Luft unter Abgabe von Wasser leicht verwittern, oder welche umgekehrt leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen in geschlossenen Gefässen (Wägeröhrchen), oder doch wenigstens in bedeckten Tiegeln abgewogen werden.

2. Die Ausführung der Wägung.

Bei der Wägung der Substanzen für die Analyse ist eine Reihe von Umständen zu berücksichtigen, welche für eine genaue Ermittelung des Gewichtes der Körper durchaus unerlässlich ist.

In erster Linie ist bei allen Wägungen die Waage mit grösster Vorsicht zu behandeln, und sind alle Erschütterungen derselben zu vermeiden. Ferner dürfen niemals noch warme Gegenstände gewogen werden, da diese eine Luftströmung in dem Waagekasten hervorrufen, und dadurch die Wägung störend beeinflussen würden. Endlich darf man niemals unterlassen, nach der Wägung den Waagekasten sofort wieder zu verschliessen, damit nicht Staub und Feuchtigkeit in denselben eindringen.

Behandlung der Waage.

Man beginnt die Wägung damit, dass man die Arretirung der Waage auslöst, und durch Beobachtung der Schwingungen des Zeigers der Waage den „Nullpunkt“ der Waage, d. h. denjenigen Theilstrich der kleinen an der Waage angebrachten Scala bestimmt, welcher den Mittelpunkt der Schwingungen des Zeigers bildet.

Bestimmung des Nullpunktes.

Zu dem Zwecke denkt man sich die kleine Scala mit einer fortlaufenden Zahleneintheilung versehen, z. B. vom Beschauer aus gesehen links mit 0 anfangend, und bis 20 hinaufsteigend, so dass der mittelste Theilstrich der Scala mit 10 zu bezeichnen wäre. Löst man nun die Waage aus, so soll bei unbelasteter Waage, und wenn beide Waagebalken genau die gleiche Länge haben, der Zeiger so schwingen, dass der mittelste Theilstrich der Scala 10, auch den Mittelpunkt der Schwingungen bildet.

In der Regel wird aber, weil eine absolute und dauernde Gleicharmigkeit der beiden Waagebalken nicht zu erreichen ist, der Nullpunkt ein wenig nach rechts oder links von der Mitte verschoben liegen.

Man beobachtet nun nach Auslösung der Waage, wie weit der Zeiger sich nach links bewegt, und schreibt den betreffenden Theilstrich der Scala nach dem unten angegebenen Muster auf; stellt dann in gleicher Weise fest, wie weit der Zeiger nach rechts geht, und wie weit er zum zweiten Male nach links zurückkehrt. Aus diesen Zahlen nimmt man das Mittel, und erfährt so, welcher Theilstrich der Scala den Mittelpunkt der Schwingungen des Zeigers bildet.

Diese Beobachtungen der Schwingungen des Zeigers können folgendermassen aufgeschrieben werden, wenn man mit l den linken Umkehrpunkt des Zeigers, und mit r den rechten Umkehrpunkt (beides vom Beschauer aus gesehen) bezeichnet.

Beispiel: l r
 9 11·5
 9·2.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen würde $\frac{20.6}{2} = 10.3$ sein;

der Nullpunkt der Waage liegt also in diesem Falle bei dem Theilstrich 10.3 der Scala. (Die Zehntel-Theilstriche werden mit möglichster Genauigkeit geschätzt.)

Nachdem der Nullpunkt ermittelt ist, wird die Waage arretirt.

Vor jeder ferneren Wägung ist in gleicher Weise der Nullpunkt immer wieder von Neuem zu bestimmen, da sich derselbe von einer Wägung zur andern verschieben kann.

Wägung
der Körper.

Nach Ermittlung des Nullpunktes wird der zu wägende Körper auf die eine (die linke) Waagschale gebracht, und werden dann so viele Gewichtsstücke auf die andere Waagschale gesetzt, bis die Waage frei schwingend wieder den vor der Belastung beobachteten Nullpunkt zeigt. Ist das Gewicht des zu wägenden Körpers auch annähernd nicht bekannt, so bringt man zunächst ein beliebiges Gewichtsstück auf die andere Schale der arretirten Waage. Dann löst man die Waage aus, und beobachtet, ob sich durch einen Ausschlag des Zeigers nach der einen oder der anderen Seite hin eine Mehrbelastung der entgegengesetzten Seite zu erkennen gibt. Dann hält man die Waage wieder an, und setzt nun, je nach dem Ergebniss der ersten Beobachtung, ein grösseres oder kleineres Gewichtsstück auf die Waagschale auf, löst wieder aus, und so weiter fort. Niemals darf man aber ein Gewichtsstück oder den zu wägenden Körper auf eine Waagschale legen, so lange die Waage frei schwingt; sondern stets muss zuvor die Waage angehalten, und erst nach der Belastung mit dem betreffenden Körper wieder ausgelöst werden.

Um nun schnell zum Ziele zu kommen, verfährt man zweckmässig so, dass man, wenn beispielsweise 20 Gramm sich als zu schwer erwiesen haben, stets das nächst kleinere, oder, wenn hierdurch das zuerst angewandte Gewicht nicht überschritten wird, ein gleiches Gewichtsstück auf die Waage legt, und die Schwingungen der Waage beobachtet. Wäre z. B. ein zu wägender Tiegel 18.7352 g schwer, so würden 20 g zu viel gewesen sein; legt man dann das nächst kleinere Gewichtsstück des Gewichtssatzes, 10 g, auf die Waagschale, so würde dies wieder zu wenig sein. Man hält die Waage an, legt das nächst kleinere Gewichtsstück, 5 g, auf die Waage, dann 2 g, darauf 1 g, und da die Summe dieser Gewichte noch zu wenig sein würde (18 g), noch ein zweites Eingrammstück. Jetzt ist die Waage auf der Seite der Gewichtsstücke zu stark belastet; man muss also 1 g wieder herunter nehmen, und nun in gleicher Weise zu den Deci-

grammen und Centigrammen übergehen. Hat man das Gewicht bis auf die Centigramme genau ermittelt, so muss man auch noch die an dem Gewichte fehlenden Milligramme und Zehntel-Milligramme feststellen. Diese werden aber nicht mehr, wie die ganzen Gramme, die Deci- und Centigramme, durch Auflegen von Gewichtsstücken auf die Waagschale, sondern mit Hilfe der sogenannten Reitergewichtchen bestimmt. Ein solches Reitergewicht wiegt 0.01 g. Verkürzt man nun den Hebelarm, indem man das Reitergewicht nicht auf die Waagschale legt, sondern dasselbe auf den mit einer Eintheilung versehenen Waagebalken, z. B. auf den Theilstrich 1, setzt, so besitzt der Hebelarm, an dessen Ende das Reitergewicht mit einer Last von 0.01 g wirkt, nur noch ein Zehntel seiner ursprünglichen Länge, und das Product aus Länge des Hebelarmes und der auf den Hebel wirkenden Kraft wird jetzt, wenn man mit r den (rechten) Waagebalken bezeichnet, auf welchem das Reitergewicht sitzt, gleich $\frac{1}{10} r \cdot 0.01$ oder gleich $r \cdot 0.001$, d. h. das Reitergewicht, dessen absolutes Gewicht gleich 0.01 g ist, wirkt, auf den Theilstrich 1 des Waagebalkens gesetzt, gerade so, als wenn ein Gewicht von 0.001 g auf die Waagschale gelegt worden wäre. Indem man nun das Reitergewicht auf dem Waagebalken hin und her verschiebt, ermittelt man die ganzen und die Zehntel-Milligramme. Da indessen bei vielen Waagen auf der Eintheilung des Waagebalkens sich nur ganze und halbe Theilstriche finden, so müssen dann die den Zehntel-Milligrammen entsprechenden Zehntel-Theilstriche abgeschätzt werden, wobei Fehler nicht zu vermeiden sind. Sicherer ermittelt man daher in diesem Falle die Zehntel-Milligramme, indem man das Gewicht des Körpers zunächst bis auf die Milligramme genau feststellt, und den betreffenden Nullpunkt beobachtet. Nehme man an, dass die Waage bei unbelasteten Schalen den Nullpunkt 10.4 gezeigt habe, und dass, nachdem die Wägung bis auf die Milligramme genau ausgeführt sei, der Nullpunkt 11 gefunden werde, bei einer Belastung, die mit P bezeichnet sein mag, so ist offenbar jetzt die linke Waagschale noch zu stark belastet.

Ermittlung der ganzen und Zehntel-Milligramme.

Nun verschiebe man das Reitergewicht um einen ganzen Theilstrich auf dem Waagebalken nach rechts (vom Beschauer aus), belaste dadurch also die rechte Seite der Waage um 1 mg mehr, und beobachte wiederum den Nullpunkt, der jetzt bei 10 liege. Es hat dann bei einer Mehrbelastung des rechten Waagebalkens um 1 mg eine Verschiebung des Nullpunktes um einen Theilstrich der Scala stattgefunden. Diesen Ausschlag, den ein Milligramm bewirkt, nennt man die Empfindlichkeit der Waage. Ist diese in der beschriebenen Weise

Bestimmung der Empfindlichkeit der Waage.

ermittelt worden, so kann man durch einfache Rechnung feststellen, wie viel Zehntel-Milligramme zu dem ursprünglichen Gewichte *P* noch hinzugefügt werden müssen, um den Nullpunkt 11 bis auf den bei unbelasteter Waage beobachteten Nullpunkt 10·4 zu verschieben:

1 mg Mehrbelastung bedingt eine Verschiebung des Nullpunktes um einen Theilstrich der Scala; wie viel Milligramm müssen also zu dem Gewichte *P* noch hinzugefügt werden, um den Nullpunkt von 11 bis auf 10·4, d. h. also um 0·6 Theilstriche zu verschieben?

$$X = \frac{0.6 \cdot 0.001}{1} = 0.0006$$

Es sind also zu dem Gewichte *P* noch $\frac{6}{10000}$ mg hinzuzuzählen.

Nachdem auf diese Weise das Gewicht des Körpers ermittelt ist, wird dasselbe aufgeschrieben. Damit hierbei keine Irrungen vorkommen, liest man zunächst aus den vorhandenen Lücken in dem Gewichtskasten ab, welche Gewichtsstücke dort fehlen, und schreibt dies auf. Dann erst nimmt man die Gewichtsstücke von der Waagschale herunter, und vergleicht dieselben mit der aufgeschriebenen Zahl.

Nachdem auf diese Weise das Gewicht z. B. eines leeren Tiegels ermittelt ist, bringt man die abzuwägende Substanz in den Tiegel hinein, und verfährt bei der zweiten Wägung wie vorher. Alle Wägungen werden bis auf die Zehntel-Milligramme genau ausgeführt, und müssen mit peinlichster Genauigkeit vorgenommen werden.

Die Aufzeichnung
der Wägungen
und des Ergebnisses
der Analyse.

Damit der Anfänger sich von vorneherein daran gewöhne, die bei der Analyse gefundenen Zahlen in übersichtlicher Weise zusammen zu stellen, so ist hierunter ein Beispiel für die Aufzeichnung der verschiedenen Wägungen und des Endergebnisses einer Analyse angeführt.

Beispiel:

Chlorbestimmung.

(Untersuchte Verbindung: Natriumchlorid, *NaCl*.)

Tiegel mit Substanz = 15·6239

„ leer = 15·3128

Substanz = 0·3111

Tiegel mit Chlorsilber und Filterasche = 17·3050

„ leer = 16·5430

Chlorsilber und Filterasche = 0·7620

Gewicht der Filterasche = 0·0001

Chlorsilber = 0·7619

Gefunden:

Cl 60·55

Berechnet für *NaCl*:

60·58 p. Ct.

II. Die Ausführung der Analyse.

Nachdem die Substanz abgewogen ist, wird sie der weiteren, in jedem einzelnen Falle später zu besprechenden Behandlung auf trockenem oder nassem Wege unterworfen.

Hier seien nur einige allgemeine Bemerkungen über die Ausführung der Analysen vorausgeschickt.

a) Die Auflösung der Substanz.

Wenn die Analyse auf nassem Wege ausgeführt werden soll, Die Auflösung der Substanz. so wird die Substanz zunächst in Lösung gebracht. Ist die Substanz in Wasser löslich, so wird selbstverständlich destillirtes Wasser zur Lösung verwandt, und ist nur darauf zu achten, dass man einen nicht zu grossen Ueberschuss dieses Lösungsmittels, aber auch nicht zu wenig anwendet. Denn es ist ebenso störend bei der Ausführung der Analysen, wenn man übermässig grosse Flüssigkeitsmengen zu behandeln, z. B. zu filtriren hat, wie es für die Reinheit der auszufällenden Niederschläge hinderlich ist, wenn die Fällung aus zu concentrirter Lösung geschieht. Die Uebung muss es hier lehren, das richtige Maass einzuhalten.

Ist die Lösung unter Erwärmen zu bewirken, so hüte man sich, wie der Anfänger dies häufig thut, mit zu grosser Flamme zu erhitzen, damit nicht durch unvorsichtiges Anwärmen das Becherglas springe, oder durch plötzliches Aufkochen ein Spritzen und damit ein Verlust an Substanz eintrete.

Beim Auflösen der Substanz und bei der darauf folgenden Ausfällung muss das Becherglas oder die Porzellanschale mit einem Deckglase bedeckt werden, damit kein Staub hineinfalle, und auch nichts durch Spritzen verloren gehe.

Diese Vorsicht ist umsomehr dann zu befolgen, wenn die Auflösung durch eine Säure bewirkt werden muss, und hierbei vielleicht eine Gasentwicklung eintritt, wie z. B. beim Auflösen von Carbonaten in Säuren. Ganz besonders ist aber, wenn die Auflösung durch Säuren geschieht, ein unnöthiger Ueberschuss derselben zu vermeiden, da dieser der später vorzunehmenden Ausfällung unmittelbar hindernd entgegenwirken kann. Wenn aber zur Lösung eine concentrirte Säure, und zwar im Ueberschusse angewandt werden muss, so thut man gut, nachdem die erste heftige Einwirkung vorübergegangen ist, das Deckglas von dem Gefäss, in welchem die Lösung bewirkt wurde (man verwendet am besten in diesen Fällen nicht zu flache Porzellan-

schalen), herunter zu nehmen und mit destillirtem Wasser abzuspülen, und darauf die überschüssige Säure auf dem Wasserbade (oder auf dem Sandbade, bezw. freiem Feuer, z. B. bei Schwefelsäure) völlig zu vertreiben.

Der hinterbleibende trockene Rückstand wird darauf durch Erwärmen mit Wasser wieder aufgelöst, und falls sich beim Abdampfen bis zur Trockne basische, in Wasser unlösliche Salze gebildet haben sollten, die Lösung derselben durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Säure wieder herbeigeführt.

Falls der zu analysirende Körper auch in Säuren nicht löslich ist, so muss er aufgeschlossen werden. Wie diese Aufschliessung in jedem einzelnen Falle (bei Fluoriden, Silicaten, Sulfaten u. s. w.) vorzunehmen ist, wird an der betreffenden Stelle später besprochen.

b) Die Fällung.

Die Fällung.

Der Lösung der Substanz folgt die Ueberführung der zu bestimmenden Körper in eine unlösliche Form, d. h. die Fällung.

Die Fällung kann entweder durch Zusatz gelöster Reagentien oder durch Einleiten gasförmiger Reagentien, z. B. von Schwefelwasserstoffgas, oder durch den galvanischen Strom bewirkt werden. Das erstere ist der häufigste Fall. Während man aber im Allgemeinen bei der Ausfällung mittelst gelöster Reagentien einen erheblichen Ueberschuss der letzteren nach Möglichkeit vermeidet, muss bei Ausfällungen durch Schwefelwasserstoffgas dieses im Ueberschuss durch die Lösung hindurchgeleitet werden, damit die Fällung vollständig vor sich geht.

Die Art und Weise der Ausfällung, ob dieselbe aus heisser oder kalter Lösung geschieht, durch ein oder mehrere Reagentien, hängt von der Beschaffenheit der auszufällenden Verbindungen ab. Das Chlor der in Wasser löslichen Chloride z. B. wird stets aus heisser Lösung durch Silbernitrat gefällt, weil das hier entstehende Chlorsilber sich dann schneller zusammenballt, als wenn die Fällung aus kalter Lösung vorgenommen würde. Andererseits muss z. B. die Fällung der Phosphorsäure durch die Magnesiamischung als Magnesiumammoniumphosphat aus kalter Lösung vorgenommen werden, da diese Verbindung in heissem Wasser sich auflöst. Ebenso ist es auch abhängig von der Natur der sich ausscheidenden Verbindung, ob die Fällung sofort vollständig ist, oder ob der entstehende Niederschlag, wie z. B. das Magnesiumammoniumphosphat, sich erst allmähig aus der Lösung ausscheidet. Selbstverständlich wird man zur Abscheidung

der einzelnen Elemente nur solche Verbindungen wählen, welche sich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnen, und daher eine genaue Gewichtsbestimmung ermöglichen.

Zur Abscheidung vieler Verbindungen genügt das Hinzufügen von einem Reagens, wie z. B. bei der Ausfällung des Bariums als Bariumsulfat durch Schwefelsäure. In anderen Fällen ist das Hinzufügen zweier oder mehrerer anderer Reagentien erforderlich, um eine vollständige Abscheidung herbeizuführen. So wird z. B. das Calcium nur dann durch Schwefelsäure vollständig ausgefällt, wenn zu der Lösung gleichzeitig auch Alkohol hinzugefügt wird, da das Calciumsulfat in Wasser und Säuren etwas löslich ist, von alkoholhaltigem Wasser aber nicht gelöst wird.

Ferner muss man sich stets durch einen Versuch überzeugen, ob die Fällung vollständig ist, und ob nicht auf weiteren Zusatz des Fällungsmittels noch wieder ein Niederschlag entsteht. Im letzteren Falle muss noch mehr von dem Fällungsmittel hinzugefügt werden, bis ein kleiner Ueberschuss desselben in der Lösung sich befindet.

c) Das Filtriren der Niederschläge.

Der Auflösung folgt die Filtration.

Zum Abfiltriren quantitativ zu bestimmender Niederschläge dürfen nur besonders bereitete, mit verdünnten Säuren ausgezogene Papierfilter benutzt werden, die übrigens gegenwärtig in vorzüglicher Güte und zu einem billigen Preise leicht käuflich zu haben sind.

Die Filtration.

Die Filter werden zunächst zusammengefaltet, wieder auseinander gebogen, und in den Trichter hineingepasst. Bei der Auswahl der Trichter achte man darauf, dass dieselben die richtige Winkelweite (60°) haben. Das Filter wird angefeuchtet, und sorgfältig in den Trichter hineingedrückt, da die Flüssigkeiten um so besser filtriren, je besser das Filter anliegt.

Die Verwendung der Papierfilter.

Zum Abfiltriren sehr voluminöser Niederschläge, z. B. Aluminiumhydroxyd, benutzt man am besten eine Wasserstrahlpumpe, wie sie in allen Laboratorien, in welchen sich eine Wasserleitung befindet, leicht anzubringen ist.

Manche Niederschläge werden auch auf dem sogenannten Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt.

Das Soxhlet'sche Asbestfilter.

Ein Soxhlet'sches Asbestfilter wird in der Weise bereitet, dass man ein Stück einer böhmischen Verbrennungsröhre von etwa 12 cm Länge am einen Ende etwas auszieht, und in diese Röhre an die Stelle, wo sie sich verjüngt, etwas ausgeglühten langfaserigen

Asbest hineinbringt. Die so vorbereitete Röhre wird darauf bei 100 bis 110° getrocknet, und nach dem Erkalten gewogen. Um auf dem so vorbereiteten Asbestfilter Niederschläge zu sammeln, wird auf die Röhre mittelst eines gut schliessenden und durchbohrten Stopfens ein gewöhnlicher Trichter gesetzt, und die zu filtrierende Flüssigkeit mittelst dieses Trichters in das Soxhlet'sche Filter hineingegossen. Zweckmässig wird hierbei die Wasserstrahlpumpe benutzt.

Diese Filter finden dann Verwendung, wenn solche Niederschläge filtrirt werden sollen, welche bei dem nachher folgenden Trocknen ein Erhitzen über freier Flamme nicht vertragen (s. u.).

Ein ausgeschiedener Niederschlag darf niemals filtrirt werden, bevor sich die Lösung nicht völlig geklärt hat, sonst würde der Niederschlag trübe durch's Filter laufen. Die über dem Niederschlage stehende klare Lösung wird zuerst, möglichst ohne den Niederschlag aufzurühren, auf das Filter gegossen, indem man sie an einem Glasstabe herunterfliessen lässt, und den Rand des Becherglases oder der Porzellanschale mit ein wenig reinem Fett einreibt. Nachdem die Hauptmenge der Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und auf's Filter gegossen ist, übergiesst man den noch im Becherglase oder in der Porzellanschale befindlichen Niederschlag mit demjenigen Reagens, mittelst dessen der Niederschlag ausgewaschen werden soll, und spült ihn allmählig vollständig auf's Filter. Ob man zum Auswaschen heisses oder kaltes Wasser, oder vielleicht die wässrige Lösung von irgend einem Reagens verwendet — beim Auswaschen des Magnesiumammoniumphosphates, z. B. ammoniakhaltiges Wasser — hängt wiederum ganz von der Natur der betreffenden Niederschläge ab.

Beim Aufgiessen der Flüssigkeit auf das Filter achte man darauf, dass das Filter nicht zu weit angefüllt werde. Es soll vielmehr zwischen dem oberen Rande des Filters und der Oberfläche der auf ihm befindlichen Flüssigkeit immer noch ein kleiner Raum bleiben. Denn viele Niederschläge, z. B. das Bariumsulfat, haben die unangenehme Eigenschaft, dass sie sich leicht über den Rand des Filters hinausziehen — in die Höhe kriechen — und dadurch für die Bestimmung verloren gehen.

Beim Filtriren muss ferner darauf geachtet werden, dass die ablaufende Flüssigkeit vollständig klar sei. Sollte ein Theil des Niederschlages durch das Filter hindurchgegangen sein, so muss die trübe Flüssigkeit nochmals filtrirt werden.

Man überlege sodann, welche Verbindungen durch das Auswaschen des Niederschlages entfernt werden sollen, und prüfe von

Zeit zu Zeit, ob das Filtrat die betreffenden Verbindungen noch enthält.

Wenn z. B. eine Silberlösung durch Kaliumchlorid ausgefällt ist, so wird man das Auswaschen so lange fortsetzen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Chlor mehr zeigt, also durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.

d) Die weitere Behandlung des Niederschlages.

Nachdem der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen worden ist, muss er getrocknet werden, damit man ihn wägen kann.

Das Trocknen der Niederschläge.

Die Art des Trocknens der Niederschläge und die ganze weitere Behandlungsweise derselben hängt davon ab, ob diese Niederschläge ein Erhitzen auf eine höhere Temperatur als 100—110° nicht vertragen können, oder ob sie, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, durch Ausglühen über freier Flamme von aller Feuchtigkeit befreit werden können.

1. Die Behandlung derjenigen Niederschläge, welche ein Erhitzen auf eine höhere Temperatur als 100—110° nicht vertragen.

Wenn ein Niederschlag sich beim Erhitzen über freier Flamme entweder zersetzen oder gar verflüchtigen würde, so muss man ihn, um ihn demnächst, völlig von aller Feuchtigkeit befreit, wägen zu können, auf einem vorher gewogenen Filter sammeln.

Die Verwendung gewogener Filter.

Zu dem Zwecke können entweder die gewöhnlichen, für quantitative Zwecke bestimmten Papierfilter oder die sogenannten Soxhlet'schen Asbestfilter Verwendung finden (s. o.). Will man Papierfilter verwenden, so werden dieselben zunächst zusammengefaltet in ein kleines Wägeröhrchen hineingeschoben, und eine Stunde bei 100—110° getrocknet.

Sodann wägt man das Röhrchen mit dem Filter nach dem Erkalten, nimmt das Filter aus dem Röhrchen heraus, und sammelt den Niederschlag auf diesem Filter.

Nach beendetem Auswaschen wird das noch feuchte Filter wiederum in das Wägeröhrchen hineingebracht, und ohne den Glasstopfen aufzusetzen bei 100—110° zunächst eine Stunde erhitzt, dann nach dem Erkalten gewogen, wieder eine Stunde erhitzt und gewogen, und so weiter fort, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt.

Die Gewichtszunahme des Röhrchens mit dem Filter ergibt dann die Menge des auf dem Letzteren befindlichen Niederschlages.

In gleicher Weise wird auch das Soxhlet'sche Filter zunächst bei 100—110° getrocknet, gewogen und dann auf ihm der Niederschlag gesammelt. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie vorhin.

Zu den Verbindungen, welche in der beschriebenen Weise behandelt werden müssen, gehören vor Allem die Platinchloriddoppelsalze, z. B. das Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, das beim Erhitzen über freier Flamme einen völligen Zerfall in Kaliumchlorid, metallisches Platin und Chlor erleiden würde; ferner die beim Erhitzen sich verflüchtigen Quecksilberverbindungen u. A. m.

2. Die Behandlung der Niederschläge, welche durch Erhitzen über freier Flamme getrocknet werden können.

Die Verwendung nicht gewogener Filter.

Wenn ein Niederschlag, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, gegläht werden kann, so wird das Filter mit dem Niederschlage in dem ursprünglichen Trichter belassen, durch aufgelegtes Papier gegen Staub geschützt, und bei 100° getrocknet. Sodann wird das Filter verbrannt, und die Filterasche nebst dem Niederschlage in einem vorher gewogenen Tiegel erhitzt, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Hierbei sind die folgenden Vorsichtsmaassregeln zu beobachten.

Veränderung der Niederschläge beim Verbrennen der Papierfilter.

Beim Verbrennen des Filters kann durch die reducirende Wirkung des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs der Cellulose des Filters eine theilweise chemische Veränderung des Niederschlages herbeigeführt werden. So wird z. B. Kupferoxyd, $Cu O$, durch den Kohlenstoff zu metallischem Kupfer reducirt, oder es findet beim Verbrennen eines Filters, auf welchem Silberchlorid, $Ag Cl$, gesammelt war, eine Reduction dieser Verbindung durch den Wasserstoff zu metallischem Silber statt. Da es nicht möglich ist, den Niederschlag völlig vom Filter abzulösen, so kann eine derartige theilweise Reduction immer eintreten.

Das Verbrennen der Papierfilter in der Platinspirale.

Nun kann man die Filter entweder zu einer kleinen Rolle aufgerollt und mit einem Platindraht unwickelt — in der Platinspirale —, oder im Tiegel selbst oder auf dem Tiegeldeckel verbrennen. Wenn hierbei eine Reduction des Niederschlages, wie eben erwähnt, eintritt, und das hierbei entstandene freie Metall sich mit Platin legiren kann, so darf das Verbrennen des Filters nicht in der Platinspirale geschehen. In solchem Falle wird vielmehr der bei 100° getrocknete Niederschlag zunächst auf ein Stück Glanzpapier oder

Das Verbrennen der Filter im Tiegel.

auf einen Porzellanteller geschüttet, und mit einem Trichter bedeckt. Sodann wird das Filter vorsichtig wieder zusammengelegt, zu einer kleinen Rolle aufgewickelt, in den vorher gewogenen Porzellantiegel hinein oder auf den Deckel des Tiegels gebracht, entzündet, und durch eine gleichzeitig unter den Tiegel, bezw. den Deckel gestellte Flamme völlig verbrannt. Dabei scheidet sich ein Theil des Kohlenstoffs als glänzend schwarzer Ueberzug auf der inneren Wandung des Tiegels oder auf dem Deckel aus. Um diesen völlig zu verbrennen, wird der Tiegel zweckmässig schräge gestellt, und langsam in der Flamme herumgedreht. Sodann lässt man erkalten, bringt die Hauptmenge des Niederschlages mit Hilfe einer kleinen Federfahne gleichfalls in den Tiegel hinein und verfährt, wie unten angegeben, weiter.

Dieses Verfahren ist einzuschlagen — also selbstverständlich auch ein Platintiegel zu vermeiden — bei Verbindungen von Zinn, Silber, Blei, Wismuth, Kupfer und von phosphorsauren Salzen.

Wenn die Gefahr aber nicht vorliegt, dass sich ein mit dem Platindraht zusammenschmelzendes Metall bilden könnte, so wird der in dem ursprünglichen Trichter bei 100° getrocknete Niederschlag möglichst vollständig vom Filter herunter sofort in den Tiegel gebracht, das Filter zusammengerollt und in der Platinspirale über dem Tiegel verbrannt. Sobald der Kohlenstoff völlig verbrannt ist, lässt man die Asche in den Tiegel hineinfallen.

Die weitere Behandlung der Niederschläge ist wiederum davon abhängig, ob bei diesem Verbrennen des Filters eine chemische Veränderung eingetreten ist oder nicht.

Wenn eine solche Veränderung nicht eingetreten ist, so wird der Tiegel nunmehr über freier Flamme stark geglüht, nach dem Erkalten gewogen, und dieses Verfahren mehrfach wiederholt. Dabei wird man zweckmässig einen Platintiegel verwenden, wenn ein starkes Erhitzen erforderlich ist, wie z. B. beim Ueberführen des Calciumoxalates, $Ca C_2 O_4 . H_2 O$, in Calciumoxyd, $Ca O$.

Sollte aber beim Verbrennen des Filters eine theilweise chemische Veränderung des Niederschlages, z. B. eine Reduction zu Metall, eingetreten sein, so muss dieses wieder in die zu wägende Verbindung durch Behandlung mit geeigneten Reagentien zurückverwandelt werden, bevor man die Wägung ausführt. So würde man z. B. bei einer Silberbestimmung nach dem Verbrennen des Filters das reducirte Metall in wenigen Tropfen Salpetersäure lösen, durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausfällen und die überschüssige Säure verdampfen. Der erhitzte Tiegel wird darauf gewogen.

Die Behandlung
der durch das
Verbrennen des
Filters veränderten
Niederschläge.

Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder von Kohlensäure.

Ferner ist beim Glühen der Niederschläge im Tiegel zu berücksichtigen, ob dieselben auch wohl das Erhitzen an der Luft, also unter Zutritt von Sauerstoff, aushalten. Die Metallsulfide z. B. können zwar unter Ausschluss der Luft auf höhere Temperatur erhitzt werden; an der Luft erhitzt aber würden sie sich oxydiren. Deshalb nimmt man das Erhitzen in solchem Falle in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases unter Ausschluss der Luft vor, indem man entweder die Niederschläge in besonderen Tiegeln mit durchlochtem Deckel (Rose'sche Tiegel) im Wasserstoffstrom, oder in einem Porzellanschiffchen und in einer böhmischen Glasröhre im Kohlensäurestrom erhitzt.

Sobald der auf die eine oder die andere Weise von Feuchtigkeit befreite Niederschlag sein Gewicht nicht mehr verändert, hört man auf mit Erhitzen, und ermittelt nun durch Berechnung aus der Menge der zuletzt gewogenen Verbindung, z. B. des Chlorsilbers, wie viel des zu bestimmenden Elementes, z. B. des Silbers, in der etwa untersuchten Silbermünze enthalten war.

III. Die Berechnung der Analysen.

Die Berechnung der Analysen.

Bei der Berechnung der Analysen verfährt man folgendermassen: Aus der Menge des bei der Analyse erhaltenen, gewogenen und seiner Zusammensetzung nach als bekannt angenommenen Niederschlages berechnet man zunächst, wie viel Gramm des zu ermittelnden Bestandtheiles in dieser zuletzt gewogenen Verbindung, und also auch in dem analysirten Körper enthalten war. Dann ergibt eine einfache weitere Rechnung, wie viel dieses Bestandtheiles in 100 Theilen des analysirten Körpers enthalten war. Der so gefundene Procentgehalt wird schliesslich, wenn die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung bekannt war, mit dem von der Theorie geforderten Procentgehalte verglichen. Nur so ist es möglich, zu beurtheilen, wie genau die Analyse ausgefallen ist.

Verwendung genauer Atomgewichtszahlen.

Bei dieser Berechnung sind ausschliesslich die genauen Atomgewichtszahlen, wie sie sich in der am Schlusse des Buches angefügten Atomgewichtstafel finden, nicht abgerundete Werthe derselben, zu benutzen. Denn es ist widersinnig, bei Ausführung der Analysen nach Möglichkeit alle Fehlerquellen auszuschliessen, bei der Berechnung aber annähernde Werthe für die Atomgewichte zu verwenden, und dadurch einen unter Umständen mehrere Zehntel-Procent betragenden Fehler in die Analyse hineinzubringen.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und den von der Theorie geforderten Werthen wird um so geringer sein, je sorgfältiger die Analysen ausgeführt wurden, und je zuverlässiger die angewandten Methoden waren. Im Allgemeinen wird man etwas zu wenig finden, da kleine Verluste, theils bedingt durch die nicht völlige Unlöslichkeit der Niederschläge in den Fällungs- oder Reinigungsmitteln, theils auch bedingt durch schwer vermeidliche Zufälligkeiten in der Regel eintreten. Findet man zu viel, so ist dies ein Zeichen, dass der Niederschlag nicht genügend ausgewaschen war. So lange der Unterschied zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen nicht mehr als 0.3 oder höchstens 0.4% beträgt, ist die Analyse noch brauchbar. Sobald der Unterschied aber grösser wird, muss die Analyse wiederholt werden. Dies gilt ganz besonders für die Uebungsanalysen, bei denen der Anfänger sich eine mehrfache Wiederholung nicht verdriessen lassen soll, um so die nöthige Sicherheit im quantitativen analytischen Arbeiten zu erlangen.

Genauigkeit der Analysen.

Beispiel der Berechnung einer Analyse.

Das auf S. 12 angeführte Beispiel einer Chlorbestimmung im Natriumchlorid, *Na Cl*, würde folgendermassen zu berechnen sein:

Berechnung der Analysen.

Es waren abgewogen 0.3111 g *Na Cl*, und gefunden 0.7619 g *Ag Cl*.

Die Zusammensetzung des Chlorsilbers ergibt sich aus folgenden Zahlen:

$$\begin{array}{r} Ag = 107.93 \\ Cl = 35.45 \\ \hline Ag Cl = 143.38 \end{array}$$

Der folgende Ansatz ergibt dann die Menge des Chlors in der gewogenen Menge des Chlorsilbers:

$$x : 0.7619 = 35.45 : 143.38, \text{ oder } x = 0.1883 \text{ g.}$$

Wenn aber 0.1883 g *Cl* in 0.3111 g *Na Cl* enthalten waren, so ergibt sich der Procentgehalt des Natriumchlorides an Chlor aus folgender Proportion:

$$y : 100 = 0.1883 : 0.3111,$$

also:

$$y = 60.55 \text{ pCt.}$$

Endlich ist dann noch der von der Theorie geforderte Procentgehalt des Kochsalzes an Chlor zu ermitteln.

Die Zusammensetzung des Natriumchlorides ergibt sich aus folgenden Zahlen:

$$\begin{array}{r} Na = 23.06 \\ Cl = 35.45 \\ \hline Na Cl = 58.51 \end{array}$$

Wenn aber 35.45 Theile *Cl* in 58.51 Theilen *Na Cl* enthalten sind, so sind $z = 60.58$ Theile *Cl* in 100 Theilen dieses Salzes enthalten:

$$z : 100 = 35.45 : 58.51$$

Wenn die Analyse richtig ausgeführt und das Salz rein war, so muss $y = z$ sein, oder doch nur ein geringer Unterschied sich ergeben (s. S. 12 u. S. 21).

Ermittlung der Zusammensetzung einer Verbindung aus den gefundenen Procentzahlen der einzelnen Bestandtheile.

Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen.

Wenn die Zusammensetzung einer analysirten Verbindung schon bekannt ist, so kann man die gefundenen Werthe mit den theoretisch berechneten Procentzahlen vergleichen. Häufig wird es sich aber darum handeln, die Zusammensetzung einer noch unbekanntem Verbindung zu ermitteln.

In diesem Falle wird zunächst nach dem Ergebniss der qualitativen Analyse die quantitative Analyse ausgeführt, und aus den gefundenen Procentzahlen festgestellt, ob alle Bestandtheile ermittelt sind. Wenn dies der Fall ist, so müssen die gefundenen Procentzahlen sich auf 100 Theile ergänzen.

Fehlt aber noch Erhebliches an 100 Theilen, so muss der noch fehlende Bestandtheil gleichfalls ermittelt werden. (Bei der Analyse sauerstoffhaltiger Salze, z. B. von Carbonaten, Silicaten u. s. w., rechnet man in solchem Falle zweckmässig die für die einzelnen Metalle gefundenen Procentzahlen auf diejenigen der entsprechenden Metalloxyde um, und ebenso die Procentzahlen der in diesen Salzen enthaltenen Nichtmetalle auf die entsprechenden Säureanhydride, da der Sauerstoff sich in diesen Verbindungen nicht unmittelbar bestimmen lässt.)

Nachdem auf diese Weise die procentische Zusammensetzung der untersuchten Verbindung ermittelt ist, sucht man zunächst festzustellen, in welchem Verhältnisse die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome der verschiedenen Elemente zu einander steht.

Es ist einleuchtend, dass auch in 100 Theilen einer jeden Verbindung nur eine ganze Anzahl von Atomen der verschiedenen Elemente enthalten sein kann, und dass demnach die für die einzelnen Elemente gefundenen, Gewichtsprocente ausdrückenden Zahlen sich zu einander verhalten müssen wie ganze Vielfache der Atomgewichtszahlen.

In dem auf S. 12 angeführten Beispiele einer Kochsalzanalyse waren z. B. gefunden: 60·55 pCt. Chlor; und es möge angenommen werden, dass bei einer darauf ausgeführten Natriumbestimmung 39·20 pCt. Natrium gefunden seien. Beides ergibt zusammen 99·75 Theile.

Diese Gewichtsprocente sollen sich zu einander verhalten wie ganze Vielfache der Atomgewichtszahlen:

$$39\cdot20 : 60\cdot55 = x \cdot 23\cdot06 : y \cdot 35\cdot45.$$

Hieraus ergibt sich das Verhältniss von $x : y$ wie folgt:

$$x : y = \frac{39\cdot20}{23\cdot06} : \frac{60\cdot55}{35\cdot45},$$

d. h. man erfährt das relative Verhältniss der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen verschiedenen Atome, indem man mit den betreffenden Atomgewichtszahlen in die Gewichtsprocentzahlen hineindividirt.

Im vorliegenden Falle wird:

$$x : y = 1\cdot699 : 1\cdot708 \text{ oder } = 1 : 1,$$

d. h. es ist eine gleiche Anzahl von Atomen Natrium und Chlor in der Verbindung enthalten, und die einfachste Formel des Natriumchlorides würde mithin sein: $Na Cl$. Das Verhältniss $x : y = 1 : 1$ bleibt aber auch das gleiche, wenn die Formel $Na Cl$ verdoppelt, verdreifacht, oder beliebig vervielfacht, also: $Na_2 Cl_2$, $Na_3 Cl_3$, oder allgemein $Na x Cl x$ geschrieben wird, und welche von diesen Formeln die richtige ist, ob also das Moleculargewicht der einfachen Formel $Na Cl$, oder einem Vielfachen derselben entspricht, kann die Analyse allein nicht feststellen.

In dem vorliegenden Falle und bei ähnlichen einfachen Beispielen wird man nun zwar schon aus der anderweitig bekannten Werthigkeit der in der Verbindung enthaltenen Elemente schliessen können, ob die einfachste Formel oder welches Vielfache derselben richtig ist. Da sowohl das Natrium wie auch das Chlor einwerthig

ist, kann die Formel des Natriumchlorides nur $Na Cl$, nicht $Na_2 Cl_2$ lauten.

Aber nicht immer liegen die Verhältnisse so einfach; und in solchen Fällen bleibt nichts Anderes übrig, als dass man versucht, die Grösse des Moleculargewichtes zu bestimmen.

Die hierzu dienenden verschiedenen Methoden haben in neuester Zeit besonders für eine Classe von Verbindungen, nämlich für die Kohlenstoffverbindungen eine grosse Bedeutung erlangt, sind jedoch für die unorganischen Körper zur Zeit noch nicht allgemein anwendbar.

Dieser beschränkten Anwendbarkeit halber, und weil sie auch im elementaren analytischen Unterrichte ihre Stelle noch nicht finden können, sind diese Methoden in dem vorliegenden Buche nicht besprochen worden.

Zweiter Abschnitt.

Die besonderen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Elemente.

A. Die Gewichtsanalyse.

I. Die Metalle.

Vorbemerkungen.

Die quantitative Trennung der einzelnen Metallgruppen von einander.

Wie bei der qualitativen Analyse, so können auch bei quantitativen Bestimmungen die einzelnen Gruppen der Metalle durch ihre Gruppenreagentien aus den Lösungen ausgeschieden, und von einander getrennt werden. Wenn aber nur einzelne Metalle der verschiedenen Gruppen zu berücksichtigen sind, so kann deren Trennung von einander auch durch die besonderen Fällungsmittel geschehen.

Die Trennung der Gruppen von einander.

Es ist dieses Verfahren deswegen häufig vorzuziehen, weil man dann die zu bestimmenden Metalle sofort in der Form ausscheidet, in welcher man sie wägen will. Befinden sich z. B. Barium und Alkalimetalle in einer Lösung, so fällt man das Barium nicht erst durch das Gruppenreagens der Erdalkaligruppe, Ammoniumcarbonat, als Bariumcarbonat, $BaCO_3$, sondern durch Schwefelsäure als Bariumsulfat, $BaSO_4$.

Erste Gruppe:

Die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium und Ammoniumverbindungen).

A. Allgemeines Verhalten der Alkalimetalle.

Die Glieder dieser Gruppe werden sämtlich durch die Gruppenreagentien: Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat nicht ausgefällt.

Allgemeines Verhalten der Alkalimetalle.

Ferner ist die Mehrzahl aller Alkalisalze, einschliesslich der Ammoniumverbindungen, in Wasser leicht löslich. Es sind daher nur wenige Verbindungen der Metalle dieser Gruppe zu einer quantitativen Abscheidung und Bestimmung verwendbar.

Die Salze der eigentlichen Alkalimetalle unterscheiden sich von den Ammoniumverbindungen durch ihre grössere Beständigkeit beim Erhitzen: die Ammoniumsalze verflüchtigen sich schon bei schwachem Glühen vollständig, während die Salze der fixen Alkalien bei schwacher Rothgluth nicht flüchtig sind. Bei stärkerem Glühen verflüchtigen sich indessen auch die eigentlichen Alkalisalze, und zwar die Chloride leichter als die Sulfate.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Alkalimetalle.

Die Bestimmungsweisen des Kaliums.

1. Kalium. $K = 39.14$.

Beispiel: Kaliumchlorid oder Sylvit, KCl .

Das Kaliumchlorid muss für die quantitative Bestimmung vor der Wägung zur Entfernung mechanisch eingeschlossenen Wassers im Tiegel geglüht werden.

Das Kalium wird:

1. als Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, abgeschieden und bestimmt, oder
2. als Kaliumchlorid, KCl , oder
3. als Kaliumsulfat, $K_2 SO_4$, gewogen.

1. Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.

Die Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.

Wenn die Lösung eines Kaliumsalzes — am besten wird dazu eine salzsaure Lösung verwandt — mit Platinchlorid versetzt wird, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, das Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, das in Wasser schwer löslich, in wasserfreiem Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist. Die Metalle aller anderen Gruppen dürfen bei dieser Fällung nicht mehr zugegen sein, auch müssen die Ammoniumsalze zuvor durch Glühen entfernt werden, da das sonst sich bildende Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2 Pt Cl_6$, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Kaliumplatinchlorid besitzt, also mit diesem sich abscheiden würde. Ebenso wird auch das Lithium zweckmässig zuvor entfernt (s. S. 30 u. 31).

Dagegen kann Natrium noch in der Lösung vorhanden sein. Zu der Lösung der Chloride, welche möglichst keine freie Säure mehr enthält (aber auch nicht alkalisch reagiren darf), fügt man Platinchlorid in 10procentiger Lösung, bis die Lösung eine deutlich gelbe Farbe angenommen hat, und dampft die Lösung auf nicht siedendem

Wasserbade (bei 100° kann das Platindoppelsalz in der Lösung schon eine theilweise Zersetzung erleiden) bis zur Syrupsdicke ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol übergossen und mit einem Glasstabe umgerührt. Dabei geht das überschüssig zugesetzte Platinchlorid, sowie etwa vorhandenes Natriumplatinchlorid mit gelber Farbe in Lösung. Der hinterbleibende Rückstand muss rein gelb, krystallinisch und vollkommen einheitlich sein. Sollten diesem Rückstande aber noch farblose Krystalle beigemischt sein, so ist das Alkalichlorid noch nicht vollständig in das Platindoppelsalz übergeführt, und es bleibt nichts Anderes übrig, als den ganzen Rückstand nochmals wieder in heissem Wasser zu lösen, noch mehr Platinchlorid hinzuzufügen, und wieder auf dem Wasserbade zur Syrupsdicke einzudampfen. Der mit Alkohol übergossene Niederschlag wird auf einem vorher bei 110° getrockneten und darauf gewogenen Filter (oder einem Soxhlet'schen Asbestfilter) gesammelt und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr gibt. Das Filter wird sodann wieder bei 110° getrocknet und gewogen, und dieses Trocknen wiederholt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt.

Das alkoholische Filtrat kann, wenn Natriumsalze zugegen waren, noch das in Alkohol leicht lösliche Natriumplatinchlorid, $Na_2 PtCl_6 + 6 H_2O$, enthalten. Die weitere Verarbeitung dieser alkoholischen Lösung in diesem Falle siehe beim Natrium.

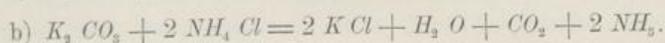
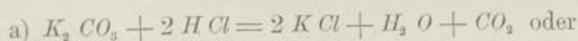
Diese Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid findet vor Allem Anwendung, wenn das Kalium vom Natrium zu trennen ist (siehe auch beim Natrium).

Der Ausfällung als Kaliumplatinchlorid lässt man häufig

2. eine Wägung des Kaliums als Kaliumchlorid

vorangehen. Dies geschieht namentlich dann, wenn Kalium und Natrium von einander zu trennen sind.

Um das Kalium in Kaliumchlorid überzuführen, kann man entweder, wenn Salze schwacher und flüchtiger Säuren, z. B. Kaliumcarbonat, $K_2 CO_3$, Kaliumnitrat, KNO_3 , u. s. w., vorliegen, diese mit Salzsäure, oder auch mit Ammoniumchlorid, $NH_4 Cl$, wiederholt abrauchen. Es finden dabei folgende Umsetzungen statt, z. B.:



Bestimmung als
Kaliumchlorid.

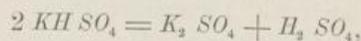
Liegen aber Salze nicht leicht flüchtiger, und durch Bariumchlorid fällbarer Säuren vor, z. B. Kaliumsulfat, K_2SO_4 , so löst man diese in Wasser auf, fällt die Säure durch Bariumchlorid aus heisser Lösung aus, und entfernt aus der von dem Bariumniederschlage abfiltrirten Lösung das überschüssig zugesetzte Bariumchlorid wiederum durch Ausfällung mittelst Ammoniumcarbonat. Nachdem auch dieser Niederschlag abfiltrirt ist, wird die nunmehr überschüssige Ammoniumsalze enthaltende Lösung in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft. Durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme vertreibt man darauf die Ammoniumsalze, und wägt schliesslich das schwach geglühte Kaliumchlorid, KCl . Ein zu starkes Glühen ist zu vermeiden, da dann die Alkalichloride sich theilweise verflüchtigen können.

3. Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat.

Bestimmung als
Kaliumsulfat.

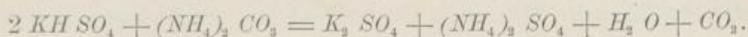
Wenn das Kalium als Salz einer schwachen und flüchtigen Säure — auch einer organischen Säure — vorliegt, und keine andern Metalle daneben vorhanden sind, so kann dieses Metall auch in das Sulfat übergeführt, und als solches gewogen werden. Dieses geschieht durch vorsichtiges Abrauchen des Kaliumsalzes mit einigen Tropfen Schwefelsäure in einem vorher gewogenen Platintiegel, oder einer Platinschale. Ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure ist hierbei zu vermeiden, und ist es besser, das Abrauchen mit kleinen Mengen von Säure mehrmals zu wiederholen. Bei der Analyse organischer Kaliumsalze ist ein mehrfaches Abrauchen mit Schwefelsäure ganz besonders nothwendig, da der bei der Zersetzung dieser Salze ausgeschiedene Kohlenstoff das Kaliumsulfat, K_2SO_4 , zu Kaliumsulfid, K_2S , reduciren kann.

Das Abrauchen geschieht am besten auf einem kleinen Luftbade, unter dem Abzuge, und erst nach Vertreibung der Hauptmenge der Säure auf freier Flamme. Da bei der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf das neutrale Kaliumsulfat, K_2SO_4 , sich saures, schwefelsaures Kalium, $KHSO_4$, bildet, das erst bei sehr hoher Temperatur wieder in neutrales Kaliumsulfat, unter Abgabe von Schwefelsäure, zurückverwandelt wird:



so ist es zweckmässig, um diese Umsetzung zu erleichtern, nach Vertreibung der freien Säure etwas festes Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, in den erkalteten Tiegel hineinzubringen, und von Neuem zu

erhitzen. Es findet dann leichter die Bildung des neutralen Kaliumsulfates nach folgender Gleichung statt:



Das Ammoniumsulfat verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen vollständig.

Da das Kaliumsulfat sehr viel schwieriger flüchtig als das Kaliumchlorid ist, also ohne Gefahr eines Verlustes stärker geglüht werden kann, so ist diese Bestimmungsweise des Kaliums derjenigen als Kaliumchlorid im Allgemeinen vorzuziehen. Sobald aber neben dem Kalium auch noch Natrium vorhanden ist, also der Wägung beider Metalle zusammen eine Trennung derselben von einander mittelst Platinchlorid folgt, bei der möglichst die Chloride vorliegen müssen (s. o.), so wird die zweite Methode angewandt, und werden die Alkalimetalle als Chloride gewogen.

2. Natrium. $Na = 23.06$.

Beispiel: Natriumchlorid, $Na Cl$.

Das Kochsalz muss vor der Wägung, wie das Kaliumchlorid, durch Glühen im Tiegel entwässert werden.

Die Bestimmungsweisen des Natriums.

Das Natrium wird

1. als Natriumchlorid, $Na Cl$, oder
2. als Natriumsulfat, $Na_2 SO_4$, gewogen.

Wenn Kalium gleichfalls zugegen ist, so kann das Natrium

3. nach oder vor der Wägung als Natriumchlorid auch in das in Wasser leicht lösliche Natriumplatinchlorid, $Na_2 PtCl_6 + 6 H_2 O$, übergeführt werden.

1. Die Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid, und

2. Die Bestimmung des Natriums als Natriumsulfat erfolgt in gleicher Weise und unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie beim Kalium (s. o.).

Ebenso wird auch

3. Die Ueberführung des Natriums in das in Wasser leicht lösliche Natriumplatinchlorid,

in gleicher Weise wie beim Kalium, ausgeführt. Die weitere Verarbeitung dieser Lösung siehe S. 26 f.

3. Lithium. $Li = 7.03$.

Die Bestimmungs-
weisen
des Lithiums.

Beispiel: Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 ; Lepidolith (vgl. auch die Analyse der Silicate).

Das Lithium wird am besten

1. in Lithiumsulfat, Li_2SO_4 , übergeführt und als solches gewogen, oder

2. zunächst in das Alkohol leicht lösliche Lithiumchlorid, $LiCl$, umgewandelt, und darauf wieder als Lithiumsulfat gewogen.

1. Die Bestimmung des Lithiums als Lithiumsulfat.

Wenn das Lithium als Sulfat bestimmt werden soll, so müssen zuvor alle andern Metalle, auch die Alkalimetalle, und ebenso alle nicht flüchtigen Säuren entfernt werden. Die Salze der flüchtigen Säuren, z. B. Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 , Lithiumchlorid, $LiCl$, u. s. w., aber werden durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure in einem Tiegel in das bei schwacher Rothgluth beständige (in Wasser leicht lösliche) Lithiumsulfat, Li_2SO_4 , übergeführt. Das schwach geglühte Lithiumsulfat wird darauf gewogen.

2. Die Ueberführung des Lithiums in Lithiumchlorid.

Sobald dem Lithiumsalze noch Salze anderer Metalle beigemischt sind, oder wenn das Lithium als Salz einer nicht flüchtigen Säure vorliegt, so kann das Lithium nicht ohne weiteres in das Sulfat übergeführt werden. Vielmehr müssen dann zunächst sowohl alle andern Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, als auch die nicht flüchtigen Säuren entfernt, und das Lithium in Lithiumchlorid, $LiCl$, umgewandelt werden.

Dieses Salz zeichnet sich durch seine leichte Löslichkeit in wasserfreiem Alkohol und Aether aus, und unterscheidet sich dadurch auch von den Chloriden der andern Alkalimetalle.

Die Entfernung aller andern Metalle aus der das Lithium enthaltenden Lösung geschieht nach den bei jenen Metallen besprochenen Methoden. Liegen Salze nicht flüchtiger Säuren vor, so können diese, wie z. B. die lithiumhaltigen Silicate, entweder durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch Fluorwasserstoffsäure, oder auch durch Schmelzen mit Soda und Potasche aufgeschlossen werden (s. bei den Silicaten), oder die Entfernung der Säuren und die Bildung von Lithiumchlorid geschieht nach der beim Kalium, S. 28, angegebenen Weise.

Die von allen andern Metallen (mit Ausnahme der Alkalimetalle), und von allen andern Säuren befreite Lösung wird darauf, zuletzt auf dem Wasserbade, ganz zur Trockne gebracht, und der trockene Rückstand in einem Kölbchen mit wasserfreiem Alkohol, oder einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Aether übergossen. Das mit einem Stopfen verschlossene Kölbchen wird 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und die erhaltene Lösung des Lithiumchlorides von dem etwa vorhandenen nicht gelösten Kaliumchlorid und Natriumchlorid abfiltrirt. Der Alkohol (und Aether) wird darauf auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler abdestillirt, der hinterbleibende Rückstand von Lithiumchlorid in Wasser gelöst, in einer vorher gewogenen Platinschale eingedampft, und nach 1) in Lithiumsulfat übergeführt, das gewogen wird.

4. Die Ammoniumverbindungen.

Beispiel: Ammoniumchlorid, $NH_4 Cl$, und Aluminium-Ammoniumsulfat (Ammoniakalaun), $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2 SO_4 + 24 H_2 O$. Die Bestimmungsweisen der Ammoniumverbindungen.

Die Ammoniumsalze werden

1. als Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2 Pt Cl_6$, abgeschieden und bestimmt, oder

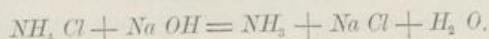
2. in freies Ammoniak NH_3 , übergeführt, das entweder wieder als Ammoniumplatinchlorid, oder maassanalytisch bestimmt werden kann. Diese letztere Bestimmungsweise s. im III. Abschnitt.

1. Die Bestimmung des Ammoniaks als Ammoniumplatinchlorid.

Wenn die Ammoniumsalze — am besten Ammoniumchlorid — allein, oder nur mit Natriumsalzen zusammen in Lösung vorhanden sind, so geschieht die Abscheidung und weitere Behandlung des Ammoniumplatinchlorides genau so, wie dies S. 26 f. für das Kaliumplatinchlorid beschrieben ist. (Der Niederschlag wird also auch auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, und bei 100—110° bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt.) Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.

2. Die Bestimmung der Ammoniumsalze durch Abscheidung von freiem Ammoniak.

Alle Ammoniumsalze werden bei der Einwirkung von Alkalihydroxyden unter Freiwerden von Ammoniak zerlegt, z. B.: Bestimmung durch Abscheidung des freien Ammoniaks.



Da das Ammoniak ein leicht flüchtiges Gas ist, so kann dasselbe durch Erhitzen vollständig ausgeschieden, und hierauf eine quantitative Bestimmung der Ammoniumsalze gegründet werden.

Zu diesem Zwecke werden die Ammoniumsalze in dem aus Fig. 1 ersichtlichen Apparate durch Destillation mit Natronlauge zerlegt, und das entweichende Ammoniak in vorgelegter Salzsäure aufgefangen.

Bei dieser Destillation ist das Folgende zu beachten.

Zunächst bringt man in den als Vorlage dienenden sogenannten Erlenmeyer'schen Kolben, sowie in das mit demselben verbundene kleine Absorptionsrohr verdünnte Salzsäure hinein. Sodann wird die zu analysirende Substanz in den Destillationskolben hineingewogen,

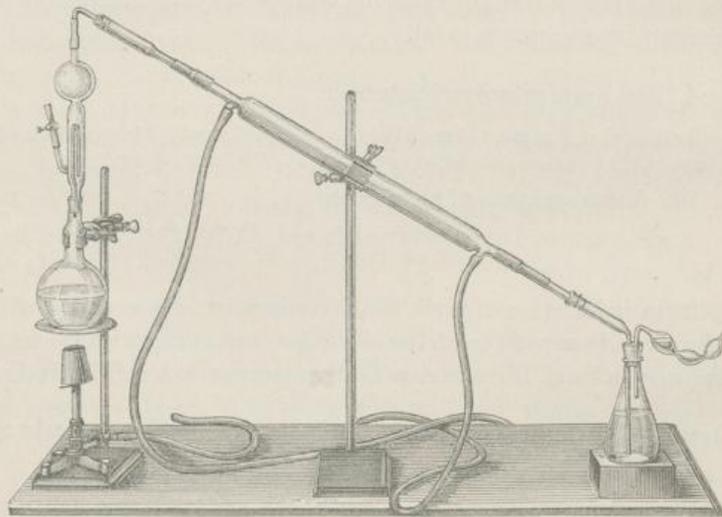


Fig. 1.

in Wasser aufgelöst, mit einer zur völligen Zersetzung jedenfalls hinreichenden Menge von Natronlauge versetzt, und der Kolben sofort mit dem Aufsatzrohr und dadurch mit dem Kühler verbunden. Das Aufsatzrohr hat den Zweck, ein mechanisches Mitüberreissen des fixen Alkalis durch die Wasserdämpfe zu verhindern. Die Destillation wird sogleich begonnen, und unter lebhaftem Sieden etwa eine halbe Stunde fortgesetzt. Sodann unterbricht man die Destillation, setzt dieselbe nach kurzer Pause nochmals etwa eine Viertelstunde fort, öffnet sodann den bis dahin durch eine Klemmschraube verschlossen gehaltenen, auf der seitlichen Röhre des Aufsatzes befindlichen Schlauch, verbindet das auf dem Erlenmeyer'schen Kolben befindliche kleine Absorptions-

rohr mit der Wasserstrahlpumpe oder mit einem Aspirator, und leitet nun etwa eine halbe Stunde Luft durch den ganzen Apparat hindurch. Sodann wird der Apparat auseinander genommen, die in dem Erlenmeyer'schen Kolben, sowie in dem Absorptionsrohr enthaltene salzsaure Lösung in eine Porzellanschale hineingespült, und das entstandene Ammoniumchlorid durch Eindampfen mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid übergeführt, das, wie oben beschrieben, weiter behandelt wird (s. S. 31).

Oder man fängt das aus dem Ammoniumsalz ausgeschiedene freie Ammoniak in einem abgemessenen Volumen einer Säure von bekanntem Gehalt auf (Normalsäure), und bestimmt die durch das Ammoniak nicht neutralisirte Säure volumetrisch (s. Maassanalyse).

Diese Bestimmung des Ammoniaks findet immer dann Anwendung, wenn neben den Ammoniumsalzen andere Metalle (ausser dem Natrium) zugegen sind.

C. Die Trennung der Alkalimetalle von allen andern Gruppen und von einander.

Die Trennung der Metalle der Alkaligruppe von allen andern Gruppen und von einander.

Beispiel für die Trennung des Kaliums vom Natrium: Seignettesalz, $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Eine abgewogene Menge des Salzes wird in einem Platintiegel durch anfangs vorsichtiges, allmählig stärker werdendes Erhitzen zersetzt. Es entstehen dabei die Carbonate beider Metalle, die völlig weiss aussehen müssen. Durch vorsichtiges Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure werden die Carbonate in die Chloride umgewandelt.

Beispiel für die Trennung des Ammoniaks von den andern Metallen: Ammoniakalaun, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Ausserdem vgl. die Analyse der Silicate.

I. Die Trennung der Alkalimetalle von allen andern Gruppen.

Da, wie oben angeführt wurde, die Alkalimetalle sämmtlich durch die Gruppenreagentien nicht gefällt werden, so geht der Bestimmung der eigentlichen Alkalien stets die Abscheidung aller andern Gruppen durch ihre Gruppenreagentien, oder auch wohl durch besondere Reagentien voraus.

Trennung von den andern Gruppen.

Die Trennung des Ammoniaks von allen andern Gruppen gründet sich auf die leichte Flüchtigkeit des Ammoniaks beim Erwärmen der Lösungen seiner Salze mit Alkalihydroxyden (s. S. 31 f.).

Buchka, Lehrbuch der analyt. Chemie. II. Theil.

II. Die Trennung der Alkalimetalle und der Ammoniumverbindungen von einander.

Wenn Verbindungen der Alkalimetalle und Ammoniumsalze vorliegen, so kann die Bestimmung aller dieser Verbindungen nicht mit derselben Menge von Substanz ausgeführt werden, sondern es müssen zur Bestimmung der eigentlichen Alkalimetalle einerseits, und zu derjenigen des Ammoniaks andererseits gesonderte Mengen der Substanz verwandt werden.

I. Die Bestimmung der Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium neben einander bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

a) Die Reactionen, auf welche sich die Trennung gründet.

Trennung der Alkalimetalle von den Ammoniumverbindungen und von einander.

Zur Trennung der Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium von einander werden am besten die Chloride verwandt. Daher müssen, wenn Salze anderer Säuren vorliegen, jene zunächst in Chloride übergeführt werden.

Ferner müssen die etwa vorhandenen Ammoniumsalze — mögen dieselben nun in der ursprünglichen Substanz enthalten gewesen, oder im Verlaufe der Analyse in die Lösung hineingekommen sein — entfernt werden, bevor die Trennung der eigentlichen Alkalimetalle von einander vorgenommen werden kann. Diese Beseitigung der Ammoniumsalze gründet sich auf ihre leichte Flüchtigkeit bei schwachem Glühen.

Zur Trennung der nach Vertreibung der Ammoniumsalze hinterbleibenden drei Metalle Kalium, Natrium und Lithium von einander benutzt man:

1. das verschiedene Verhalten ihrer trockenen Chloride gegen wasserfreien (absoluten) Alkohol und Aether: Lithiumchlorid ist auch in wasserfreiem Alkohol und Aether leicht löslich, während Kaliumchlorid und Natriumchlorid davon nicht gelöst werden (vgl. S. 30 f.).

Nachdem auf diese Weise das Lithiumchlorid entfernt ist, kann

2. das Kalium vom Natrium durch Ueberführung in das in Alkohol unlösliche Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, getrennt werden (Natriumplatinchlorid, $Na_2 Pt Cl_6 \cdot 6 H_2 O$, ist in Alkohol leicht löslich). Oder es kann die Menge der vorhandenen Kalium-

und Natriumsalze durch Ueberführung beider in die Chloride oder Sulfate, Wägung derselben und Bestimmung des Chlors oder der Schwefelsäure ermittelt werden.

b) Die Ausführung der Trennung der Alkalimetalle von den Ammoniumsalzen, und von einander.

Wenn Chloride der Alkalimetalle vorliegen, so können diese sofort zur Trennung der einzelnen Metalle von einander verwandt werden.

Falls aber Salze anderer Säuren vorhanden sind, so müssen sie zunächst in Chloride überführt werden. Dies geschieht in der beim Kalium, S. 27 und 28, hierfür angegebenen Weise.

Sobald die Lösung nur noch Alkalichloride enthält, wird sie, zuletzt in einer vorher gewögenen Platinschale auf dem Wasserbade, völlig zur Trockne gebracht, und durch vorsichtiges Erhitzen auf freier Flamme bis zum gleichbleibenden Gewichte von den Ammoniumsalzen befreit.

Entfernung der Ammoniumsalze.

Wenn auch Lithium zugegen ist, so muss dieses erst entfernt werden. Dieses geschieht auf folgende Weise:

1. Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium.

Zur Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium werden die völlig wasserfreien Alkalichloride in ein kleines Kölbchen hineingebracht, mit völlig wasserfreiem Alkohol (oder Alkohol und Aether) übergossen, und verschlossen unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die nicht in Lösung gegangenen Chloride von Kalium und Natrium werden darauf auf einem mit wasserfreiem Alkohol angefeuchteten Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen.

Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium.

Da hierbei kleine Mengen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid mit in Lösung gehen können, so wird das Gemisch von Alkohol und Aether (mit vorgelegtem Kühler) auf dem Wasserbade abdestillirt, und der hinterbleibende Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Alkohol und Aether bei Zimmertemperatur digerirt. Nachdem ein nunmehr verbleibender Rückstand wiederum abfiltrirt worden ist, wird die alkoholisch-ätherische Lösung des Lithiumchlorides durch Destillation eingeeengt, und das Lithiumchlorid schliesslich durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Lithiumsulfat, Li_2SO_4 , übergeführt, das gewogen wird.

Die von dem Alkohol und Aether nicht gelösten Alkalichloride aber werden, nachdem man sich durch spectroscopische Prüfung von der völligen Entfernung des Lithiums überzeugt hat, wie folgt weiter behandelt.

2. Trennung des Kaliums und Natriums von einander.

Trennung
des Kaliums und
Natriums
von einander.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums und Natriums neben einander kann, wie oben erwähnt, auf zwei Wegen erfolgen:

A. durch Ueberführung in die Platinchloriddoppelsalze, und

B. durch Wägung beider Metalle als Chloride, beziehungsweise als Sulfate, Bestimmung des Chlors, beziehungsweise der Schwefelsäure, und Berechnung des Gehaltes der Salze an Kalium und Natrium.

A. Trennung durch Ueberführung in die Platinchloriddoppelsalze.

Die Trennung des Kaliums und Natriums von einander mittelst Platinchlorid kann entweder so ausgeführt werden, dass beide Metalle nach der Trennung gewogen und bestimmt werden, oder aber, was häufig geschieht, so, dass nur das Kalium unmittelbar bestimmt, die Menge des Natriums aber mittelbar festgestellt wird.

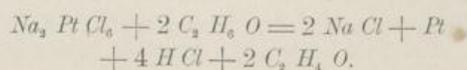
Unmittelbare
Trennung durch
Platinchlorid.

α) Unmittelbare Trennung und Bestimmung des Kaliums und Natriums mittelst Platinchlorid.

Wenn beide Metalle nach der Trennung gewogen und bestimmt werden sollen, so wird das Kalium zunächst als in Alkohol unlösliches Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, abgeschieden und bestimmt (s. S. 26 f.), das in der alkoholischen Lösung verbleibende Natriumplatinchlorid, $Na_2 Pt Cl_6 \cdot 6 H_2 O$, aber wieder in Natriumchlorid, $Na Cl$, zurückverwandelt.

Zu dem Zwecke wird die alkoholische, das Natriumplatinchlorid, und überschüssiges Platinchlorid enthaltende Lösung in einen Kolben hineingegossen, und der Alkohol auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler abdestillirt.

Hierbei findet schon ein theilweiser Zerfall des Natriumplatinchlorides statt, indem dasselbe sich mit dem Alkohol, $C_2 H_6 O$, unter Bildung von Aldehyd, $C_2 H_4 O$, nach folgender Gleichung umsetzt:



Metallisches Platin wird dabei als schwarzer Niederschlag ausgeschieden. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird der Rückstand im Kolben, welcher in der Regel noch unverändertes Natriumplatinchlorid enthält, in nicht zu viel Wasser aufgelöst. Um auch den letzten Rest des Platindoppelsalzes völlig zu zersetzen, kann man verschieden verfahren.

Entweder wird die wässrige noch gelbgefärbte Lösung vom Platin abfiltrirt, und in einer nicht zu grossen Porzellanschale (oder

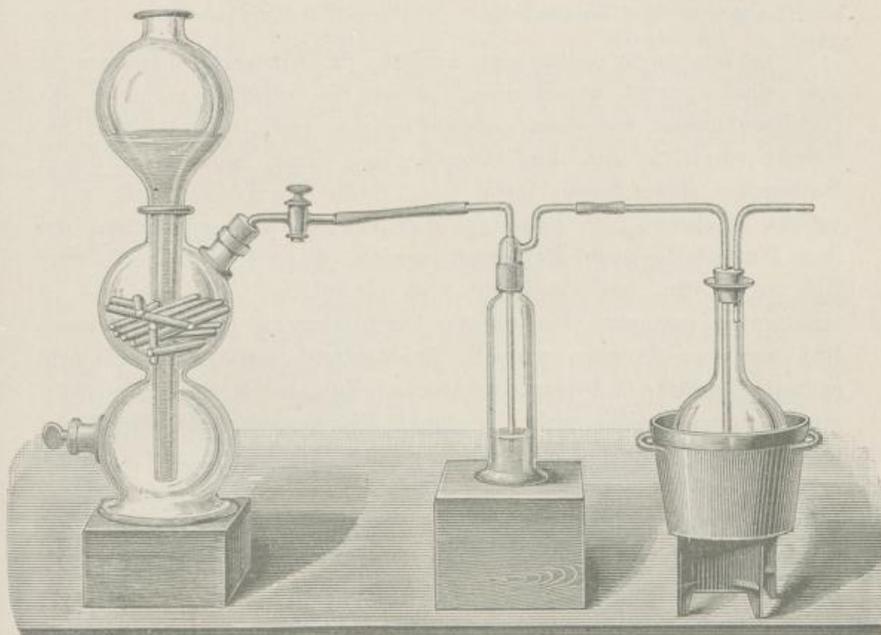
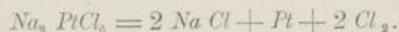
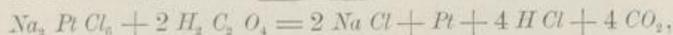


Fig. 2.

auch in einem Porzellantiegel) auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Durch Erhitzen des Rückstandes mit freier Flamme wird das noch vorhandene Natriumplatinchlorid gleichfalls zerlegt:



Diese Zersetzung kann erleichtert werden durch Hinzufügen einer kleinen Menge reiner Oxalsäure:



oder auch durch Erhitzen des Tiegels mit dem Natriumplatinchlorid im Wasserstoffstrom. (In diesem Falle wird am besten ein sogenannter Rose'scher Tiegel gewählt, vgl. S. 20.)

Endlich kann auch die völlige Reduction des Natriumplatinchlorides in wässriger Lösung durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre und bei 100° bewirkt werden.

Zu dem Zwecke übergießt man den nach dem Abdestilliren des Alkohols in dem Kolben noch verbleibenden Rückstand von Natriumplatinchlorid, Natriumchlorid und metallischem Platin mit Wasser, bringt die Natriumsalze durch Erwärmen in Lösung, und erhitzt diese Lösung in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade.

Nach etwa zweistündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom nimmt man den Apparat auseinander, filtrirt die erhaltene Lösung des Natriumchlorides von dem ausgeschiedenen metallischen Platin ab, wäscht sorgfältig aus, und dampft die Lösung, anfangs in einem Becherglase, über freiem Feuer, ein. Sollte die Lösung noch gelbgefärbt erscheinen, so muss das Erhitzen im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade noch fortgesetzt werden. Sobald aber die Lösung frei von Platin, und genügend weit eingedampft ist, wird sie in eine vorher gewogene Platinschale hineingebracht, auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht, das hinterbleibende Natriumchlorid schwach geglüht, und darnach gewogen. (Vgl. auch S. 29.) (Der Rückstand kann bisweilen noch eine dunkle Farbe zeigen, herrührend von der Zersetzung kohlenstoffhaltiger, aus dem Alkohol durch Oxydation entstandener Verbindungen. In solchem Falle muss das geglühte Natriumchlorid nochmals wieder in Wasser gelöst, von dem ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltrirt, wieder zur Trockne gebracht, geglüht und nochmals gewogen werden.)

Bestimmung des
Natriums aus der
Differenz.

β) Trennung des Kaliums vom Natrium mittelst Platinchlorid, und Bestimmung des Natriums aus der Differenz.

Die Trennung der beiden Alkalimetalle von einander und ihre Bestimmung kann auch so geschehen, dass beide nach Entfernung des Lithiums zunächst als Chloride in einer Platinschale gewogen werden, und darauf das Kalium als Kaliumplatinchlorid abgeschieden und bestimmt wird. Berechnet man aus der gefundenen Menge des Kaliumplatinchlorides die entsprechende Menge des Kaliumchlorides, und zieht diese von dem Gesamtgewicht beider Chloride ab, so ergibt der Gewichtsunterschied die Menge des Natriumchlorides.

B. Bestimmung des Kaliums und Natriums durch Wägung beider Metalle als Chloride, beziehungsweise als Sulfate, Bestimmung des Chlors, beziehungsweise der Schwefelsäure, und Berechnung des Gehaltes der Salze an Kalium und Natrium.

Eine Bestimmung beider Alkalimetalle Kalium und Natrium kann auch so geschehen, dass man beide nach Entfernung aller andern Metalle, auch des Lithiums, in einer Platinschale als Chloride oder als Sulfate wägt, und darauf das Gemisch dieser Salze wieder in Wasser auflöst. Bestimmt man sodann die Menge des in dieser Lösung befindlichen Chlors, beziehungsweise der Schwefelsäure, so lässt sich durch Rechnung in der S. 2 f. angegebenen Weise feststellen, wie viel Kalium und wie viel Natrium in dem vorliegenden Gemisch enthalten war.

Mittelbare Bestimmung des Kaliums und Natriums.

II. Die Trennung des Ammoniaks von den Alkalimetallen (sowie auch von allen andern Gruppen).

Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung des Ammoniaks, wenn neben dem Ammoniumsalze nur noch ein Natriumsalz vorhanden ist. In diesem Falle wird das Ammoniak aus der am besten wieder salzsauren Lösung durch Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2 PtCl_6$, abgeschieden, und als solches gewogen, während das gleichzeitig entstandene Natriumplatinchlorid in der Lösung verbleibt.

Trennung des Ammoniaks von den Alkalimetallen.

Sind aber neben dem Ammoniumsalze Kaliumsalze oder Salze irgend eines andern Metalles vorhanden, so kann das Ammoniak nicht sofort als Ammoniumplatinchlorid abgeschieden werden. Vielmehr muss in diesem Falle der Bestimmung des Ammoniaks eine Trennung desselben von allen andern Metallen vorausgehen. Diese Trennung geschieht durch Destillation mit Natronlauge, und weitere Bestimmung des entweichenden Ammoniaks in der S. 31 ff. angegebenen Weise.

Zweite Gruppe:

Die Erdalkalimetalle (Barium, Strontium, Calcium und Magnesium).

A. Allgemeines Verhalten der Erdalkalimetalle.

Die Metalle dieser Gruppe werden durch die drei ersten Gruppenreagentien: Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht ausgefällt. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Phosphate und Oxalate dieser Metalle, die

Verhalten der Erdalkalimetalle gegen die Gruppenreagentien.

durch Schwefelammonium aus ihren Lösungen ausgeschieden werden.

Dahingegen können die Erdalkalimetalle durch phosphorsaure, oder durch kohlensaure Alkalien gemeinsam aus ihren Lösungen ausgefällt werden. Indessen findet bei der quantitativen Analyse nur selten eine gemeinsame Abscheidung der ganzen Erdalkaligruppe durch eines jener Reagentien statt; vielmehr sucht man zugleich mit der Ausfällung eine Trennung der Erdalkalimetalle von einander, und von der nächstfolgenden Gruppe, den Alkalimetallen, herbeizuführen.

Die zu diesem Zwecke dienenden Reactionen s. S. 46 ff.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Erdalkalimetalle.

1. Barium. $Ba = 137.00$.

Beispiele:

a) Bariumchlorid, $Ba Cl_2 + 2 H_2 O$.

Analyse des Bariumchlorides.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Zur Bestimmung des Chlors wird zweckmässig eine besondere Menge verwandt, s. beim Chlor. Die Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

b) Bariumcarbonat, oder Witherit, $Ba C O_3$.

Analyse des Witherits.

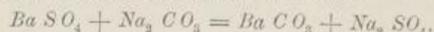
Der Witherit kann kleine Mengen von Blei, Eisen, Mangan und Calcium beigemischt enthalten. Zur Bestimmung der Metalle wird das feingepulverte Mineral in einem bedeckten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder, bei Anwesenheit von Blei, besser in verdünnter Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird zunächst das Blei durch Schwefelwasserstoff als Bleisulfid, $Pb S$, gefällt (s. beim Blei); darauf Eisen und Mangan durch Schwefelammonium als Eisensulfür, $Fe S$, und Mangansulfür, $Mn S$, ausgeschieden (s. bei der Eisengruppe). Die Trennung des Bariums und Calciums von einander s. S. 51. Die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser.

c) Bariumsulfat, oder Schwerspath, $Ba SO_4$.

Analyse des Schwerspaths.

Der Schwerspath kann kleine Mengen von Eisen und Aluminium, ferner vor Allem Strontium, sowie auch Calcium, und endlich Kieselsäure enthalten.

Die Aufschliessung des in Säuren nicht löslichen Schwerspathes geschieht durch Schmelzen des auf das Sorgfältigste gepulverten Minerals mit der gleichen Menge entwässerter Soda und der dreifachen Menge Potasche in einem Platintiegel. Dabei werden die Metalle in die in Wasser unlöslichen Carbonate übergeführt, während die Schwefelsäure und die etwa vorhandene Kieselsäure in Wasser leicht lösliche Alkalisalze bilden:



Nach etwa halbstündigem Erhitzen bis zum Schmelzen lässt man den Tiegel erkalten, legt ihn in eine genügend grosse Porzellanschale, und erwärmt diese so lange auf dem Wasserbade, bis die ganze Schmelze aufgeweicht ist. Darauf wird der Tiegel mit heissem Wasser sorgfältig abgespült und heraus-

genommen, und der in der Porzellanschale verbleibende Rückstand der Carbonate auf einem Filter gesammelt. Der Niederschlag auf dem Filter wird darauf mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction mehr auf Schwefelsäure gibt.

Das Filter mit dem Niederschlag wird getrocknet, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und der Niederschlag mit der Filterasche zusammen in einem bedeckten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst. Sollte dabei ein Theil des Niederschlages auch beim Erhitzen bis zum Sieden nicht gelöst werden, so ist die Aufschliessung unvollständig geblieben, und es bleibt nichts Anderes übrig, als den nicht gelösten Niederschlag abzufiltriren, nach genügendem Auswaschen zu trocknen, und nochmals mit dem Gemische der Alkalicarbonate zusammen zu schmelzen. Die weitere Verarbeitung der Schmelze erfolgt dann wie vorhin.

Sobald die erhaltene Schmelze durch Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst ist, wird die Lösung zweckmässig zunächst mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt, um etwa vorhandenes Eisen in Eisenoxydsalz überzuführen, und werden darauf Eisen und Aluminium durch Ammoniak als Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, und Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, ausgefällt und abfiltrirt. In dem Filtrate werden Barium, Strontium und Calcium nach S. 50 f. von einander getrennt.

In der von den Carbonaten abfiltrirten alkalischen Lösung befinden sich noch die Kieselsäure und die Schwefelsäure. Diese Lösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vorsichtig angesäuert, und die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad unlöslich gemacht. In der von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirten Lösung kann endlich die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt werden.

Das Barium wird:

1. als Bariumsulfat, $BaSO_4$, oder
2. als Bariumchromat, $BaCrO_4$, abgeschieden und bestimmt.

Die Bestimmungsweisen des Bariums.

1. Die Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat.

Das Barium wird auch noch aus stark verdünnten Lösungen durch Schwefelsäure leicht und vollständig als weisses Bariumsulfat, $BaSO_4$, ausgefällt.

Die Bestimmung als Bariumsulfat.

Diese Fällung geschieht bei der quantitativen Bestimmung am besten aus heisser und verdünnter Lösung, indem man zu der vorher mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerten und nahezu zum Sieden erhitzten Lösung verdünnte Schwefelsäure tropfenweise so lange hinzusetzt, bis der Niederschlag sich anscheinend nicht weiter vermehrt. Das Bariumsulfat setzt sich dann schnell als krystallinischer Niederschlag ab. Sobald die Flüssigkeit vollständig wasserklar geworden ist, versucht man, ob auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure noch wieder eine Fällung eintritt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man die klare Lösung zunächst, möglichst ohne den Nieder-

schlag aufzurühren, auf das Filter, und wäscht den Niederschlag selbst, anfangs im Becherglase, dann auf dem Filter, sehr sorgfältig und lange mit siedend heissem Wasser aus, besonders dann, wenn gleichzeitig andere Salze in der Lösung vorhanden sind. Denn das Bariumsulfat hat die unangenehme Eigenschaft, einen Theil der etwa in der Lösung befindlichen Salze, besonders auch aus salpetersaurer Lösung, mit sich herniederzureissen.

Ferner ist auch noch darauf zu achten, dass das Bariumsulfat leicht an den Wandungen des Becherglases wie des Trichters sich in die Höhe zieht, und darf man daher das Filter nicht zu weit mit Flüssigkeit auffüllen, um Verlusten vorzubeugen.

Der völlig ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einen gewogenen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und die Filterasche mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, um das beim Verbrennen des Filters durch die reducirende Wirkung des Kohlenstoffs entstandene Bariumsulfid, $Ba S$, wieder in Bariumsulfat zurückzuverwandeln:



und:



Die Schwefelsäure wird sodann vorsichtig (unter dem Abzuge!) mit kleiner Flamme fortgeraucht, der Tiegel schliesslich kurze Zeit scharf geglüht, und nach dem Erkalten gewogen.

Zur Sicherheit kann das Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure nochmals wiederholt, und der geglühte Rückstand nach dem Erkalten wiederum gewogen werden.

Diese Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat findet ausschliesslich immer dann Anwendung, wenn sich das Barium entweder allein, oder mit solchen Metallen zusammen in der Lösung befindet, welche durch Schwefelsäure nicht gefällt werden. Nur bei Gegenwart der durch Schwefelsäure auch fällbaren Metalle, wie Blei und Strontium, müssen diese entweder zuvor auf irgend eine Weise entfernt werden (das Blei durch Schwefelwasserstoff), oder man scheidet das Barium nicht als Sulfat, sondern als Chromat ab (s. u.), und trennt es auf diese Weise von dem Strontium.

In Salzen kohlenstoffhaltiger Säuren kann das Barium durch unmittelbares wiederholtes Abrauchen einer gewogenen Menge mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und scharfes Glühen, bis zum völligen Verschwinden des Kohlenstoffs, bestimmt werden.

2. Die Bestimmung des Bariums als Bariumchromat.

Das Barium wird nur dann als Bariumchromat, $BaCrO_4$, durch Ammoniumbichromat gefällt, wenn es vom Strontium getrennt werden soll. Das Nähere dieser Bestimmung siehe bei der Trennung des Bariums vom Strontium, S. 50 u. 51.

Die Bestimmung
als
Bariumchromat.

2. Strontium. $Sr = 87.52$.

Beispiele:

a) Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

b) Strontiumcarbonat, oder Strontianit, $SrCO_3$.

Der Strontianit kann wechselnde Mengen von Calcium enthalten. Zur Bestimmung der Metalle vgl. S. 40, zur Bestimmung der Kohlensäure s. diese.

c) Strontiumsulfat, oder Coelestin, $SrSO_4$.

Der Coelestin kann kleine Mengen von Eisen, Barium, Calcium, sowie auch Kieselsäure enthalten. Zur Aufschliessung und Analyse des Minerals s. S. 40 und S. 41.

Analyse
des Strontianits.

Analyse
des Coelestins.

Das Strontium wird stets als Strontiumsulfat, $SrSO_4$, abgeschieden und gewogen.

Die Bestimmung des Strontiums als Strontiumsulfat.

Da das Strontiumsulfat erheblich leichter löslich in Wasser und Säuren ist, als das Bariumsulfat, so darf die Abscheidung des Strontiums durch Schwefelsäure nicht wie beim Barium aus heisser und stark verdünnter Lösung geschehen. Vielmehr muss die Schwefelsäure zu der kalten und mässig verdünnten Lösung des Strontiumsalzes gegeben, und durch Hinzusetzen einer der vorhandenen Flüssigkeit an Volumen gleichen Menge von Alkohol die Fällung vollständig gemacht werden. Nach völliger Klärung der Lösung wird das Strontiumsulfat abfiltrirt, mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure in dem Filtrate ausgewaschen und getrocknet.

Die Bestimmung
des Strontiums als
Strontiumsulfat.

Die weitere Vorbereitung des getrockneten Strontiumsulfates für die Wägung geschieht gerade so, wie dies beim Bariumsulfat beschrieben ist.

Bei dieser Bestimmungsweise des Strontiums wird vorausgesetzt, dass keine andern durch Schwefelsäure und Alkohol gleichfalls fällbaren Verbindungen in der Lösung vorhanden sind. Deswegen sind auch alle andern Metalle nach Möglichkeit zuvor aus der Lösung zu entfernen.

Die Bestimmung des Strontiums in Salzen organischer Säuren geschieht wie die des Bariums in dem gleichen Falle.

3. Calcium. $Ca = 40.01$.

Beispiele:

Analyse
des Kalkspath.

a) Calciumcarbonat, oder Kalkspath, $CaCO_3$.

Der Kalkspath kann kleine Mengen von Eisen, Zink, Mangan, Magnesium, sowie von Kieselsäure und Fluor enthalten.

Zur Bestimmung der Metalle vgl. S. 40 und S. 41; zur Bestimmung der Kieselsäure S. 41; zur Bestimmung des Fluors s. dieses.

Analyse
des Gypses.

b) Calciumsulfat, oder Gyps, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Zur Aufschliessung des Minerals s. S. 40; zur Bestimmung der Schwefelsäure auch S. 41f.; zur Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

Das Calcium wird als Calciumoxalat, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, gefällt und als Calciumoxyd, CaO , oder als Calciumsulfat, $CaSO_4$, gewogen.

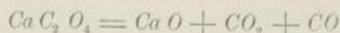
Die Bestimmung des Calciums durch Fällung als Calciumoxalat, und Wägung als Calciumoxyd oder als Calciumsulfat.

Die Bestimmung
des Calciums als
Oxalat.

Das Calcium wird aus den Lösungen seiner Salze durch Ammoniumoxalat als Calciumoxalat, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, gefällt. Die Fällung wird aus heisser Lösung vorgenommen, nachdem vorher die etwa vorhandenen freien Säuren durch Ammoniak neutralisirt worden sind. Sobald sich der Niederschlag völlig abgeschieden hat, wird er abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Das getrocknete Calciumoxalat wird darauf in einem Platintiegel, nach dem Verbrennen des Filters am Platindraht, etwa 20 Minuten mit der Gebläseflamme erhitzt, nach dem Erkalten gewogen, und wieder geglüht, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet.

Es wird so aus dem Calciumoxalat das feuerbeständige Calciumoxyd gebildet:



Zur Controle kann das erhaltene Calciumoxyd nach der Wägung mit Wasser angefeuchtet, und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, um es so in Calciumsulfat überzuführen. Nachdem die freie Schwefelsäure im Luftbade abgeraucht ist, glüht man kurze Zeit noch mit freier Flamme, und wägt das Calciumsulfat.

In Salzen organischer Säuren kann das Calcium, wie Barium und Strontium, durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt, und als solches gewogen werden.

4. Magnesium. $Mg = 24.38$.

Beispiele:

Analyse
des Magnesits.

a) Magnesiumcarbonat, oder Magnesit, $MgCO_3$.

Der Magnesit kann kleine Mengen von Eisen, Mangan, Calcium, sowie von Kieselsäure enthalten. Zur Bestimmung der Metalle s. S. 40, zur Bestimmung der Kieselsäure S. 40 und S. 41.

b) Magnesiumsulfat, oder Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Das Magnesium wird

1. als Magnesiumammoniumphosphat, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, abgeschieden, und als Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, bestimmt. Bei der Trennung von den Alkalimetallen kann es

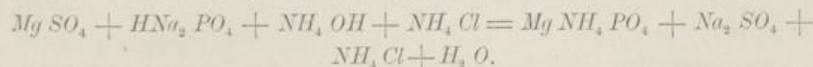
Die Bestimmungsweisen des Magnesiums.

2. auch zunächst als Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, oder als Magnesiumoxyd, MgO , abgeschieden und dann wieder als Pyrophosphat bestimmt werden.

1. Die Bestimmung des Magnesiums durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat, und Wägung als Magnesiumpyrophosphat.

Wenn die Lösungen der Magnesiumsalze mit Dinatriumphosphat, Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzt werden, so scheidet sich Magnesiumammoniumphosphat, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, als feinkrystallinischer Niederschlag aus der Lösung aus:

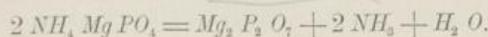
Die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat.



Zu dieser Fällung kann statt des Dinatriumphosphates auch das Ammoniumnatriumphosphat, oder Phosphorsalz, $HNH_4NaPO_4 \cdot 4H_2O$, Anwendung finden. Der Zusatz des Ammoniumchlorides soll die sonst durch das Ammoniak erfolgende Abscheidung von Magnesiumhydroxyd verhindern.

Die Fällung muss in der Kälte vorgenommen werden, und das langsam in feinen nadelförmigen Krystallen sich ausscheidende Magnesiumammoniumphosphat erst nach mehrstündigem (bis zu zwölfstündigem) Stehen abfiltrirt, und mit kaltem, Ammoniak haltendem Wasser ausgewaschen werden. (Das Filtrat darf erst fortgegeben werden, wenn nach weiterem mehrstündigen Stehen keine erneute Abscheidung mehr eingetreten ist.) Sollte der Niederschlag amorph ausgefallen sein, so muss er nochmals in Salzsäure gelöst, und durch Ammoniak wieder ausgefällt werden.

Das Magnesiumammoniumphosphat wird nach dem Verbrennen des Filters im Porzellantiegel scharf bis zum gleichbleibenden Gewicht erhitzt. Es wird so Magnesiumpyrophosphat erhalten:



2. Die Ausscheidung des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd und als Magnesiumoxyd findet nur zur Trennung von den Alkalien statt. Das Nähere s. S. 47 ff.

C. Die Trennung der Erdalkalimetalle von allen anderen Gruppen, und von einander.

1. Die Trennung der Erdalkalimetalle von allen andern Gruppen.

Die Trennung der Erdalkalimetalle von allen andern Gruppen.

Es ist schon darauf hingewiesen worden (s. S. 39), dass die Erdalkalimetalle durch die Gruppenreagentien Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff überhaupt nicht, und durch Schwefelammonium nur dann ausgefällt werden, wenn sie als Phosphate oder als Oxalate in der Lösung vorhanden sind. Die Trennung der Erdalkalimetalle von den durch jene Gruppenreagentien fällbaren Gruppen geschieht daher stets so, dass zunächst diese Gruppen durch ihre Gruppenreagentien ausgefällt werden. (Die Trennung der Erdalkaliphosphate und Erdalkalioxalate von den Metallen der Eisen-Gruppe s. bei der Phosphorsäure und der Oxalsäure.)

Uebrigens können, wenn nur einzelne bestimmte Metalle anderer Gruppen neben den Erdalkalimetallen vorhanden sind, statt der Gruppenreagentien auch besondere Reagentien zur Trennung verwandt werden. So kann z. B. die Trennung des Aluminiums und Eisens von den Erdalkalimetallen statt durch Schwefelammonium auch durch Ammoniak allein bewirkt werden, bei Gegenwart von Magnesiumsalzen unter Hinzufügen von Ammoniumchlorid.

Die Trennung der Erdalkalimetalle von den Alkalien.

Die Trennung der Erdalkalimetalle von den Alkalien geschieht nicht durch ein gemeinsames Gruppenreagens, sondern der Reihe nach durch besondere Reagentien. Die Trennung der Erdalkalimetalle vom Ammoniak s. S. 31 f.

a) Die Trennung des Bariums von den Alkalimetallen.

Trennung des Bariums von den Alkalien.

Um das Barium von den Alkalimetallen zu trennen, fällt man das Barium aus heisser Lösung nach S. 41 als Bariumsulfat aus.

Die Bestimmung der Alkalimetalle in dem Filtrate geschieht nach S. 26 ff.

b) Die Trennung des Strontiums von den Alkalimetallen.

Trennung des Strontiums von den Alkalien.

Zur Trennung des Strontiums von den Alkalimetallen wird die Lösung dieser Metalle mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol versetzt, und das Strontium dadurch als Strontiumsulfat nach S. 43 ausgefällt.

In dem Filtrate werden die Alkalimetalle nach dem Abdestilliren oder Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade nach S. 34 ff. von einander getrennt und bestimmt.

Ebenso verfährt man auch, wenn Barium und Strontium zusammen von den Alkalimetallen getrennt werden sollen.

c) Die Trennung des Calciums von den Alkalimetallen.

Von den Alkalimetallen wird das Calcium durch Abscheidung als Calciumoxalat mittelst Ammoniumoxalat getrennt (s. S. 44).

Trennung des Calciums von den Alkalien.

Das überschüssig zugesetzte Ammoniumoxalat muss nach dem Eindampfen der Lösung durch Erhitzen des trockenen Rückstandes zerstört, oder durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Bariumchlorid ausgefällt werden (überschüssig zugesetztes Bariumchlorid wird durch Ammoniumcarbonat beseitigt), bevor die Alkalimetalle bestimmt werden können.

Wenn ausser dem Calcium gleichzeitig auch Barium und Strontium oder eines dieser Metalle von den Alkalien getrennt werden sollen, so fällt man diese Erdalkalimetalle zusammen entweder durch Schwefelsäure und Alkohol als Sulfate, oder durch Ammoniumcarbonat als Carbonate aus, und trennt die in diesem Niederschlage enthaltenen Metalle nach S. 49 ff.

d) Die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen.

Beispiel:

Carnallit, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$.

Analyse des Carnallits.

Die Bestimmung des Chlors, die mit einer besonderen Menge von Substanz auszuführen ist, s. beim Chlor, ebenso die Bestimmung des Wassers beim Wasserstoff.

Die quantitative Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen gründet sich darauf, dass das Magnesium entweder auf nassem Wege in das in Wasser nicht lösliche Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, oder auf trockenem Wege in das in Wasser unlösliche Magnesiumoxyd, MgO , übergeführt wird.

Trennungswesen des Magnesiums von den Alkalien.

1. Die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen durch Ueberführung in Magnesiumhydroxyd.

Die Abscheidung des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd geschieht auf nassem Wege durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Barytwasser:

Trennung des Magnesiums von den Alkalien mittelst Barytwasser.



Alle andern Metalle müssen zuvor aus der Lösung entfernt sein. Sollten ferner durch Bariumhydroxyd fällbare Säuren (Schwefelsäure,

Oxalsäure u. s. w.) in der Lösung enthalten sein, so müssen sie durch Bariumchlorid ausgefällt, und durch Filtration beseitigt werden, bevor man das Magnesium durch Barytwasser abscheiden kann.

Zu der nur noch das Magnesium und die Alkalimetalle als Chloride enthaltenden und erwärmten Lösung setzt man Barytwasser in nicht zu grossem Ueberschuss hinzu, filtrirt nach dem Absetzen den erhaltenen Niederschlag ab, und wäscht ihn sorgfältig mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag, welcher neben dem Magnesiumhydroxyd auch noch Bariumcarbonat (entstanden durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das Barytwasser) enthält, wird auf dem Filter in erwärmter verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und aus der zum Sieden erhitzten Lösung das Barium durch Schwefelsäure abgeschieden (s. S. 41).

Nachdem das erhaltene Bariumsulfat abfiltrirt ist, wird endlich das Magnesium aus dem Filtrate durch Dinatriumphosphat, Ammoniak und Ammoniumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt (s. S. 45).

Die von dem Magnesiumhydroxyd und dem Bariumcarbonat abfiltrirte Lösung enthält neben den Alkalimetallen noch Barium. Dieses wird aus der heissen Lösung wiederum durch Schwefelsäure gefällt, und die Bestimmung und Trennung der Alkalimetalle von einander nach S. 26 ff. vorgenommen.

2. Die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen durch Ueberführung in Magnesiumoxyd.

Trennung des
Magnesiums
von den Alkalien
mittelst
Quecksilberoxyd.

Die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen kann auch auf trockenem Wege durch Erhitzen der Metallchloride mit Quecksilberoxyd vorgenommen werden. Das Magnesiumchlorid setzt sich dabei folgendermaassen um:



Bei dieser Methode der Trennung dürfen nur die Chloride des Magnesiums und der Alkalimetalle in der Lösung enthalten sein.

Ferner muss das Quecksilberoxyd völlig rein sein, und ohne Hinterlassung eines Rückstandes sich verflüchtigen.

Die durch Erhitzen, zuletzt in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade, nahezu zur Trockne eingedampften Chloride werden mit wenig Wasser angefeuchtet, mit dem Quecksilberoxyd vermischt und wieder auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht. Sodann wird

der Tiegel, unter einem gut ziehenden Abzuge, mit anfangs kleiner, allmählig verstärkter Flamme geglüht.

Nach vollständiger Verflüchtigung der Quecksilberverbindungen lässt man erkalten, laugt den Inhalt des Tiegels mit Wasser aus, und bringt dadurch die unverändert gebliebenen Alkalichloride in Lösung, während das entstandene Magnesiumoxyd ungelöst zurückbleibt.

Dieser Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, und auf dem Filter in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst. Aus dieser Lösung fällt man schliesslich das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat nach S. 45 aus. (Sollten kleine Mengen von Quecksilber sich nicht verflüchtigt haben, und beim Behandeln des das Magnesiumoxyd enthaltenden Niederschlages mit in Lösung gehen, so wird dieses Metall vor der Abscheidung des Magnesiums durch Fällung als Quecksilbersulfid, $Hg S$, mittelst Schwefelwasserstoff beseitigt.)

In der von dem Magnesiumoxyd abfiltrirten wässrigen Lösung werden die Alkalimetalle nach S. 26 ff. bestimmt, bezw. von einander getrennt.

2. Die Trennung der Erdalkalimetalle von einander.

Die Trennung der Erdalkalimetalle von einander.

a) Die Trennung des Bariums von den andern Metallen der Gruppe.

1. Die Trennung des Bariums vom Strontium.

Beispiele:

Bariumchlorid, $Ba Cl_2 \cdot 2 H_2 O$, und Strontiumchlorid, $Sr Cl_2 \cdot 6 H_2 O$; ferner Schwerspath, s. S. 40.

a) Die Reactionen, auf welche sich die Trennung gründet.

Zur Trennung des Bariums vom Strontium sind verschiedene Reactionen vorgeschlagen worden, und zwar:

Trennungsweisen des Bariums vom Strontium.

1. Solche, welche darauf beruhen, dass beide Metalle durch Schwefelsäure als nur äusserst wenig lösliche Sulfate gefällt werden, die sich gegen Alkalicarbonate verschieden verhalten. Während Strontiumsulfat schon in der Kälte durch Ammoniumcarbonat in Strontiumcarbonat umgewandelt wird, und die gleiche Reaction auch eintritt bei der Einwirkung von Natrium- oder Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Kaliumsulfat, soll das Bariumsulfat weder durch Ammoniumcarbonat allein, noch auch durch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Kaliumsulfat verändert werden. Man würde also beim Behandeln eines Gemisches von Bariumsulfat und von Strontiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat allein, oder mit einer Lösung von Natriumcarbonat

Qualitative Trennung durch theilweise Umwandlung der Sulfate in Carbonate.

und von Kaliumsulfat ein Gemisch von Bariumsulfat und von Strontiumcarbonat erhalten, und das letztere könnte dann durch Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht werden. Neuere Untersuchungen von Fresenius*) haben aber gezeigt, dass diese Methoden der Trennung quantitativ nicht anwendbar sind.

2. Ferner hat man eine Trennung des Bariums vom Strontium:

Qualitative Trennung mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure.

a) Durch Abscheidung des ersteren Metalles als Kieselfluorbarium, $SiFl_3Ba$, mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure versucht. Auch diese Reaction ist jedoch nach Fresenius**) für quantitative Zwecke nicht gut brauchbar;

Quantitative Trennung mittelst Ammoniumbichromat.

b) endlich kann das Barium vom Strontium getrennt werden durch Ausfällung des Bariums als Bariumchromat, $BaCrO_4$, mittelst Alkalichromat, während Strontium durch dieses Reagens nicht gefällt wird. Diese Reaction kann nach Fresenius***) zur quantitativen Trennung des Bariums vom Strontium Verwendung finden, wenn folgendermaassen verfahren wird.

b) Die Ausführung der Trennung des Bariums und Strontiums von einander.

Die Fällung des Bariumchromates wird am besten durch Ammoniumbichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, aus essigsaurer Lösung vorgenommen. Das hierzu nöthige Ammoniumbichromat wird folgendermaassen bereitet.

Bereitung der Lösung des Ammoniumbichromates.

Eine abgewogene Menge von reinem Chromsäureanhydrid, CrO_3 , wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit wässrigem Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit rein gelb gefärbt erscheint. Sodann fügt man eine gleiche Menge von Chromsäureanhydrid zur Lösung, dampft die Lösung ein, und lässt das Ammoniumbichromat auskrystallisiren. Das so erhaltene Salz wird darauf in Wasser gelöst, und die verdünnte orangegelbe Lösung mit so viel Ammoniak versetzt, dass sie weder sauer noch alkalisch reagirt.

Diese Lösung kann zur Trennung des Bariums vom Strontium benutzt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass beide Metalle als Chloride vorliegen. Wenn daher andere, in Wasser nicht lösliche Salze, z. B. Sulfate oder Carbonate, vorliegen, so müssen diese zuerst in die Chloride übergeführt werden, die Sulfate, indem man sie mit fester Soda zusammenschmilzt, die erkaltete Schmelze mit

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 29, S. 20—28.

**) Ibidem S. 143—160.

***) Ibidem 413—430.

Wasser auslaugt, und den erhaltenen Niederschlag der Carbonate nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser in Chlorwasserstoffsäure auflöst (vgl. S. 40 und S. 41), die Carbonate, indem man sie so gleich mittelst Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt.

Die so erhaltene Lösung von Bariumchlorid und Strontiumchlorid, welche keine freie Chlorwasserstoffsäure mehr enthalten soll, wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, erwärmt und heiss mit überschüssigem Ammoniumbichromat versetzt. Nach einstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag von Bariumchromat zunächst durch Decantiren gereinigt, dann auf dem Filter mit einer stark verdünnten Lösung von Ammoniumbichromat ausgewaschen, bis sich in dem Filtrate durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat kein Strontium mehr nachweisen lässt. Sodann wird mit warmem, destillirtem Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniumbichromates nachgewaschen. Da das Bariumchromat stets kleine Mengen von Strontium mit herniederreiss, so muss darauf der Niederschlag vom Filter wieder heruntergespritzt und in nicht zu viel verdünnter Salpetersäure aufgelöst werden. Zu dieser Lösung fügt man darauf Ammoniumacetat, um die freie Salpetersäure zu binden, und darauf Ammoniumbichromat, bis ein Geruch nach Essigsäure nicht mehr wahrnehmbar ist. Nach einstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag von Bariumchromat wieder abfiltrirt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt. Das Bariumchromat wird darauf getrocknet, das Filter vorsichtig in einem Platintiegel verbrannt, und der Niederschlag schwach geglüht. (Ein starkes Glühen ist zu vermeiden, da dann das Bariumchromat eine theilweise Reduction zu Chromoxyd und Bariumoxyd erleiden kann.)

Die Abscheidung
des Bariums
durch Ammonium-
bichromat.

Die von dem Bariumchromat abfiltrirten Lösungen werden zur Bestimmung des Strontiums vereinigt, mit wenig Salpetersäure angesäuert, und das Strontium heiss durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat als Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, gefällt. Da dieser Niederschlag aber stets noch kleine Mengen von Chromsäure enthält, so löst man ihn in Chlorwasserstoffsäure wieder auf, und fällt das Strontium schliesslich durch Schwefelsäure und Alkohol als Strontiumsulfat. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. S. 43.

Die Bestimmung
des Strontiums im
Filtrat.

3. Die Trennung des Bariums vom Calcium und vom Magnesium.

Vom Calcium und vom Magnesium lässt sich das Barium durch Ausfällung als Bariumsulfat aus heisser, und schwach mit Chlor-

wasserstoffsäure angesäuerter Lösung (sowie auch vom Calcium als Bariumchromat) trennen. Nachdem das Bariumsulfat abfiltrirt und auf das Sorgfältigste mit heissem Wasser ausgewaschen ist, wird das Calcium nach S. 44, das Magnesium nach S. 45 bestimmt.

b) Die Trennung des Strontiums vom Calcium und vom Magnesium.

1. Die Trennung des Strontiums vom Calcium.

Beispiel:

Strontianit, $SrCO_3$. Das Mineral enthält wechselnde Mengen von Calcium. S. S. 43.

a) Die Reaction, auf welche sich die Trennung gründet.

Trennung des
Strontiums und
Calciums mittelst
der Nitrate.

Die Trennung des Strontiums vom Calcium gründet sich darauf, dass Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, in wasserfreiem Alkohol und Aether unlöslich, Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, aber darin löslich ist.

b) Die Ausführung der Trennung des Strontiums und Calciums.

Wenn die Carbonate beider Metalle vorliegen, so werden diese sofort in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und so in die Nitrate übergeführt.

Liegen in Wasser lösliche Salze vor, so fällt man zunächst aus der wässrigen Lösung beide Metalle mittelst Ammoniumcarbonat als Carbonate aus. Wenn aber in Wasser nicht lösliche Salze, z. B. Sulfate, vorliegen, werden diese durch Schmelzen mit fester Soda in die Carbonate umgewandelt. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Carbonate werden darauf auf das Sorgfältigste mit heissem Wasser ausgewaschen, und schliesslich in verdünnter Salpetersäure gelöst.

Die so erhaltene salpetersaure Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem durch einen Korkstopfen zu verschliessenden Kölbchen mit wasserfreiem Alkohol und Aether übergossen, und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Das Calciumnitrat geht in Lösung, während das Strontiumnitrat ungelöst zurückbleibt, und auf einem mit absolutem Alkohol angefeuchteten Filter gesammelt werden kann.

Nachdem der Niederschlag mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen worden ist, wird das Strontiumnitrat in Wasser gelöst, und als Strontiumsulfat nach S. 43 bestimmt.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat wird durch Destillation mit vorgelegtem Kühler eingengt, das Calciumnitrat wieder in Wasser gelöst, und das Calcium nach S. 44 bestimmt.

Wenn Barium, Strontium und Calcium gleichzeitig vorliegen, und von einander zu trennen sind, so scheidet man zuerst das Barium

nach S. 50 f. als Bariumchromat ab, fällt darauf Strontium und Calcium zusammen durch Ammoniumcarbonat als Carbonate, und behandelt diese, wie oben angegeben, weiter.

2. Die Trennung des Strontiums vom Magnesium.

Um das Strontium vom Magnesium zu trennen, fällt man das Strontium nach S. 43 durch Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als Strontiumsulfat aus. In dem Filtrate von diesem Niederschlage wird das Magnesium nach S. 45 als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt.

Trennung des Strontiums vom Magnesium als Sulfat.

c) Die Trennung des Calciums vom Magnesium.

Beispiel:

Dolomit, $CaCO_3 + MgCO_3$.

Der Dolomit kann kleine Mengen von Eisen, Aluminium, sowie von Kieselsäure enthalten. Das Mineral wird in einem bedeckten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, und von der etwa ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. Die Abscheidung des Eisens und Aluminiums s. S. 41; die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser.

Analyse des Dolomits.

Die Trennung des Calciums vom Magnesium geschieht stets durch Fällung des Calciums als Calciumoxalat, mittelst Ammoniumoxalat, aus ammoniakalischer Lösung (s. S. 44).

Trennung des Calciums und Magnesiums mittelst Ammoniumoxalat.

Um die Abscheidung von Magnesium durch Ammoniak zu verhindern, muss eine genügende Menge von Ammoniumchlorid zur Lösung hinzugefügt werden. Da aber dem Calciumoxalat auch dann noch kleine Mengen von Magnesiumoxalat beigemischt sein können, so wird der abfiltrirte und mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag von Calciumoxalat auf dem Filter in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst, und durch Ammoniak wieder ausgefällt. Die weitere Verarbeitung des Calciumoxalates s. S. 44.

Aus der von dem Calciumoxalat abfiltrirten Lösung wird das Magnesium nach S. 45 als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt.

Dritte Gruppe:

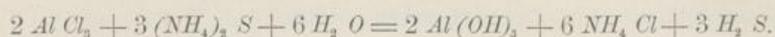
Die Erdmetalle (Aluminium, Chrom und Titan).

A. Allgemeines Verhalten der Erdmetalle.

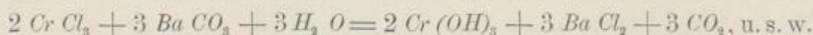
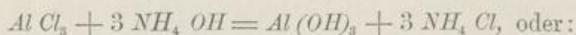
Die Metalle dieser Gruppe werden durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Dahingegen werden sie aber durch Schwefelammonium, und zwar als Hydroxyde

Verhalten der Erdmetalle gegen die Gruppenreagentien.

(zusammen mit den Sulfiden der Eisengruppe) aus ihren Lösungen ausgeschieden, z. B.:



Wie durch Schwefelammonium, so werden die Metalle dieser Gruppe ferner auch durch Ammoniumhydroxyd, durch Alkalicarbonate, sowie durch Bariumcarbonat als Hydroxyde gefällt, z. B.:



Alle diese Reactionen finden zur quantitativen Abscheidung der Erdmetalle Verwendung, je nachdem diese Metalle allein oder mit andern Metallen, von denen sie getrennt werden müssen, zusammen vorliegen (s. u.). Ausserdem kann das Aluminium auch durch Erhitzen seiner Lösungen mit Natriumacetat als basisch essigsäures Salz gefällt werden.

Verhalten der Erdmetalle gegen fixe Alkalien.

Durch Natrium- oder Kaliumhydroxyd können die Erdmetalle auch als Hydroxyde gefällt werden.

In überschüssigen fixen Alkalien lösen sich diese Hydroxyde aber wieder auf. Deswegen kann diese Reaction zur quantitativen Abscheidung der Erdmetalle nicht benutzt werden.

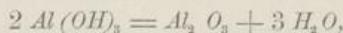
Aus einer alkalischen Lösung wird das Chrom beim Erhitzen als Chromhydroxyd wieder ausgefällt, während das beim Auflösen des Aluminiumhydroxydes in fixen Alkalien entstehende, in Wasser leicht lösliche Alkalialuminat, z. B. $Al O_3 Na$, auch bei hoher Temperatur beständig ist. Durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid wird das Aluminiumhydroxyd aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt:



Diese Reaction ist wichtig für die Trennung des Aluminiums vom Eisen.

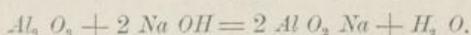
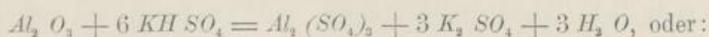
Verhalten der wasserfreien Oxyde.

Die frisch gefällten Hydroxyde der Erdmetalle werden von Säuren leicht wieder gelöst. Beim Erhitzen gehen sie unter Abgabe von Wasser in wasserfreie Oxyde über:



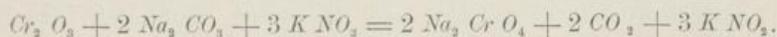
und diese werden, wenn sie stark geglüht waren, ebenso wie natürlich vorkommendes Aluminiumoxyd, von Säuren nur schwierig angegriffen.

Durch Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium oder mit Aetznatron kann indessen auch das geglühte Aluminiumoxyd wieder in Lösung gebracht werden:



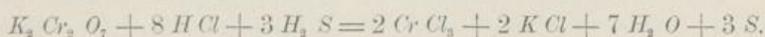
Ebenso kann auch geglühtes Chromoxyd beim Schmelzen mit Soda und Salpeter wieder in Lösung gebracht werden, indem dann in Wasser lösliches Alkalichromat entsteht:

Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure.

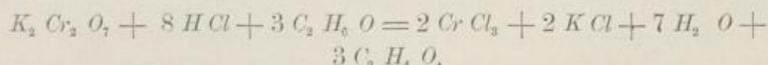


Umgekehrt werden die Chromsäure und ihre Salze bei der Einwirkung von reducirenden Mitteln leicht in Chromoxydsalze zurückverwandelt. Dies kann schon bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas geschehen, z. B.:

Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd.



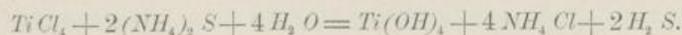
Am besten geschieht diese Reduction für quantitative Zwecke aber durch Erwärmen mit Salzsäure und Alkohol:



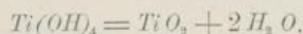
Das so gewonnene Chromchlorid kann dann wieder durch die oben angeführten Reagentien als Hydroxyd ausgefällt werden.

In gleicher Weise wie Aluminium und Chrom wird auch die Titansäure, $Ti(OH)_4$, durch Ammoniumsulfid, Ammoniak und Alkalicarbonate aus den Lösungen des Titans in Säuren gefällt, z. B.:

Verhalten der Titansäure.



Auch die Titansäure verliert beim Glühen Wasser, und geht in Titansäureanhydrid, TiO_2 , über:



B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Erdmetalle.

1. Aluminium. $Al = 27.08$.

Beispiel: Aluminiumkaliumsulfat, oder Alaun, $Al_2 (SO_4)_3 + K_2 SO_4 + 24 H_2 O$.

Analyse des Alauns.

Das Salz ist in Wasser löslich. Die Trennung des Kaliums vom Aluminium s. S. 64, die Bestimmung des Kaliums S. 26 f., die Bestimmung der Schwefelsäure s. bei dieser, die Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

Die Bestimmungs-
weisen
des Aluminiums.

Das Aluminium wird in den meisten Fällen

1. als Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, gefällt, und als Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , gewogen.

Es kann

2. auch als basisch essigsäures Salz gefällt, darauf nochmals gelöst, wieder als Aluminiumhydroxyd gefällt und gleichfalls als Aluminiumoxyd gewogen werden; und es wird

3. bei der Trennung vom Eisen durch Schmelzen mit Aetznatron oder mit Aetzkali in ein in Wasser lösliches Alkalialuminat übergeführt, und aus dieser alkalischen Lösung durch Ammoniumchlorid wieder ausgefällt.

1. Die Bestimmung des Aluminiums als Aluminiumhydroxyd, beziehungsweise als Aluminiumoxyd.

Die Bestimmung
des Aluminiums
als Hydroxyd.

Die Fällung des Aluminiums als Aluminiumhydroxyd kann, wie schon S. 54 erwähnt, durch verschiedene Reagentien bewirkt werden.

Wenn das Aluminium allein in der Lösung vorhanden ist, oder wenn ausser diesem Metall nur noch Eisen oder Chrom oder Erdalkali- und Alkalimetalle zugegen sind, so kann die Abscheidung des Aluminiumhydroxydes durch Ammoniak geschehen.

a) Die Fällung des Aluminiumhydroxydes durch Ammoniak.

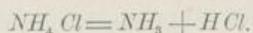
Die Fällung des Aluminiums durch Ammoniak geschieht, indem die Lösung des Aluminiumsalzes, am besten heiss, mit einem geringen Ueberschuss einer wässrigen Lösung von Ammoniak versetzt wird.

Vorsichtsmaass-
regeln bei der
Fällung
mit Ammoniak.

Da das Aluminiumhydroxyd in kleiner Menge von überschüssigem Ammoniak gelöst wird, so giebt man nur gerade so viel Ammoniak zu der Lösung hinzu, bis dieselbe einen schwachen Geruch nach Ammoniak zeigt. Sollte aber zu viel Ammoniak zu der Lösung hinzugesetzt sein, so muss dieses durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade wieder entfernt werden.

Indessen ist ein längeres Erwärmen einer stark ammoniakalischen Lösung in einem Becherglase nicht ohne Bedenken, weil das Glas bei längerer Einwirkung des heissen Ammoniaks in nicht unerheblichem Maasse durch dasselbe angegriffen werden kann, und dann dem entstehenden Niederschlage auch Bestandtheile des Glases sich beimengen können, also zu viel Aluminium gefunden wird. Man muss daher entweder einen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak bei der Ausfällung möglichst vermeiden, oder die Fällung am besten in einer Porzellanschale vornehmen, die widerstandsfähiger gegen das

heisse Ammoniak ist. Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks ist ferner darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Lösung nicht zu lange erhitzt werden darf. Denn die bei der Ausfällung des Aluminiumsalzes, z. B. des Aluminiumchlorides, entstandenen Ammoniumsalze können bei längerem Erhitzen schon bei Wasserbadtemperatur theilweise wieder zerfallen, z. B.:



Da nun das Ammoniak sich verflüchtigt, die Salzsäure aber in der Lösung verbleibt, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit saure Reaction an. Dann ist aber Gefahr vorhanden, dass ein Theil des gefällten Aluminiumhydroxydes wieder gelöst wird, und man muss von Neuem eine kleine Menge von Ammoniak zur Lösung hinzufügen.

Sobald daher die Lösung nur noch schwach ammoniakalisch riecht, hört man mit Erhitzen auf, und filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab. Da die frisch gefällte Thonerde sehr voluminös ist, und sich in Folge dessen schlecht auswaschen lässt, so ist bei diesem Niederschlage ganz besonders ein Filtriren mit der Wasserstrahlpumpe geboten. Der Niederschlag wird auf dem Filter sorgfältig mit kochend heissem Wasser ausgewaschen, und getrocknet. Nachdem darauf der Niederschlag in einen vorher — mit dem Deckel — gewogenen Tiegel hineingebracht, und das Filter in der Platinspirale verbrannt ist, wird der Deckel auf den Tiegel gelegt — um Verlusten durch Spritzen vorzubeugen, — und durch anfangs schwaches, allmählig stärker werdendes Glühen, zuletzt mit der Gebläseflamme, das Aluminiumhydroxyd in Aluminiumoxyd übergeführt. Dieses Glühen wird zweckmässig bis zum gleichbleibenden Gewichte wiederholt.

Wenn ausser dem Aluminium noch Erdalkali- oder Alkalisalze in der Lösung vorhanden waren, so ist es geboten, das einmal abfiltrirte und ausgewaschene Aluminiumhydroxyd zu trocknen, und nach dem Verbrennen des Filters nochmals wieder aufzulösen, und durch Ammoniak von Neuem auszufällen, da bei der ersten Fällung das Aluminiumhydroxyd leicht einen kleinen Theil der in der Lösung befindlichen Salze mit herniederreisst.

Bei dieser Fällung des Aluminiumhydroxydes durch Ammoniak dürfen kohlenstoffhaltige Verbindungen nicht zugegen sein, da diese die Abscheidung des Aluminiumhydroxydes ganz hindern können. Deswegen muss auch das Filter, auf welchem sich der Aluminiumhydroxydniederschlag befand, durch Verbrennen zerstört werden, bevor das Aluminium nochmals aufgelöst und ausgefällt werden kann.

Reinigung des
gefällten
Aluminium-
hydroxydes.

b) Die Fällung des Aluminiumhydroxydes durch Schwefelammonium.

Die Fällung des Aluminiums durch Schwefelammonium.

Wenn neben dem Aluminium und ausser Eisen oder Chrom noch andere Metalle der Eisengruppe vorhanden sind, und alle diese Metalle gemeinsam von Erdalkali- oder Alkalimetallen getrennt werden sollen, so geschieht die Fällung des Aluminiums und der Eisengruppe durch Schwefelammonium, nachdem vorher die etwa vorhandene freie Säure durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Der erhaltene Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen mit schwefelammoniumhaltigem Wasser getrocknet, das Filter aus den oben unter 1a) angeführten Gründen verbrannt, und der Niederschlag durch Erwärmen mit einer verdünnten Säure wieder in Lösung gebracht, um darauf die weitere Trennung der etwa vorhandenen Metalle vornehmen zu können.

c) Die Fällung des Aluminiumhydroxydes durch Alkalicarbonate oder durch Bariumcarbonat.

Die Fällung des Aluminiums durch Alkalicarbonate und durch Bariumcarbonat.

Unter gewissen Bedingungen: wenn Aluminium, Chrom und Eisen sich zusammen in der Lösung befinden, kann die Abscheidung der Hydroxyde dieser Metalle auch durch Alkalicarbonate bewirkt werden.

Man entfernt in diesem Falle die überschüssige Säure zweckmässig zuvor nach Möglichkeit durch Eindampfen, versetzt die Lösung mit Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction, und wäscht den Niederschlag, welcher sehr hartnäckig Alkali zurückhält, sehr sorgfältig und lange mit siedend heissem Wasser aus.

Die Fällung mittelst Bariumcarbonat findet dann Anwendung, wenn Aluminium, Chrom und Eisen vom Zink und Mangan (oder auch vom Cobalt und Nickel) getrennt werden sollen. In diesem Falle darf die Lösung keine Schwefelsäure enthalten, sondern muss salzsauer sein.

Auch in diesem Falle wird ein Ueberschuss von Säure zweckmässig zuvor durch Eindampfen nach Möglichkeit entfernt, und die erkaltete Lösung nach dem Neutralisiren etwa noch vorhandener freier Säure mit dem in Wasser frisch aufgeschlämmten reinen Bariumcarbonat versetzt. Der Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, und nach S. 65 die Trennung der in ihm enthaltenen Verbindungen vorgenommen.

2. Die Fällung des Aluminiums durch Natriumacetat als basisch essigsäures Aluminium.

Bei Gegenwart von Zink und Mangan wird das Aluminium (und auch das Eisen) durch Kochen mit Natriumacetat als basisch essigsäures Salz gefällt.

Die Fällung des Aluminiums als basisch essigsäures Salz.

Die Lösung des Aluminiums wird zunächst durch Eindampfen, oder Neutralisieren mittelst Natriumcarbonat von etwa vorhandener ungebundener Säure befreit. Sollte beim Neutralisieren mit Soda durch einen kleinen Ueberschuss der letzteren ein bleibender Niederschlag hervorgerufen werden, so wird dieser durch Erwärmen mit Essigsäure wieder in Lösung gebracht. Sodann fügt man eine Lösung von Natriumacetat hinzu, kocht auf und erhält die Lösung einige Zeit im Sieden. Sobald sich das basisch essigsäure Aluminium als weisser voluminöser Niederschlag ausgeschieden hat, unterbricht man das Erhitzen, lässt die Flüssigkeit sich klären, und filtrirt den Niederschlag ab. Derselbe muss mit heissem Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen werden. Das Filtrat wird unter Hinzufügen einer weiteren kleinen Menge von Natriumacetat nochmals aufgekocht, und ein etwa noch entstehender Niederschlag gleichfalls auf einem Filter gesammelt.

Das abfiltrirte basisch essigsäure Aluminium wird (auch bei Abwesenheit von Eisen) nicht sogleich nach dem Trocknen geglüht und gewogen, da es sehr hartnäckig Alkali zurückhält. Vielmehr muss man den getrockneten Niederschlag nach dem Verbrennen des Filters nochmals in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und nach 1a) durch Ammoniak als Hydroxyd wieder niederschlagen.

3. Die Ueberführung des Aluminiums in Alkalialuminat durch Schmelzen mit Aetzkalkalien

findet nur in dem besonderen Falle der Trennung des Aluminiums vom Eisen Anwendung. Das Nähere siehe daher bei der Trennung dieser beiden Metalle von einander.

Die Ueberführung des Aluminiums in Alkalialuminat.

2. Chrom. Cr. = 52:30.

Beispiele: Chromkaliumsulfat, oder Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$.

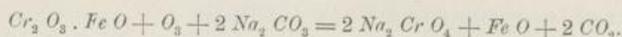
Das Salz ist in Wasser löslich. Die Trennung des Kaliums vom Chrom s. S. 64, die Bestimmung des Kaliums S. 26 f.; die Bestimmung der Schwefelsäure s. bei dieser; die Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

Chrom Eisenstein, $Cr_2O_3 \cdot FeO$.

Der Chrom Eisenstein enthält stets Aluminium, Magnesium, sowie auch wohl kleine Mengen von Mangan, Calcium, und von Kieselsäure. Die

Analyse des Chrom Eisensteins.

Aufschliessung des Minerals geschieht durch etwa zweistündiges Schmelzen von etwa 0.3—0.5 g des äusserst fein verriebenen und gebeutelten Chromeisensteins mit etwa 3 g reiner, entwässerter Soda, in einem Platintiegel, mittelst der Gebläseflamme. Dabei findet eine Oxydation des Chromoxydes durch den Sauerstoff der Luft statt, und es bildet sich chromsaures Natrium:



Das Eisenoxydul wird dann gleichfalls zu Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, oxydirt, und etwa vorhandenes Mangan in grünes Natriummanganat, $Na_2 Mn O_4$, übergeführt. Die Oxydation würde noch leichter vor sich gehen, wenn man ein Oxydationsmittel, z. B. Salpeter, hinzusetzte. Dadurch würde aber der Platintiegel noch stärker angegriffen werden, als dies schon ohnehin der Fall ist.

Die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten durch Erwärmen mit Wasser in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade aufgeweicht.

Dabei gehen das chromsaure und mangansaure Natrium nebst Kieselsäure und Thonerde in Lösung, während Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Oxyde des Mangans, Calciums, Magnesiums und Kieselsäure ungelöst zurückbleiben, und abfiltrirt werden. Ebenso kann bei unvollständiger Aufschliessung ein Theil des Chromeisensteins angelöst zurückbleiben. In diesem Falle muss der abfiltrirte und gut ausgewaschene Rückstand nochmals in der gleichen Weise wie vorhin aufgeschlossen werden.

Die abfiltrirte Lösung des chromsauren, mangansauren, kiesel-sauren Natriums, sowie des Natriumaluminates wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, durch Erwärmen mit Alkohol eine Reduction des chromsauren und mangansauren Natriums herbeigeführt, und die Lösung zuletzt auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht, um die Kieselsäure unlöslich zu machen (etwa mit in Lösung gegangenes Platin des Platintiegels wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die saure, und am besten schon reducirte Lösung beseitigt).

Der trockene Rückstand wird darauf mit Wasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder aufgenommen, die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure abfiltrirt und gewogen. In dem Filtrate werden darauf Aluminium, Chrom und Mangan nach S. 65 f. von einander getrennt, und bestimmt.

Der beim Abfiltriren des Natriumchromates hinterbliebene Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Trennung der darin enthaltenen Verbindungen nach den hiefür a. a. O. gemachten Angaben vorgenommen.

Kaliumbichromat, $K_2 Cr_2 O_7$.

Analyse des
Kaliumbichromates.

Das Salz muss, um es vollständig trocken zu erhalten, in einem (nicht gewogenen) Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird das wieder erstarrte Salz abgewogen, in Wasser aufgelöst, und durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Alkohol reducirt. Die Reduction ist beendet, sobald die Lösung rein smaragdgrün geworden ist, und den Geruch des (durch Oxydation des Alkohols entstandenen) Aldehydes nicht mehr zeigt.

Die Abscheidung und Trennung des Chroms vom Kalium geschieht darauf wie beim Chromalaun.

Das Chrom wird stets

Die Bestimmungs-
weisen
des Chrom.

1. als Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$, gefällt und als Chromoxyd, Cr_2O_3 , gewogen, nachdem es häufig (bei der Trennung von Aluminium und von Eisen) zuvor

2. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in das in Wasser lösliche Natriumchromat, Na_2CrO_4 , übergeführt worden ist.

Die volumetrische Bestimmung der Chromsäure s. im II. Abschnitt, B.

1. Die Bestimmung des Chroms als Chromhydroxyd,
beziehungsweise als Chromoxyd.

Die Fällung des Chroms als Chromhydroxyd kann, wenn ein Chromoxydsalz vorliegt, ohne weiteres geschehen. Befindet sich aber ein chromsaures Salz in der Lösung, so muss dieses zuvor in der beim Kaliumbichromat S. 60 angegebenen Weise zu einem Chromoxydsalz reducirt werden.

Die Bestimmung
des Chroms als
Hydroxyd.

Die Abscheidung des Chromhydroxydes kann durch Ammoniak, Ammoniumsulfid, Alkalicarbonate, oder Bariumcarbonat geschehen, je nachdem das Chrom allein, oder mit anderen Metallen zusammen in der Lösung ist.

a) Die Fällung des Chromhydroxydes durch Ammoniak.

Zu der das Chromoxydsalz enthaltenden, am besten in einer Porzellanschale befindlichen heissen Lösung wird Ammoniak in geringem Ueberschuss gesetzt, und dieser Ueberschuss von Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbade vorsichtig wieder verdunstet, da Chromhydroxyd in nicht unerheblichem Maasse von überschüssigem Ammoniak gelöst wird.

Die Fällung des
Chroms
durch Ammoniak.

Der graugrüne Niederschlag von Chromhydroxyd wird sodann abfiltrirt, mit heissem Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und in einem gewogenen Tiegel nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale geglüht, und als Chromoxyd, Cr_2O_3 , gewogen. Zweckmässig bedeckt man den Tiegel vor dem Erhitzen mit dem Deckel, und wärmt vorsichtig an, damit nicht kleine Theile des Niederschlages beim Entweichen des Wassers mechanisch mit fortgerissen werden.

Wenn ausser dem Chrom sich noch andere, durch Ammoniak nicht fällbare Metalle in der Lösung befinden, z. B. Alkalimetalle, so ist es zweckmässig, den abfiltrirten, sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag nach dem Verbrennen des Filters wieder

in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, und nochmals mit Ammoniak auszufällen, da das Chromhydroxyd sonst nicht unerhebliche Mengen der andern Metalle zurückhält.

Die Fällung des Chroms durch Schwefelammonium.

b) Die Fällung des Chromhydroxydes durch Schwefelammonium.

Wenn das Chrom mit andern Metallen der Eisengruppe zusammen von den Metallen der Erdalkaligruppe, oder von den Alkalien zu trennen ist, so wird es aus der Lösung eines Oxydsalzes durch Schwefelammonium als Hydroxyd ausgefällt, nachdem zuvor die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt ist. Nachdem es dann in der unten besprochenen Weise von den gleichzeitig mit ausgefallten Sulfiden der Eisengruppe und vom Aluminium getrennt und schliesslich als Oxydsalz wieder in Lösung gebracht ist, wird es durch Ammoniak wieder als Chromhydroxyd gefällt, und als Chromoxyd gewogen.

Die Fällung des Chroms durch Alkalicarbonat und durch Bariumcarbonat.

c) Die Fällung des Chromhydroxydes durch Alkalicarbonat und durch Bariumcarbonat.

Auch durch Alkalicarbonat und durch Bariumcarbonat kann das Chrom als Hydroxyd gefällt werden.

Wenn das Chrom allein oder mit Eisen und Aluminium zusammen vom Cobalt, Nickel, Zink und Mangan getrennt werden soll, so wird es aus salzsaurer Lösung durch in Wasser frisch aufgeschlämmtes reines Bariumcarbonat als Hydroxyd ausgefällt.

Voraussetzung dabei ist, dass alle Metalle sich als Chloride in der Lösung befinden, dass die Lösung möglichst keine freie Säure enthält, und dass die Fällung in der Kälte vorgenommen wird.

Die weitere Verarbeitung des hierbei erhaltenen Niederschlages und die Trennung des Chroms von den gleichzeitig mit ausgefallten Metallen s. unten.

2. Die Ueberführung des Chromhydroxydes in Natriumchromat.

Die Ueberführung des Chroms in Natriumchromat.

Wenn das Chrom zusammen mit Aluminium und Eisen als Hydroxyd gefällt ist und von diesen Metallen zu trennen ist, so wird es durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in das in Wasser lösliche Natriumchromat übergeführt (s. auch S. 59 f.).

Zu diesem Zwecke wird der das Chromhydroxyd enthaltende Niederschlag mit Soda und Salpeter in einem Platintiegel gemengt, das Gemisch vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, und längere Zeit im

Fluss erhalten. Nach dem Erkalten wird die gelbe Schmelze mit Wasser ausgelaugt, und ein etwa verbleibender Niederschlag (anderer Metalloxyde) mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Nachdem die erhaltene gelbe Lösung des chromsauren Alkalis durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol reducirt worden ist, kann das Chrom wieder wie vorhin durch Ammoniak als Chromhydroxyd abgeschieden werden.

2. Titan. $Ti = 48.05$.

Beispiel: Titaneisen, $FeTiO_3$. Die Aufschliessung des Titaneisens geschieht durch Schmelzen des äusserst fein gepulverten Minerals mit etwa der sechsfachen Menge sauren schwefelsauren Kaliums.

Analyse
des Titaneisens.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die erhaltene Lösung mit schwefliger Säure, zur Reduction des Eisens, versetzt, und längere Zeit, unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäureanhydrid, im Sieden erhalten. Dabei wird die Titansäure ausgefällt, während Eisen in der Lösung verbleibt.

Vergleiche ferner auch die Analyse der titanhaltigen Silicate.

Das Titan wird stets als Titansäurehydrat, $Ti(OH)_4$, gefällt, und als Titansäureanhydrid, TiO_2 , gewogen.

Die Fällung des Titansäurehydrates kann geschehen:

1. durch Versetzen der sauren Lösung mit Ammoniak oder mit Schwefelammonium, oder
2. durch längeres Kochen der schwefelsauren Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäureanhydrid.

1. Die Fällung der Titansäure durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium.

Die Titansäure wird durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium ausgefällt, wenn sie entweder allein in der Lösung ist, oder wenn sie zusammen mit Aluminium oder Eisen von andern, durch diese Reagentien nicht fällbaren Metallen getrennt werden soll. Es sind hierbei die gleichen Vorsichtsmaassregeln wie bei der Abscheidung des Aluminiums oder Chroms durch Ammoniak oder Schwefelammonium zu beobachten.

Die Fällung der
Titansäure durch
Ammoniak und
durch Schwefel-
ammonium.

2. Die Fällung der Titansäure durch Kochen der schwefelsauren Lösung.

Die Eigenschaft der Titansäure, aus schwefelsaurer Lösung bei längerem Erhitzen unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäureanhydrid ausgefällt zu werden, findet namentlich zur Trennung der Titansäure vom Eisen Anwendung. Nachdem nach 1) die Titansäure mit andern Metallen zusammen durch Ammoniak oder

Die Fällung der
Titansäure durch
Kochen der
schwefelsauren
Lösung.

Schwefelammonium ausgefällt worden ist, wird der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit saurem, schwefelsaurem Kalium geschmolzen, die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser gelöst, und das Eisen zunächst durch Versetzen der Lösung mit schwefliger Säure reducirt. Sodann kocht man auf und erhält längere Zeit unter steter Erneuerung des verdunstenden Wassers im Sieden, indem man gleichzeitig einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Lösung hindurchleitet.

Nach einiger Zeit wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat in gleicher Weise nochmals aufgekocht, um sicher zu sein, dass die Titansäure völlig ausgefällt ist. Der erhaltene Niederschlag wird darauf getrocknet, in einem gewogenen Tiegel geglüht, und als Titansäureanhydrid, TiO_2 , gewogen.

C. Die Trennung der Erdmetalle von allen andern Gruppen und von einander.

1. Die Trennung der Erdmetalle von allen andern Gruppen.

Die Trennung der Erdmetalle von der Arsen- und Kupfergruppe.

Da die Erdmetalle durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt werden, so kann ihre Trennung von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe stets in der Weise erfolgen, dass diese letzteren Metalle zuerst durch ihr Gruppenreagens, Schwefelwasserstoff, aus saurer Lösung abgeschieden werden.

Die Trennung der Erdmetalle von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien.

Die Trennung der Erdmetalle von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien gestaltet sich gleichfalls sehr einfach. Da diese beiden letzten Gruppen sowohl durch Schwefelammonium, wie auch durch Ammoniak (das Magnesium nur bei Gegenwart von Ammoniumchlorid) nicht gefällt werden, so können die Erdmetalle von ihnen durch Ausfällung mittelst jener beiden Reagentien getrennt werden. (Eine Ausnahme machen hiervon nur die Erdalkaliphosphate und Erdalkalioxalate, die durch Schwefelammonium und Ammoniak gleichfalls gefällt werden. Die Trennung dieser Verbindungen von den Erdmetallen s. bei der Phosphorsäure und Oxalsäure.)

Bei dieser Trennung der Erdmetalle von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien wird vorausgesetzt, dass das Chrom als Chromoxydsalz in der Lösung vorhanden ist; sollte ein chromsaures Salz vorliegen, so wird dieses zunächst durch Reduction in ein Chromoxydsalz verwandelt (vgl. S. 63).

Diese Abscheidung der Erdmetalle geschieht durch Schwefelammonium in der Regel immer dann, wenn auch gleichzeitig ausser dem Eisen noch andere Metalle der Eisengruppe mit ausgefällt werden sollen; Ammoniak wird hingegen zu ihrer Fällung verwandt, wenn ausser den Erdmetallen nur noch Eisen und Erdalkalimetalle oder Alkalien, aber keine anderen Metalle der Eisengruppe mehr vorhanden sind.

Die Trennung der Erdmetalle von den Metallen der Eisengruppe ist bei dieser Gruppe besprochen.

2. Die Trennung der Erdmetalle von einander.

a) Die Reactionen, auf welche sich die Trennung gründet.

Die Trennung des Aluminiums und Chroms von einander gründet sich darauf, dass das Chromhydroxyd beim Schmelzen mit Soda und Salpeter in das in Wasser lösliche Natriumchromat, Na_2CrO_4 , übergeführt wird, während das Aluminiumhydroxyd dabei unverändert bleibt. Es muss daher einer Trennung beider Metalle von einander ihre Abscheidung als Hydroxyde voraufgehen.

Die Trennung des Titans vom Aluminium und vom Chrom geschieht in der Weise, dass eine schwefelsaure Lösung der Metalle längere Zeit, am besten unter Einleiten von Kohlensäureanhydrid, gekocht wird. Dabei fällt nur die Titansäure aus, während Aluminium und Chrom in der Lösung verbleiben.

b) Die Ausführung der Trennung der Erdmetalle von einander.

Da zur Trennung der Erdmetalle von einander ihre Hydroxyde verwandt werden, so müssen diese zunächst aus der betreffenden Lösung ausgefällt werden, und zwar kann die weitere Trennung erst dann erfolgen, wenn alle anderen Gruppen zuvor in der oben beschriebenen Weise entfernt sind. Eine Ausnahme macht in dieser Hinsicht nur das Eisen, das zugegen bleiben kann, und von welchem das Chrom in gleicher Weise wie vom Aluminium getrennt wird.

Nachdem diese Metalle durch Ammoniak als Hydroxyde ausgefällt worden sind, wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Sodann bringt man ihn in einen Platintiegel, verbrennt das Filter in einer Platinspirale und schmilzt den Niederschlag, wie S. 62 f. angegeben, mit Soda und Salpeter. Durch Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser geht allein das Chrom als chromsaures Alkali in Lösung. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Chrom ist diese Schmelze mit dem abfiltrirten Niederschlage zu wiederholen.

Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag wird, wenn Aluminium allein noch vorliegt, am besten nach dem Verbrennen des Filters nochmals in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder ausgefällt. Falls aber auch noch Eisen zugegen ist, so wird der das Aluminiumoxyd und Eisenoxyd enthaltende Niederschlag in der bei der Eisen-Gruppe beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Vierte Gruppe:

Die Metalle der Eisengruppe (Eisen, Cobalt, Nickel, Uran, Mangan und Zink).

A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Eisengruppe.

Verhalten der Metalle der Eisengruppe gegen die Gruppenreagentien.

Die Metalle dieser Gruppe werden durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung nicht ausgefällt. Dahingegen werden sie sämtlich durch Schwefelammonium aus neutraler oder alkalischer Lösung, sowie auch durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung als Sulfide ausgeschieden. Ebenso können auch das Eisen, Cobalt, Nickel und Zink aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide ausgefällt werden. (Diese Reaction ist für die quantitative Trennung des Zinks vom Mangan von Wichtigkeit.)

Verhalten gegen Ammoniak.

Die Verbindungen der Metalle dieser Gruppe — mit Ausnahme der Eisenoxydsalze und der Uranylsalze — zeigen ferner die gemeinsame Eigenschaft, dass sie durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (Ammoniumchlorid) nicht ausgefällt werden. Aus den Lösungen der Eisenoxydsalze wird jedoch durch Ammoniak Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, und aus den Lösungen der Uranylsalze Ammoniumuranat, $(NH_4)_2 Ur_2 O_7$, ausgefällt.

Die Eigenschaften des Eisens.

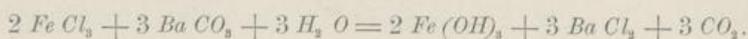
Von den sämtlichen anderen Gliedern dieser Gruppe unterscheidet das Eisen sich dadurch, dass es zwei Reihen von Verbindungen bildet: Oxydul- und Oxydverbindungen, von denen die Oxydulverbindungen sich durch ihre geringe Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, auch schon gegen den Sauerstoff der Luft auszeichnen.

Verhalten der Eisenoxydsalze.

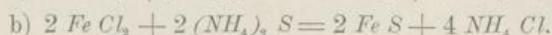
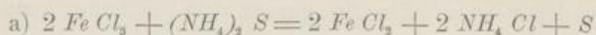
Für die quantitative Bestimmung des Eisens haben daher vorzugsweise die Oxydverbindungen eine Bedeutung.

In seinen Oxydverbindungen verhält das Eisen sich gegen Alkalihydroxyde, Ammoniak und gegen die Salze schwacher Säuren, z. B. Bariumcarbonat, wie die Erdmetalle (vgl. S. 54),

d. h. es wird wie diese durch die genannten Reagentien als Hydroxyd gefällt, z. B.:

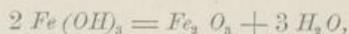


Dahingegen wirkt Ammoniumsulfid, das die Erdmetalle gleichfalls als Hydroxyde abscheidet, auf die Eisenoxysalze zuerst reducirend, und fällt dann Eisensulfür aus:



Durch dieses Verhalten der Eisenoxysalze gegen die genannten Reagentien ist es bedingt, dass das Eisen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung stets zusammen mit den Erdmetallen als Hydroxyd, bezw. als Sulfür abgeschieden wird.

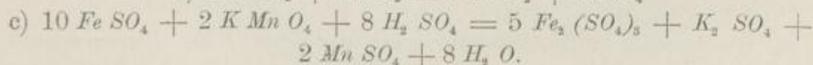
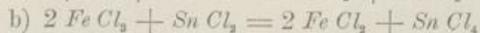
Das Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, geht beim Erhitzen in wasserfreies Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, über:



und dieses wird gleichfalls, wie das Aluminiumoxyd und das Chromoxyd, nach scharfem Glühen nur schwierig wieder von Säuren gelöst. Leichter jedoch wird das geglühte Eisenoxyd wie das Aluminiumoxyd, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium wieder in eine lösliche Form übergeführt (vgl. S. 55).

Beim Kochen der Lösungen der Metalle der Eisengruppe mit Natriumacetat werden die Eisenoxysalze allein als basisch essigsäures Eisen ausgeschieden, während alle anderen Metalle dieser Gruppe in der Lösung verbleiben.

Für die volumetrische Bestimmung des Eisens ist es endlich von Wichtigkeit, dass die Eisenoxysalze leicht und quantitativ, z. B. durch Zink und Salzsäure, oder durch Zinnchlorür zu Eisenoxydulsalzen reducirt werden können; und ferner dass umgekehrt die Eisenoxydulsalze in Lösung leicht durch Oxydationsmittel, z. B. durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, wieder quantitativ zu Eisenoxysalzen oxydirt werden können, z. B.:

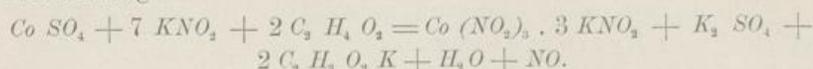


Dem Eisen am nächsten steht von den anderen Metallen dieser Gruppe das Cobalt. Auch dieses Metall bildet noch verhältnissmässig

Verhalten
des Cobalts.

5*

beständige Oxydverbindungen. So entsteht bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Cobaltsalze Cobaltkaliumnitrit, als gelber krystallinischer Niederschlag:



Diese Reaction ist für die quantitative Trennung und Bestimmung des Cobalts von Wichtigkeit, da die anderen Metalle dieser Gruppe durch dieses Reagens nicht ausgefällt werden.

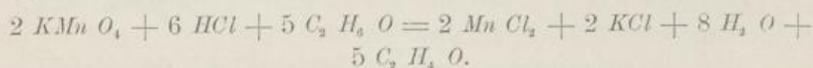
Wird dieses Doppelsalz in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so wird indessen Cobaltchlorür, $Co Cl_2$, zurückgebildet.

Verhalten
des Nickels.

Das Nickel besitzt noch geringere Neigung als das Cobalt, beständige Oxydverbindungen zu bilden. Doch beruht auf der unter gewissen Bedingungen erfolgenden Abscheidung des Nickels als Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, eine Methode zur Trennung des Nickels vom Cobalt.

Verhalten
des Mangans.

Für die quantitative Gewichtsbestimmung des Mangans haben nur die Oxydulverbindungen eine Bedeutung, und ist es hier von Wichtigkeit, dass diese Salze weder beim Kochen mit Natriumacetat noch auch aus salzsaurer Lösung in der Kälte durch Bariumcarbonat, und ebensowenig durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer und rhodanwasserstoffsaurer Lösung gefällt werden. Die höheren Oxydationsstufen des Mangans müssen für die gewichtsanalytische Bestimmung zunächst reducirt werden, z. B.:



Von den höheren Oxydationsstufen des Mangans besitzt die Uebermangansäure, bezw. deren Kaliumsalz eine grosse Bedeutung für die Maassanalyse.

Verhalten
des Zinks.

Das Zink endlich, von welchem nur eine Verbindungsreihe bekannt ist, verhält sich gegen Natriumacetat und gegen Bariumcarbonat, wie das Mangan, dahingegen wird es aber durch Schwefelwasserstoff sowohl aus essigsaurer, wie aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung als Sulfid gefällt.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Eisengruppe.

1. Eisen. $Fe = 56.00$.

Beispiele:

Ferroammoniumsulfat, $Fe SO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + 6 H_2 O$.

Das Salz ist in Wasser löslich. Zur Bestimmung des Eisens muss die wässrige Lösung des Eisenoxydsalzes durch Erwärmen mit Salpetersäure oxydirt werden. Die Bestimmung des Ammoniaks s. S. 31 ff.; die Bestimmung der Schwefelsäure s. bei dieser, die Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

Analyse des Ferroammoniumsulfates.

Ferriammoniumsulfat, oder Eisenammoniakalaun, $Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Spatheisenstein, $FeCO_3$.

Der Spatheisenstein enthält stets auch Mangan, Calcium und Magnesium. Zur Bestimmung der Metalle wird das Mineral im bedeckten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung unter Hinzufügen einiger Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens aufgeköcht, nach beendeter Oxydation die freie Säure durch reine Soda vorsichtig abgestumpft, und die Lösung mit Natriumacetat versetzt und längere Zeit wieder zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene basisch essigsäure Eisen wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird darauf nochmals mit einer weiteren kleinen Menge von Natriumacetat aufgeköcht, um die letzten Reste des Eisens auszufällen. Der getrocknete Niederschlag von basisch essigsäurem Eisen wird darauf nach S. 72 weiter behandelt. Die Trennung des in der Lösung verbliebenen Mangans, Calciums und Magnesiums von einander s. S. 46 und S. 53. Die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser.

Analyse des Spatheisensteins.

Das Eisen sowohl, wie das Mangan des Spatheisensteins kann ferner auch auf maassanalytischem Wege bestimmt werden, s. Abschnitt II, B.

Das Eisen wird:

1. als Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, gefällt, und als Eisenoxyd, Fe_2O_3 , gewogen.

Die Bestimmungsweisen des Eisens.

Dieser Fällung können Abscheidungen des Eisens in anderer Form vorausgehen, und zwar kann das Eisen, bei der Trennung von anderen Metallen zunächst

2. als Eisensulfür, FeS , oder

3. als basisch essigsäures Eisen ausgeschieden werden.

4. Endlich kann das Eisen auch auf maassanalytischem Wege bestimmt werden. Diese Bestimmungen s. Abschnitt II, B.

1. Die Fällung des Eisens als Eisenhydroxyd, und Bestimmung als Eisenoxyd.

Wie das Aluminium, so kann auch das Eisen durch verschiedene Reagentien als Hydroxyd ausgefällt werden. Wenn das Eisen allein, oder nur mit Aluminium oder Chrom oder mit Metallen der Erdalkali- oder Alkaligruppe zusammen vorliegt, so geschieht diese Fällung durch Ammoniak. Wenn gleichzeitig aber auch noch andere Metalle der

Die Bestimmung des Eisens als Oxyd.

Eisengruppe, z. B. Zink, Mangan, vorliegen, so kann diese Fällung auch durch Bariumcarbonat geschehen.

a) Die Fällung des Eisenhydroxydes durch Ammoniak.

Die Fällung durch Ammoniak.

Um das Eisen als Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, zu fällen, muss die Lösung, falls sie nicht schon das Eisen als Eisenoxydsalz enthält, zuvor durch Salpetersäure, oder durch Chlorwasserstoffsäure und chloresaures Kalium oxydirt werden. (Zur vollständigen Oxydation gehört nur eine geringe Menge von Salpetersäure, oder von chloresaurem Kalium. Die erstere Säure wird zur Lösung hinzugefügt, so lange noch sich eine Einwirkung der Salpetersäure durch das Auftreten einer braunen Färbung bemerkbar macht; chloresaures Kalium wird in kleinen Mengen zur Lösung hinzugefügt, bis dieselbe deutlich nach Chlor riecht, und der Ueberschuss des Chlors darauf durch Erwärmen unter dem Abzuge wieder vertrieben.)

Die oxydirte Lösung wird darauf mit Ammoniak bis zur bleibenden, schwach ammoniakalischen Reaction versetzt. Da das Eisenhydroxyd in überschüssigem Ammoniak in geringem Maasse löslich ist, so muss ein grosser Ueberschuss von Ammoniak bei der Fällung vermieden, oder derselbe, falls dies nöthig erscheint, durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder vertrieben werden. Die Fällung wird am besten in einer Porzellanschale vorgenommen (vgl. S. 56).

Organische Substanzen — mit Ausnahme der Essigsäure — dürfen sich in der Lösung nicht befinden, da sie die Ausfällung des Eisens durch das Ammoniak hindern. Wenn daher der Abscheidung des Eisens als Eisenhydroxyd durch Ammoniak eine anderweitige Ausfällung des Eisens vorausgegangen ist, und der dort erhaltene Niederschlag wieder in Lösung gebracht werden muss, so darf dies nicht etwa durch Lösen des Niederschlages auf dem Filter geschehen, oder durch Digeriren des noch feuchten Filters in einem Becherglase mit heisser Salzsäure, sondern die organische Substanz des Filters muss durch Verbrennen vollständig zerstört werden, bevor die Lösung des Eisens durch Salzsäure bewirkt werden kann.

Nachdem das Eisenhydroxyd ausgefällt und das überschüssige Ammoniak vertrieben worden ist, wird der braune voluminöse Niederschlag, am besten mit der Wasserstrahlpumpe abfiltrirt, sehr sorgfältig mit kochend heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Darauf wird der Niederschlag in einen vorher gewogenen Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und das

Eisenhydroxyd durch Glühen bis zum constanten Gewicht in Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, übergeführt.

b) Die Fällung des Eisenhydroxydes durch Bariumcarbonat.

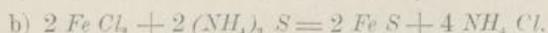
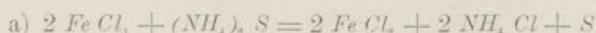
Wenn das Eisen zugleich mit Chrom (und auch Aluminium) als Hydroxyd auszufällen, und so von Zink und Mangan zu trennen ist, wird seine Abscheidung durch in Wasser aufgeschlämmtes reines Bariumcarbonat bewirkt. Vorbedingung ist dabei, dass das Eisen als Oxydsalz, und zwar als Eisenchlorid in der Lösung vorhanden ist, und muss daher, wenn ein Oxydulsalz vorliegt, dieses zunächst zum Oxydsalz in der unter a) angegebenen Weise oxydirt werden. Die weitere Verarbeitung der Lösung ist die gleiche, wie beim Aluminium und Chrom, s. S. 58 und 62.

Die Fällung durch Bariumcarbonat.

2. Die Fällung des Eisens als Eisensulfür.

Wenn das Eisen zusammen mit anderen Metallen der Eisen-
gruppe von den Erdalkalimetallen oder den Alkalimetallen zu trennen
ist, so scheidet man es zunächst durch Schwefelammonium als schwarzes
Eisensulfür, $Fe S$, aus der Lösung aus. Etwa vorhandene freie Säure
wird zweckmässig vorher durch Ammoniak neutralisirt. Liegen Eisen-
oxydsalzlösungen vor, so werden diese zunächst durch das
Schwefelammonium, unter Abscheidung von Schwefel reducirt, und
dann erst fällt das Eisensulfür aus:

Die Fällung
durch Schwefel-
ammonium.



Der erhaltene Niederschlag kann sofort abfiltrirt, mit schwefel-
ammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, und getrocknet werden.
Nach dem Verbrennen des Filters wird der getrocknete Niederschlag
durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wieder
in Lösung gebracht, und das erhaltene Eisenchlorid von den etwa an-
wesenden anderen Metallen dieser Gruppe weiter getrennt.

3. Die Fällung des Eisens als basisch essigsäures Eisen.

Wenn das Eisen entweder allein, oder mit Aluminium zu-
sammen von Zink oder Mangan zu trennen ist, so wird es durch
Kochen mit Natriumacetatlösung als braunes basisch essigsäures
Salz ausgefällt. Auch bei dieser Art der Abscheidung ist es erforder-
lich, dass das Eisen als Oxydsalz sich in der Lösung befindet,

Die Fällung durch
Natriumacetat.

und muss daher nöthigenfalls zuerst eine Oxydation der Lösung vorgenommen werden. Da ein Ueberschuss freier Säure störend auf die Abscheidung des basisch essigsauren Salzes einwirkt, so muss die freie Säure entweder durch Eindampfen, oder durch vorsichtigen Zusatz reiner Soda abgestumpft werden. Sodann fügt man Natriumacetat zu der Lösung, kocht auf, erhält einige Zeit im Sieden, lässt absitzen, filtrirt, und kocht das Filtrat nochmals auf, um einen etwaigen Rest von Eisen abzuscheiden. Der erhaltene Niederschlag wird nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser getrocknet, und nach dem Verbrennen des Filters nochmals wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus dieser Lösung kann schliesslich das Eisen, wenn es allein vorlag, durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt, oder zunächst von dem etwa mit ausgefällten Aluminiumhydroxyde getrennt werden.

4. Die Maassanalytische Bestimmung des Eisens

Die volumetrische Bestimmung des Eisens.

setzt voraus, dass ausser dem Eisen keine anderen durch die hierbei zu verwendenden Normallösungen veränderliche Metalle oder anderweitige Verbindungen in der Lösung vorhanden sind. Nöthigenfalls muss daher der maassanalytischen Bestimmung eine Trennung des Eisens von den betreffenden die maassanalytische Bestimmung störend beeinflussenden Verbindungen voraufgehen. Das Nähere dieser Bestimmungen siehe im Abschnitt II, B.

2. Cobalt. $Co = 58.75$.

Beispiel:

Cobaltsulfat, $Co SO_4 + 7 H_2 O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse des Speiscobalts.

Speiscobalt, $Co As_2$. Der Speiscobalt enthält ausserdem stets noch Nickel, Eisen, sowie wechselnde Mengen von Schwefel. Die Aufschliessung kann entweder durch Erhitzen im Chlorstrom geschehen, wobei Arsen und Schwefel verflüchtigt werden (das Nähere s. beim Arsen, sowie bei den Sulfiden), oder durch Oxydation des Minerals mit Königswasser. In letzterem Falle kann nach dem Wegdampfen der freien Säure auf dem Wasserbade zunächst die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt und nach S. 41 bestimmt werden. Aus dem Filtrate wird das überschüssig zugesetzte Barium durch Schwefelsäure wieder ausgefällt, nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages das Arsen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und weiter bestimmt. Im Filtrate von diesem Niederschlage werden schliesslich Eisen, Cobalt und Nickel von einander getrennt (s. unten).

Die Bestimmungsweisen des Cobalts.

Das Cobalt wird:

1. als Cobalhydroxydul, $Co (OH)_2$, gefällt und als metallisches Cobalt gewogen.

Dieser Bestimmung können, wenn das Cobalt von anderen Metallen zu trennen ist, andere Fällungen voraufgehen, und zwar kann das Cobalt zunächst

2. als Cobaltsulfür, $Co S$, gefällt werden, das darauf in Königswasser gelöst, und wieder durch Alkalihydroxyde nach 1 abgeschieden wird.

3. Ferner kann das Cobalt zu seiner Trennung vom Nickel in verschiedene Verbindungen übergeführt werden, und zwar:

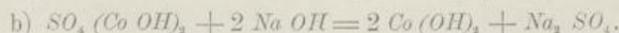
a) durch Kaliumnitrit aus essigsaurer Lösung als Cobaltkaliumnitrit, $Co(NO_2)_3 \cdot 3 KNO_2$ gefällt werden. Dieses Salz wird darauf wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch Alkalihydroxyde nach 1 gefällt.

b) Ferner kann das Cobalt aus einer schwach salzsauren Lösung durch eine essigsäure Lösung von Nitroso- β -Naphtol, $C_{10}H_7(OH)NO$, als schön purpurrothes Cobalti-nitroso- β -Naphtol, $(C_{10}H_7ONO)_3 Co$, gefällt werden. Da das Nickel unter den gleichen Bedingungen nicht gefällt wird, so kann diese Reaction zur Trennung beider Metalle von einander Verwendung finden (s. u.).

c) Endlich kann das Cobalt durch Kaliumcyanid zunächst in Cobaltkaliumcyanür, $Co(CN)_2 \cdot 4 KCN$ und darauf durch Oxydation dieses Doppelsalzes mittelst Bromwasser in Cobaltkaliumcyanid, $Co(CN)_3 \cdot 3 KCN$, umgewandelt werden, das in Wasser löslich ist.

1. Die Fällung des Cobalts als Cobalhydroxydul, und Bestimmung als metallisches Cobalt.

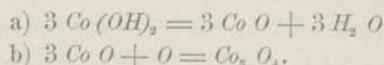
Zur Fällung des Cobalts als Cobalhydroxydul wird die heisse, in einer Porzellanschale befindliche Lösung, die keine andere durch Natronlauge fällbare Metalle enthalten darf, mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Es bildet sich dabei zunächst ein rothes basisches Salz, das erst beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge in schmutzigbraunes Cobalhydroxydul übergeführt wird:



Sobald der Niederschlag eine schmutzigbraune Farbe angenommen hat, unterbricht man das Erhitzen, lässt absitzen, decantirt die klare alkalische Lösung durch ein Filter, und kocht den Niederschlag in der Porzellanschale wiederholt mit Wasser aus. Nach mehrfachem

Die Bestimmung
als metallisches
Cobalt.

Auskochen und Decantiren wird der Niederschlag auf das Filter gebracht, auch auf dem Filter noch sorgfältig mit kochend heissem Wasser ausgewaschen (da auch das Cobalhydroxydul leicht Alkalisalze zurückhält), und das Filter darauf getrocknet. Sodann wird der Niederschlag in einen vorher gewogenen Rose'schen Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, an der Luft scharf geglüht, und darauf gewogen. Es bildet sich dann aus dem Cobalhydroxydul Cobaltoxyduloxyd:



Sollte das bis zum gleichbleibenden Gewicht erhitzte Cobaltoxyduloxyd zu hohe Zahlen ergeben, so wird es im Wasserstoffstrom bis zum constanten Gewicht erhitzt, und das so entstehende metallische Cobalt gewogen. Schliesslich kann auch dieses noch wieder mit heissem Wasser auf ein Filter gebracht und mit kochend heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden, um die letzten, vielleicht noch vorhandenen Reste des Alkalis zu entfernen. Der wieder getrocknete Niederschlag wird darauf in den Rose'schen Tiegel zurückgebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und das metallische Cobalt von Neuem im Wasserstoffstrom bis zum constanten Gewicht erhitzt.

2. Die Fällung des Cobalts als Cobaltsulfür.

Die Fällung durch Schwefelammonium.

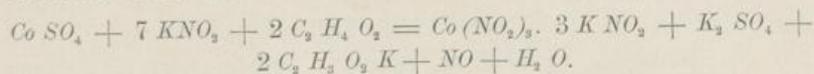
Wenn neben dem Cobalt auch noch andere durch Natronlauge fällbare Metalle in der Lösung vorhanden sind, so vernothwendigt sich häufig die Abscheidung des Cobalts als schwarzes Cobaltsulfür, Co S . Diese Abscheidung kann erfolgen durch Versetzen der Lösung mit Schwefelammonium, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die zuvor mit Natriumacetat versetzte Lösung. Da in jenem Falle durch Schwefelammonium mit dem Cobalt zusammen auch die anderen, etwa vorhandenen Metalle der Eisengruppe, und die Erdmetalle ausgefällt werden, so muss der erhaltene Niederschlag zunächst wieder (in Salpetersäure) aufgelöst, und eine Trennung der verschiedenen gemeinsam ausgefällten Metalle von einander vorgenommen werden, bevor das Cobalt, wenn es schliesslich sich wieder allein in der Lösung befindet, durch Natronlauge als Cobalhydroxydul ausgefällt und dann weiter, wie vorhin, bestimmt werden kann.

3a. Die Fällung des Cobalts als Cobaltkaliumnitrit.

Die Fällung durch Kaliumnitrit.

Wenn man zu der Lösung eines Cobaltsalzes essigsäures Natrium, freie Essigsäure und überschüssiges Kaliumnitrit hinzufügt, so scheidet

sich allmählig ein gelber krystallinischer Niederschlag von Cobaltkaliumnitrit aus:



Nach etwa 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat nochmals mit Kaliumnitrit versetzt, um zu sehen, ob nach einiger Zeit sich noch wieder neue Mengen von Cobaltkaliumnitrit ausscheiden, die dann gleichfalls auf das Filter gebracht werden. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit einer Lösung von essigsaurem Kalium sorgfältig ausgewaschen, und darauf getrocknet. Sodann wird der Niederschlag in ein Becherglas hineingeschüttet, das Filter in der Platinspirale verbrannt, die Filterasche zu dem Niederschlage in das Becherglas hineingegeben, und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure das Cobaltkaliumnitrit wieder in Lösung gebracht. Es findet hierbei Rückbildung eines Cobaltoxydulsalzes, des Cobaltchlorürs statt. Sobald alles Cobalt wieder gelöst ist, wird die Lösung von der Filterasche abfiltrirt, in eine Porzellanschale hinein, und das Cobalt schliesslich wieder durch Natronlauge als Cobalthydroxydul ausgefällt und als Cobaltoxyduloxyd, bezw. als metallisches Cobalt gewogen.

3b. Die Fällung des Cobalts als Cobalti-nitroso- β -Naphtol.

Um das Cobalt als Cobalti-nitroso- β -Naphtol abzuscheiden, wird die Lösung, in welcher das Cobalt (und Nickel) als Sulfat oder als Chlorid vorhanden, mit einigen Kubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und zu der erwärmten Lösung eine heisse Lösung von Nitroso- β -Naphtol*) in 50% Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Sobald auf weiteren Zusatz dieser Lösung eine Fällung nicht mehr eintritt, lässt man absitzen, filtrirt den Niederschlag nach mehrstündigem Stehen ab, wäscht anfangs mit kalter, dann mit warmer, ungefähr 12%iger Chlorwasserstoffsäure und schliesslich mit heissem Wasser sorgfältig aus. (Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so dürfen nicht zu kleine Filter genommen werden.) Der getrocknete Niederschlag wird zweckmässig, um die gesammte Menge des Kohlenstoffes vollständig zu oxydiren, im gewogenen Rose'schen Tiegel zunächst im Sauerstoffstrom geglüht, und darauf das Cobalt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zum gleichbleibenden Gewichte zu Metall reducirt und als solches gewogen.

*) Die Verbindung ist käuflich zu haben.

3c. Die Ueberführung des Cobalts in Cobaltkaliumcyanid.

Oxydation
des Cobaltkalium-
cyanürs.

Die Lösung des Cobaltsalzes, welche keine freie Säure enthalten darf (nöthigenfalls ist dieselbe durch Kalilauge abzustumpfen), wird mit überschüssigem Cyankalium versetzt. Sodann wird die Lösung (unter dem Abzuge!) gekocht, bis keine Blausäure durch den Geruch (Vorsicht!) mehr nachweisbar ist, und Bromwasser hinzugefügt. Das zuerst entstandene Cobaltkaliumcyanür, $Co(CN)_2 \cdot 4 KCN$, wird dadurch in Cobaltkaliumcyanid, $Co(CN)_2 \cdot 3 KCN$, umgewandelt, das durch Kalilauge nicht mehr gefällt werden darf. (S. auch bei der Trennung des Cobalts und Nickels.)

3. Nickel. $Ni = 58.75$.

Beispiele:

Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse
des Arsennickels.

Arsennickel, oder Kupfarnickel, $NiAs$. Das Arsennickel kann auch Antimon, Eisen, sowie Schwefel enthalten. Die Aufschliessung des Minerals erfolgt wie die der Cobaltspeise, S. 72. Die Trennung des Arsens und Antimons s. bei diesen Metallen; die Trennung des Eisens und Nickels s. unten; die Bestimmung des Schwefels s. bei diesem.

Das Nickel wird:

Die Bestimmungs-
weisen
des Nickels.

1. als Nickelhydroxydul gefällt und als metallisches Nickel gewogen.

Dieser Bestimmung kann, wenn das Nickel von anderen Metallen zu trennen ist,

2. eine Abscheidung als Nickelsulfür, NiS , voraufgehen; und

3. kann das Nickel zur Trennung vom Cobalt durch Kaliumcyanid zunächst in Nickelkaliumcyanür, $Ni(CN)_2 \cdot 2 KCN$, übergeführt, und darauf durch Bromwasser und Kalilauge zu schwarzem Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, oxydirt werden. Dieses wird schliesslich wieder durch Chlorwasserstoffsäure als Nickelchlorür, $NiCl_2$, gelöst, und nach 1. durch Alkalihydroxyde gefällt.

1. Die Fällung des Nickels als Nickelhydroxydul, und Bestimmung als metallisches Nickel.

Die Fällung durch
Natronlauge.

Die Fällung des Nickels als Nickelhydroxydul geschieht durch Versetzen der heissen, in einer Porzellanschale befindlichen Nickellösung mit Aetznatron oder Aetzkali, bis zur schwach alkalischen Reaction. Ein unnöthiger Ueberschuss von Alkali ist zu vermeiden, weil das Alkali sich schwer durch Auswaschen entfernen lässt. Nachdem das apfelgrüne Nickelhydroxydul sich zu Boden gesetzt

hat, decantirt man die alkalische Lösung durch ein Filter, kocht den Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser aus, und decantirt die erhaltenen Waschwässer, bringt schliesslich den Niederschlag auf das Filter und wäscht auch das Filter noch sehr lange und sorgfältig mit kochend heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdunsten auf einem blanken Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird sodann getrocknet, der getrocknete Niederschlag in einen Rose'schen Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und der Tiegel zunächst an der Luft bis zum gleichbleibenden Gewicht erhitzt. Sollte aus der so gefundenen Menge von Nickeloxydul sich noch zu viel Nickel ergeben, so erhitzt man darauf das Nickeloxydul im Wasserstoffstrom (unter Beobachtung der, bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür angegebenen Vorsichtsmaassregeln) bis zum gleichbleibenden Gewicht. Das Nickeloxydul wird dadurch zu metallischem Nickel reducirt, das leichter beim Auswaschen mit heissem Wasser die letzten Reste von Alkali abgibt, als das Nickeloxydul. Zu dem Zwecke bringt man vorsichtig das erhaltene metallische Nickel aus dem Tiegel noch einmal auf ein Filter, wäscht längere Zeit mit kochend heissem Wasser aus, trocknet darauf sowohl den Tiegel, wie das metallische Nickel auf dem Filter, bringt den Niederschlag von Neuem in den Tiegel hinein, und verbrennt das zweite Filter gleichfalls in der Platinspirale. (Es ist dann das Gewicht der Asche von zwei Filtern von dem erhaltenen Gesamtgewichte abzuziehen.) Durch erneutes Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zum gleichbleibenden Gewicht wird die Analyse beendet.

2. Die Fällung des Nickels als Nickelsulfür.

Wenn mit dem Nickel andere Metalle, z. B. der Erdalkali- oder Alkaligruppe in der Lösung vorhanden sind, so kann es sich vernothwendigen, das Nickel zuvor als Sulfür abzuscheiden. Es kann dies entweder durch Schwefelammonium, oder aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff geschehen. Bei der Fällung durch Schwefelammonium ist nur zu berücksichtigen, dass, wenn das Schwefelammonium schon längere Zeit gestanden hat, also Polysulfide des Ammoniums sich gebildet haben, ein Theil des Nickelsulfürs in Lösung gehen kann. Es muss daher am besten zur Fällung frisch bereitetes Schwefelammonium verwendet werden, oder das dunkelbraun gefärbte nickelhaltige Filtrat mit Essigsäure angesäuert und dadurch das gelöste Nickelsulfür wieder ausgefällt werden. Soll die Fällung durch Schwefelwasserstoff geschehen, so darf die Lösung keine freien Mineral-

Die Fällung
durch Schwefel-
ammonium.

säuren, sondern nur freie Essigsäure enthalten, damit das Nickel vollständig ausgefällt wird. Man muss daher eine genügende Menge von Natriumacetat zu der Lösung hinzufügen. Das ausgefallte Nickelsulfür wird nicht als solches bestimmt, sondern — da das Nickel nur dann als Sulfür gefällt wird, wenn gleichzeitig auch noch andere Metalle der Eisengruppe zugegen sind — stets wieder in Salpetersäure gelöst, und das Nickel, nachdem alle anderen Metalle der Eisengruppe zuvor ausgefällt sind, durch Natronlauge wieder als Nickelhydroxydul ausgefällt.

3. Die Fällung des Nickels als Nickelhydroxyd.

Die Fällung durch Bromwasser aus der Lösung des Kaliumdoppelcyanides.

Wenn das Nickel sich gleichzeitig mit Cobalt in der Lösung befindet, so kann es aus der Lösung seines Cyankaliumdoppelsalzes durch Bromwasser und Kalilauge oder Natriumhypochlorit als schwarzes Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, gefällt werden. Da das Cobalt aus anderen Lösungen seiner Salze durch Alkalien und Bromwasser oder Natriumhypochlorit gleichfalls als unlösliches, schwarzes Cobalthydroxyd gefällt wird, so müssen beide Metalle zunächst in die Kaliumcyaniddoppelsalze übergeführt werden, da aus derartigen Lösungen nur das Nickel durch die genannten Reagentien ausgefällt wird.

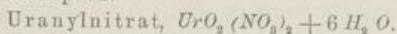
Man versetzt daher die Lösung, welche das Nickel (und das Cobalt) enthält, mit überschüssiger Cyankaliumlösung. Es wird zunächst ein Niederschlag von Nickelcyanür, $Ni(CN)_2$, und von Cobaltcyanür, $Co(CN)_2$, gebildet, der sich in dem überschüssigen Cyankalium wieder auflöst, unter Bildung von Nickelkaliumcyanür, $Ni(CN)_2 \cdot 2 KCN$, und von Cobaltkaliumcyanür, $Co(CN)_2 \cdot 4 KCN$. Gibt man zu dieser Lösung Kalilauge und Bromwasser und erwärmt, so wird das Nickel allein als schwarzes Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, gefällt, während das Cobalt zu Cobaltkaliumcyanid, $Co(CN)_2 \cdot 3 KCN$, oxydirt wird und in der Lösung verbleibt.

Das ausgeschiedene Nickelhydroxyd wird abfiltrirt, sehr sorgfältig mit kochend heissem Wasser ausgewaschen, und am besten nochmals in Salzsäure wieder aufgelöst, und durch Natronlauge als apfelgrünes Nickelhydroxydul gefällt, das wie oben weiter behandelt wird.

Das Filtrat von dem Nickelhydroxyd enthält das Cobalt und wird in der unten beschriebenen Weise weiter bearbeitet.

4. Uran, $Ur = 240$.

Beispiel:



Das Salz ist in Wasser löslich.

Uranpecherz, $U_3 O_8$. Das Uranpecherz enthält in der Regel eine grosse Anzahl von anderen Metallen, zum Theil jedes für sich in nur kleiner Menge, nämlich: Arsen, Antimon, Blei, Wismuth, Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel, Mangan, Zink, Calcium, Magnesium; ferner Schwefel, Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser. Eine vollständige und genaue Analyse des Uranpecherzes ist daher eine sehr schwierige Aufgabe.

Analyse des Uranpecherzes.

Die Aufschliessung des Minerals geschieht durch Erwärmen mit Salpetersäure allein, oder besser mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Nachdem die überschüssige Säure durch Erhitzen vertrieben ist, wird der Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommen und von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. (Bei Gegenwart von Blei, sowie von Wismuth und von Arsen können diese Metalle der Kieselsäure beigemengt bleiben. In diesem Falle wird dem ungelösten Rückstande das Arsen durch Erwärmen mit Schwefelammonium, darauf Blei und Wismuth durch Behandeln mit Salpetersäure entzogen. Die weitere Behandlung dieser Metalle siehe bei denselben.)

Aus dem Filtrate von der Kieselsäure werden die Metalle der Arsen- und Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt und ihre weitere Trennung in der bei diesen Gruppen angegebenen Weise bewirkt. In gleicher Weise fällt man darauf die Eisengruppe gemeinsam durch Schwefelammonium und trennt die in diesem Niederschlage enthaltenen Metalle in der unten angegebenen Weise weiter von einander.

In dem Filtrate vom Schwefelammoniumniederschlage sind schliesslich noch Calcium und Magnesium nach S. 53 von einander zu trennen und zu bestimmen.

Die Bestimmung des Schwefels kann, wie bei der Zinkblende (s. beim Zink), geschehen. Die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser, die des Wassers s. beim Wasserstoff.

Das Uran wird, wenn es sich allein in der Lösung befindet, 1. durch Ammoniak als Ammoniumuranat, $U_3 O_7$, $(NH_4)_2$, oder

Die Bestimmungsweisen des Urans.

2. durch Schwefelammonium als Uranylsulfid, $U_3 O_8 S$, gefällt und als Uranoxyd, $U_3 O_8$, gewogen. Diesen Fällungen kann

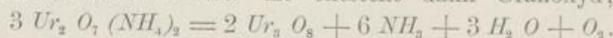
3. bei Gegenwart anderer Metalle, die gleichfalls durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium gefällt werden, eine Ueberführung in das in Wasser leicht lösliche Uranylammoniumcarbonat, $Ur O_2 CO_3$, $(NH_4)_2 CO_3$, voraufgehen. Ausserdem kann das Uran auch auf volumetrischem Wege bestimmt werden. (Siehe im Abschnitt II, B.)

1. Die Fällung des Urans als gelbes Ammoniumuranat, und Bestimmung als Uranoxyd.

Zur Abscheidung des Urans aus den Uranylsalzlösungen als Ammoniumuranat, $U_3 O_7$, $(NH_4)_2$, werden die heissen Lösungen mit Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaction versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer ver-

Die Fällung durch Ammoniak.

dünnten Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet, und in einem Tiegel, nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale bis zum gleichbleibenden Gewicht erhitzt. Es entsteht dann Uranoxyd, $U_3 O_8$:



2. Die Fällung des Urans als Uranylsulfid, und Bestimmung als Uranoxyd.

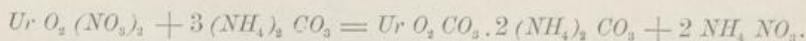
Die Fällung durch Schwefelammonium.

Wird zu der Lösung eines Uranylsalzes Schwefelammonium hinzugefügt, so bildet sich braunes Uranylsulfid, das in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelammonium ausgewaschen, getrocknet, nochmals in Salpetersäure gelöst, und nach 1 durch Ammoniak wieder abgetrennt.

3. Die Ueberführung des Urans in das in Wasser lösliche Uranylammoniumcarbonat.

Das Verhalten der Uranylsalze gegen Ammoniumcarbonat.

Wenn zu der Lösung eines Uranylsalzes Ammoniumcarbonat hinzugefügt wird, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat:

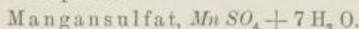


Dieses Salz löst sich in überschüssigem Ammoniumcarbonat wieder auf.

Dieselbe Verbindung entsteht ferner auch beim Erwärmen des Uranylsulfides mit Ammoniumcarbonat. Wenn daher das Uran (zusammen mit den übrigen Metallen der Eisengruppe) durch Schwefelammonium ausgefällt worden ist, so kann durch Erwärmen dieses Niederschlages mit Ammoniumcarbonat dasselbe in Lösung gebracht werden. Um aus dieser Lösung das Uran wieder auszufällen, wird das überschüssige Ammoniumcarbonat entweder durch langes fortgesetztes Eindampfen oder durch Ansäuern mit Salzsäure wieder zerstört, und darauf das Uran, wie vorhin als Ammoniumuranat gefällt, und als Uranoxyd, $U_3 O_8$, bestimmt.

5. Mangan. $Mn = 54.94$.

Beispiele:



Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse des Braunsteins.

Braunstein, $Mn O_2$. Der Braunstein kann Eisen, Aluminium, sowie auch Calcium, Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser enthalten. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wird der feingepulverte Braunstein in einer Porzellanschale durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade

(unter einem gut ziehenden Abzuge!) gelöst, die überschüssige Säure völlig verdampft und der Rückstand mit Wasser und Salzsäure wieder aufgenommen. Nachdem von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt ist, kann die Abscheidung des Eisens durch Kochen der Lösung mit Natriumacetat (s. S. 71) bewirkt und im Filtrate das Mangan entweder als Mangansulfür, MnS , oder als Mangansuperoxyd, MnO_2 , (s. unten) ausgefällt werden. In der abfiltrirten Lösung wird schliesslich das Calcium nach S. 44 bestimmt. Die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser, die des Wassers s. beim Wasserstoff.

Die volumetrische Bestimmung des Braunsteins s. Abschnitt II, B.

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$. Das abgewogene Salz wird in Wasser gelöst, und durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zu Manganchlorür, $MnCl_2$, reducirt. Die volumetrische Bestimmung des Mangans siehe Abschnitt II, B.

Analyse des Kaliumpermanganates.

Das Mangan kann:

1. durch Natriumcarbonat als Mangancarbonat, $MnCO_3$, gefällt, und darauf als Manganoxyduloxyd, Mn_2O_3 , gewogen werden. Oder es kann

Die Bestimmungsweisen des Mangans.

2. als Mangansuperoxyd, MnO_2 , abgeschieden und gleichfalls als Manganoxyduloxyd gewogen werden.

3. Ferner kann das Mangan durch Schwefelammonium als Mangansulfür, MnS , ausgefällt und als solches gewogen werden; und endlich kann es

4. in Mangansulfat, $MnSO_4$, übergeführt und in dieser Form gewogen werden.

1. Die Fällung des Mangans als Mangancarbonat, und Bestimmung als Manganoxyduloxyd.

Zur Abscheidung des Mangans als Carbonat wird die Lösung des Mangansalzes, in welcher sich keine andern durch Soda fällbaren Metalle befinden dürfen, in einer Porzellanschale heiss mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, die Flüssigkeit, nach völliger Klärung, decantirt, und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Decantiren möglichst von den Alkalisalzen befreit, darauf der Niederschlag auf das Filter gebracht, und sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdunsten auf einem blanken Platinblech keinen Rückstand von Alkalisalzen mehr hinterlässt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in einen gewogenen Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und der Tiegel bis zum gleichbleibenden Gewichte über freier Flamme scharf durchgeglüht.

Die Fällung durch Sodalösung.

Ein besonders sorgfältiges Auswaschen des durch Natriumcarbonat erhaltenen Niederschlages ist erforderlich, weil auch das Mangancarbonat die unangenehme Eigenschaft hat, die Alkalisalze hartnäckig zurückzuhalten.

2. Die Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxyd, und Bestimmung als Manganoxyduloxyd.

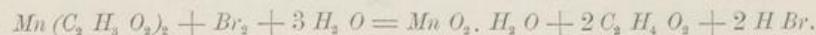
Die Fällungen als Mangansuperoxyd.

Wenn ausser dem Mangan auch noch andere durch Natriumcarbonat fällbare Metalle in der Lösung vorhanden sind, so kann das Mangan nicht nach 1 gefällt werden. In diesem Falle kann man es als Mangansuperoxyd, oder vielmehr als Mangansuperoxydhydrat, $Mn O_2 \cdot H_2 O$, abscheiden, und zwar entweder durch Bromwasser aus essigsaurer Lösung, oder durch Wasserstoffsuperoxyd aus ammoniakalischer Lösung.

a) Die Abscheidung des Mangansuperoxydes durch Bromwasser aus essigsaurer Lösung.

Die Fällung durch Bromwasser.

Wenn das Mangan nicht bereits als essigsaurer Salz vorliegt, so wird die Lösung des Mangansalzes zunächst mit Natriumacetat versetzt, erhitzt, und Bromwasser im Ueberschuss hinzugefügt. Sodann erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Brom wieder verschwunden ist. Das Mangan scheidet sich hierbei nach folgender Gleichung als Mangansuperoxydhydrat aus:



Der erhaltene braune Niederschlag wird abfiltrirt, mit siedend heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat, da häufig das Mangan nicht gleich vollständig ausgefällt wird, nochmals in gleicher Weise mit Bromwasser behandelt. Ein etwa noch entstehender Niederschlag muss gleichfalls auf dem Filter gesammelt werden. Der erhaltene Niederschlag ist sehr sorgfältig auszuwaschen, da das Mangansuperoxydhydrat in hohem Maasse die Eigenschaft besitzt, die in der Lösung befindlichen Alkalisalze mit sich niederzuschlagen, und dann stets zu hohe Werthe gefunden werden. Das Filter mit dem Niederschlage wird darauf getrocknet, der Niederschlag in einen gewogenen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und das Mangansuperoxyd durch Glühen bis zum gleichbleibenden Gewichte in Manganoxyduloxyd, $Mn_2 O_4$, übergeführt.

b) Die Abscheidung des Mangansuperoxydhydrates durch Wasserstoffsuperoxyd aus ammoniakalischer Lösung.

Wenn das Mangan vom Zink zu trennen ist, so kann nach neueren Untersuchungen von P. Jannasch und J. F. Mac Gregory*) die Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxydhydrat auch durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung beider Metalle mit Wasserstoffsuperoxyd geschehen. Zu dem Zwecke wird die Lösung der Metalle in einer Porzellanschale mit wenig Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert, ein Ueberschuss einer Salmiaklösung (auf circa 0.5 gr Mangansulfat etwa 100 cc einer 15—20%igen Salmiaklösung) hinzugefügt, um die Abscheidung des Zinks zu verhindern, und ein Ueberschuss von Ammoniak (auf die angegebene Menge von Mangansulfat etwa 60—100 cc concentrirtes wässeriges Ammoniak) hinzugefügt. (Dabei darf sich keine bräunliche Färbung von Manganoxyd zeigen.) Sodann fügt man zu der mit einem Deckglase bedeckten Lösung 50—60 cc reines Wasserstoffsuperoxyd, wobei ein lebhaftes Aufbrausen (Entweichen von Sauerstoff) eintritt. Nachdem darauf noch 10—15 Minuten auf siedendem Wasserbade erwärmt worden ist, wird der erhaltene braune Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt, anfangs mit heissem ammoniakalischen Wasser, und darauf mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdunsten auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der Niederschlag wird darauf mit dem Filter noch feucht in einen gewogenen Platintiegel hineingebracht, das Filter verascht und das Mangan durch Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht in Manganoxyduloxyd wieder übergeführt.

Die Fällung durch Wasserstoffsuperoxyd.

3. Die Fällung und Bestimmung des Mangans als Mangansulfür.

Die Fällung des Mangans als Mangansulfür geschieht durch Versetzen der heissen Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium. Das in der Regel als fleischfarbener Niederschlag gefällte Mangansulfür kann bei Anwesenheit einer grossen Menge überschüssigen Schwefelammoniums eine schmutziggraugrüne Farbe zeigen. Nach völliger Klärung wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird in einen vorher gewogenen Rose'schen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, Schwefel darüber gestreut, und das Mangansulfür im Wasserstoffstrom bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt.

Die Fällung durch Schwefelammonium.

*) Journ. prakt. Chem. (1891) N. F. 43, 402 ff.

Uebrigens kann man auch, wenn man das wiederholte Erhitzen im Wasserstoffstrom umgehen will, das frisch gefällte und ausgewaschene Mangansulfür auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure wieder auflösen, und das Mangan darauf nach 1 als Carbonat ausfällen und als Manganoxyduloxyd wägen.

4. Die Ueberführung und Wägung des Mangans als Mangansulfat.

Die Bestimmung als Mangansulfat.

Da das Mangansulfat, $Mn SO_4$, feuerbeständig ist, so kann man das Mangan, auch wenn es allein vorliegt, durch Abdampfen mit Schwefelsäure in einem vorher gewogenen Platintiegel und nicht zu starkes Glühen bis zu gleichbleibendem Gewichte in Mangansulfat überführen und dieses wägen. Dieser Weg kann z. B. eingeschlagen werden, wenn das Mangan als Mangansulfür, $Mn S$, gefällt ist, und man die Wägung dieser Verbindung als solcher wegen des immerhin zeitraubenden wiederholten Erhitzens im Wasserstoffstrom vermeiden will.

6. Zink. $Zn = 65.50$.

Beispiele:

Zinksulfat, $Zn SO_4 + 7 H_2 O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse der Zinkblende.

Zinkblende, $Zn S$. Die Zinkblende kann auch noch Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Cadmium, Eisen, Mangan, sowie Kieselsäure enthalten. Die Aufschliessung geschieht durch Behandeln des feingepulverten Minerals mit Königswasser, in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade (vgl. auch die Analyse der Sulfide, beim Schwefel). Nachdem die freie Säure vollständig verdampft ist, wird der trockene Rückstand mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst, und diese Lösung von der nicht gelösten Kieselsäure abfiltrirt. In dem Filtrate fällt man zuerst die Schwefelsäure durch Bariumchlorid als Bariumsulfat aus. Nachdem dieses abfiltrirt worden und das überschüssig zugesetzte Barium wiederum durch Schwefelsäure beseitigt worden ist, fällt man die etwa vorhandenen Metalle der Arsen- und Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoffgas als Sulfide aus, und trennt diese Metalle nach den bei diesen Gruppen angegebenen Methoden. Sodann wird die Lösung durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt, und die Trennung des Eisens, Zinks und Mangans von einander in der auf S. 91 ff. angegebenen Weise vorgenommen.

Analyse des Galmeis.

Galmei, $Zn CO_3$. Der Galmei enthält wechselnde Mengen von Cadmium, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, sowie von Kieselsäure und Wasser. Das feingepulverte Mineral wird durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade zersetzt, und die Säure vollständig durch Eindampfen entfernt. Der trockene Rückstand wird darauf mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure wieder aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und aus dem Filtrate zunächst das etwa vorhandene Cadmium durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus der von diesem Nieder-

schlage abfiltrirten Lösung kann man entweder erst die ganze Eisengruppe durch Schwefelammonium ausfällen, die ausgeschiedenen Sulfide abfiltriren, trocknen, wieder in Chlorwasserstoffsäure lösen, durch Salpetersäure oxydiren, und darauf das Eisen als basisch essigsaures Salz (s. S. 71) fällen, die Trennung des Zinks und des Mangans aber nach S. 94 f. vornehmen. In dem Filtrate von dem Schwefelammoniumniederschlag würden Calcium und Magnesium nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelammoniums durch Eindampfen nach S. 53 von einander zu trennen sein.

Oder man kann auch so verfahren, dass man die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Lösung zuerst oxydirt, und das Eisen sogleich als basisch essigsaures Eisen abscheidet; sodann aus dem Filtrate Mangan und Zink nach S. 94 f. abscheidet, und schliesslich Calcium und Magnesium von einander trennt.

Die Bestimmung der Kohlensäure s. bei dieser, die Bestimmung des Wassers s. beim Wasserstoff.

Kieselzinkerz, $Zn_2 Si O_4 + H_2 O$.

Das Kieselzinkerz kann Kupfer, Cadmium, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, sowie Kohlensäure enthalten. Die Aufschliessung und Analyse des Minerals geschieht in der beim Galmei beschriebenen Weise.

Analyse des
Kieselzinkerzes.

Das Zink wird:

1. entweder durch Sodalösung als basisches Carbonat gefällt und durch Glühen in Zinkoxyd, $Zn O$, übergeführt; oder
2. als Zinksulfid abgeschieden, und als solches gewogen.

Die Bestimmungs-
weisen des Zinks.

1. Die Fällung des Zinks als basisches Carbonat, und Bestimmung als Zinkoxyd.

Das Zink kann nur dann durch Sodalösung als basisches Carbonat gefällt werden, wenn keine andern Metalle zugegen sind, die gleichfalls durch kohlenensaures Natron ausgeschieden werden; wenn ferner in der Lösung auf die Alkalimetalle und insonderheit auf Natrium keine Rücksicht genommen zu werden braucht, und wenn endlich die Lösung keine Ammoniumsalze enthält. Man wird daher diese Art der Bestimmung des Zinks nur dann wählen, wenn das Zink sich allein in der Lösung befindet.

Die Fällung durch
Sodalösung.

In diesem Falle versetzt man die Lösung, welche zweckmässig keinen zu grossen Ueberschuss von freier Säure enthält, heiss mit einem geringen Ueberschuss von Sodalösung, filtrirt den erhaltenen Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat, ab, und wäscht ihn sehr lange mit kochend heissem Wasser aus, damit keine Natriumsalze zurückgehalten werden, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt und nach dem Verdunsten auf einem blanken Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der Niederschlag sammt dem Filter wird darauf getrocknet, der Niederschlag in einen vorher gewogenen

Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und das basische Zinkcarbonat durch scharfes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht in Zinkoxyd übergeführt.

2. Die Fällung und Bestimmung des Zinks als Zinksulfid.

Die Fällungen als
Zinksulfid.

Sobald ausser dem Zink auch noch andere Metalle zugegen sind, die durch Natriumcarbonat gefällt werden, oder wenn in dem Filtrate auch noch die Alkalien zu bestimmen, oder wenn endlich Ammoniumsalze in der Lösung vorhanden sind, so kann das Zink nicht ohne Weiteres als Carbonat gefällt werden. In diesem Falle muss man das Zink vielmehr entweder als Zinksulfid fällen und als solches wägen, oder man kann auch das zunächst gefällte Zinksulfid nochmals wieder in Salzsäure auflösen, und dann durch kohlensaures Natrium, wie vorhin, ausfällen.

Die Fällung des Zinks als Sulfid geschieht:

- a) entweder durch Schwefelammonium aus neutraler oder alkalischer Lösung, oder
- b) durch Schwefelkalium, oder endlich
- c) durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer oder rhodanwasserstoffsaurer Lösung.

a) Die Fällung des Zinksulfides durch Schwefelammonium.

Die Fällung
durch Schwefel-
ammonium.

Wenn das Zink allein oder mit andern Metallen der Eisengruppe oder mit den Erdmetallen zusammen von den Erdalkali- und Alkalimetallen zu trennen ist, so wird es durch Schwefelammonium am besten aus heisser Lösung als Sulfid ausgefällt, nachdem vorher die etwa vorhandene freie Säure durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Die Lösung wird zweckmässig nach dem Versetzen mit Schwefelammonium noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und der entstandene Niederschlag erst abfiltrirt, nachdem die Lösung sich völlig geklärt hat. Da das Zinksulfid grosse Neigung besitzt, trübe durch das Filter zu laufen, so giesst man die klare Lösung zunächst, möglichst ohne den Niederschlag aufzurühren, auf das Filter, und bringt schliesslich den Niederschlag selbst mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auf das Filter. Wenn das Zinksulfid als solches gewogen werden soll, so wird darauf das Filter getrocknet, der trockene Niederschlag möglichst vollständig vom Filter abgelöst, in einen vorher gewogenen Rose'schen Tiegel hineingebracht, und das Filter in der Platinspirale verbrannt. (Da hierbei eine theilweise Oxydation der auf dem Filter verbliebenen Reste des Zinksulfides stattfinden kann, so

ist es erforderlich, dass eine kleine Menge reinen Schwefels auf die Filterasche in den Tiegel gestreut wird; das etwa entstandene Zinkoxyd wird dann beim nachherigen Erhitzen im Wasserstoffstrom wieder in Zinksulfid zurückverwandelt.) Nachdem das Filter verbrannt ist, erhitzt man den Tiegel mit dem Zinksulfid unter Beobachtung der beim Kupfer angegebenen Vorsichtsmaassregeln im Wasserstoffstrom bis zum gleichbleibenden Gewicht, und ermittelt so die Menge des Zinksulfides.

Ein zu langes Erhitzen ist zu vermeiden. Da ferner, wie schon erwähnt, das Zinksulfid leicht trübe durch das Filter läuft, so ist es, wenn der Niederschlag sich nicht sehr gut zusammengesetzt hat, vorzuziehen, die über dem Niederschlage stehende Lösung vorsichtig durch ein Filter abzugliessen, den Niederschlag durch wiederholtes Uebergiessen mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, Absitzenlassen und Decantiren, zu reinigen (sollte das Filtrat trübe ablaufen, so muss nochmals filtrirt werden), und schliesslich den in dem Becherglase verbliebenen Niederschlag, sowie das auf dem Filter theilweise gesammelte Zinksulfid wieder in erwärmter verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. (Das Filter mit dem Niederschlag kann noch feucht gleichfalls in das Becherglas hineingebracht und dann mit Salzsäure behandelt werden, oder man übergiesst das mit einem Deckglase bedeckte Filter in dem Trichter wiederholt mit verdünnter Salzsäure und wäscht mit Wasser nach.) Nachdem die erhaltene Lösung des Zinkchlorides von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel, sowie von etwa vorhandenen Filterresten abfiltrirt worden ist, wird die Lösung zunächst bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches, am besten nach dem Hinzufügen einiger Tropfen Salpetersäure aufgekocht, und darauf das Zink nach 1) durch Natriumcarbonat als basisch kohlen-saures Zink wieder ausgefällt. (Sollte die Lösung sehr viel freie Säure enthalten, so ist es zweckmässig, diese zunächst durch Eindampfen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zu entfernen.) Das basisch kohlen-saure Zink wird dann schliesslich wieder als Zinkoxyd gewogen.

b) Die Fällung des Zinks als Zinksulfid durch Schwefelkalium.

In dem besonderen Falle der Trennung des Zinks vom Nickel wird das Zink aus der diese Metalle als Kaliumcyaniddoppelsalze enthaltenden Lösung durch Schwefelkalium als Zinksulfid ausgefällt (s. S. 93). Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelkaliumhaltigem Wasser ausgewaschen und zweckmässig nochmals wieder in Salzsäure gelöst, um das Zink schliesslich nach 1) als basisch kohlen-saures Salz zu fällen und als Zinkoxyd zu wägen.

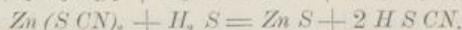
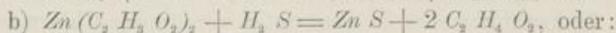
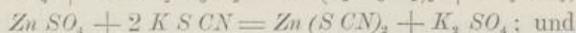
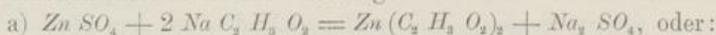
Die Fällung durch Schwefelkalium.

c) Die Fällung des Zinks als Zinksulfid durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer oder rhodanwasserstoffsaurer Lösung.

Die Fällung
durch Schwefel-
wasserstoff

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff als Sulfid geschieht stets, wenn das Zink vom Mangan zu trennen ist, aus essigsaurer, oder ebensogut aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Wenn das Zink, wie dies meistens der Fall sein wird, sich als das Salz irgend einer andern Säure in der Lösung befindet, so muss es durch Versetzen der Lösung mit Natriumacetat, oder mit Rhodankalium zuvor in das Acetat oder in das Rhodanid übergeführt werden. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich. Leitet man dann aber Schwefelwasserstoffgas in die Lösung ein, so wird das weisse Zinksulfid gefällt, das weder von Essigsäure noch von Rhodanwasserstoffsäure wieder gelöst wird:



Die Ausscheidung ist in beiden Fällen eine vollständige, sobald die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist. Damit das Zinksulfid sich schnell und gut ausscheidet, ist es aber zweckmässig, die mit Natriumacetat oder mit Rhodankalium versetzte Lösung zuvor auf etwa 80° zu erwärmen, einige Tropfen verdünnte Essigsäure oder Rhodanwasserstoffsäure (oder statt dessen auch einen kleinen Ueberschuss eines der beiden Salze, und einige Tropfen verdünnte Salzsäure) hinzuzufügen, und die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen. An einem warmen Orte lässt man den Niederschlag sich absetzen, filtrirt ab, und wäscht mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser aus. Sollte, was leicht eintritt, der Niederschlag trübe durch das Filter laufen, so muss das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und durch ein neues Filter nochmals filtrirt werden. (Es ist dann, wenn das Zinksulfid als solches gewogen werden soll, das Gewicht der Asche von zwei Filtern später von dem Gesamtgewichte des gefundenen Niederschlages abzuziehen.) Uebrigens wird auch ein trübes Hindurchlaufen durch das Filter möglichst vermieden, wenn man nicht zu lange mit dem Filtriren wartet. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag kann darauf, wie unter 2 a) angegeben, entweder als Zinksulfid gewogen, oder, wie gleichfalls a. a. O. beschrieben, nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Natriumcarbonat wieder ausgefällt werden.

C. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von allen andern Gruppen und von einander.

1. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von allen andern Gruppen.

Auch die Metalle der Eisengruppe werden durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung nicht ausgefällt. Sie können daher von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe in der Weise getrennt werden, dass diese beiden letzteren Gruppen zuerst durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausgefällt werden. Dabei ist indessen zu beachten, dass eine nicht zu geringe Menge freier Säure in der Lösung vorhanden sein muss, weil sonst das Eisen, Cobalt und Nickel theilweise mit herniedergerissen werden können. (Eine besondere Trennungsweise des Kupfers von den Metallen der Eisengruppe mittelst Rhodankalium siehe bei der Kupfergruppe.)

Die Trennung der Eisengruppe von der Arsen- und Kupfergruppe.

Ferner darf bei dieser Trennung der Arsen- und Kupfergruppe von der Eisengruppe die Lösung nicht die Metalle als Acetate, oder als Rhodanide enthalten, weil sonst durch den Schwefelwasserstoff Eisen, Cobalt, Nickel und Zink mit ausgefällt werden.

Von den Metallen der Erdalkaligruppe, und ebenso von den Alkalien können die Metalle der Eisengruppe durch Ausfällung mittelst Ammoniumsulfid (und Ammoniumchlorid, bei Gegenwart von Magnesium) getrennt werden, es sei denn, dass die Erdalkalimetalle als Phosphate oder als Oxalate in der Lösung vorhanden waren, und daher auch durch Schwefelammonium mit ausgefällt werden.

Die Trennung der Eisengruppe von den Erdalkalimetallen und von den Alkalien.

Falls Erdalkaliphosphate oder Erdalkalioxalate neben den Metallen der Eisengruppe vorhanden sind, geschieht die Trennung vielmehr auf folgende Weise:

Der durch Schwefelammonium erhaltene Niederschlag, in welchem sich neben den Erdkaliphosphaten oder Erdkalioxalaten die Sulfide der Eisengruppe und die Hydroxyde der Erdmetalle befinden können, wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, und aus dieser salpetersauren Lösung die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat als phosphormolybdänsaures Ammonium niedergeschlagen. Die an die Phosphorsäure gebundenen Erdalkalimetalle, sowie die Metalle der Eisengruppe verbleiben dann als Nitrate in Lösung, und können jetzt in der sonst üblichen Weise, durch Ammoniumsulfid, von einander getrennt werden.

Die Trennung der Eisengruppe von den Erdkaliphosphaten.

Die Trennung der Eisengruppe von den Erdalkalioxalaten.

Die Trennung der Erdalkalioxalate von den Metallen der Eisengruppe geschieht für quantitative Zwecke am besten so, dass die Oxalate durch Glühen zerstört werden, und der verbleibende Rückstand in Salzsäure wieder gelöst wird. Wenn die so erhaltene Lösung mit Ammoniumsulfid versetzt wird, so fallen nur noch die Erdmetalle und die Metalle der Eisengruppe aus.

Die Trennung der Eisengruppe von den Erdmetallen.

Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von den Erdmetallen, die mit der Eisengruppe zusammen durch Ammoniumsulfid ausgefällt werden, gründet sich darauf, dass die Erdmetalle aus den Lösungen ihrer Oxydsalze durch Kochen mit Natriumacetat (Aluminium) oder durch Bariumcarbonat (Chrom und Aluminium) aus salzsaurer Lösung in der Kälte, zusammen mit dem Eisen, abgetrennt werden, während alle andern Metalle der Eisengruppe in der Lösung verbleiben.

Die Trennung des Eisens vom Aluminium.

Die Trennung des Eisens von Aluminium geschieht durch Schmelzen der Hydroxyde beider Metalle mit Aetznatron, wobei das Aluminium in das in Wasser lösliche Natriumaluminat übergeführt wird, während das Eisen nicht in Lösung geht; oder es kann die Bestimmung beider Metalle auch so geschehen, dass das Eisen auf volumetrischem Wege, durch Kaliumpermanganat, bestimmt wird (s. Abschnitt II, B), und dass das Eisen und das Aluminium vorher oder nachher zusammen als Oxyde gewogen werden. Das Aluminium kann dann mittelbar bestimmt werden.

Die Trennung des Eisens vom Chrom.

Vom Chrom wird das Eisen getrennt, indem beide Metalle als Hydroxyde gefällt werden, und darauf das Chrom durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in das in Wasser lösliche Natriumchromat, $Na_2 Cr O_4$, übergeführt wird (s. S. 62).

Die Trennung des Eisens vom Titan.

Die Trennung des Titans vom Eisen gründet sich darauf, dass die Titansäure bei längerem Kochen einer schwefelsauren, das Eisen als Oxydulsalz enthaltenden Lösung vollständig ausgefällt wird (s. S. 63 u. 64).

2. Die Trennung der Metalle der Eisengruppe von einander.

a) Die Trennung der Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen von einander und von den andern Metallen der Gruppe.

Die Trennung der Eisenoxydul- und Oxydsalze.

α) Die Trennung der Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen von einander.

Da nur die Eisenoxydsalze, nicht aber die Eisenoxydulsalze durch Kochen mit Natriumacetat oder durch Bariumcarbonat

aus salzsaurer Lösung in der Kälte gefällt werden, so kann man diese beiden Reactionen zur Trennung von Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen benutzen. Indessen muss bei diesen Versuchen der Zutritt von Luft auf das Sorgfältigste ausgeschlossen werden, da sonst während der Trennung eine Oxydation der Eisenoxydulsalze stattfinden kann. Durch diese Rücksicht gestalten sich beide Arten der Trennung der beiden Verbindungsreihen des Eisens von einander praktisch un bequem, und ist daher das folgende Verfahren vorzuziehen.

Von dem das Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz enthaltenden Gemisch wird zunächst eine Probe in Lösung gebracht, durch Salpetersäure das Eisenoxydulsalz vollständig oxydirt, und darauf die gesammte Menge des Eisens durch Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd bestimmt. Dabei wird vorausgesetzt, dass keine andern durch Ammoniak fällbaren Metalle vorhanden sind; sonst ist eine Trennung des gesammten Eisens von den übrigen Metallen in der unten beschriebenen Weise vorzunehmen. Eine zweite Probe wird darauf unter vollständigem Ausschluss der Luft gelöst (indem durch das Kölblchen, in welchem die Lösung bewirkt wird, andauernd ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wird), und das in der Lösung befindliche Eisenoxydulsalz volumetrisch in der im Abschnitt II, B beschriebenen Weise mittelst Kaliumpermanganat bestimmt. Nachdem so die Gesammtmenge des Eisens und das vorhandene Eisenoxydulsalz bestimmt ist, ergibt sich durch einfache Rechnung die Menge des Eisenoxydes in dem untersuchten Körper. Oder man kann auch, nachdem das betreffende Gemisch unter völligem Ausschluss der Luft in Lösung gebracht worden ist, die Menge des vorhandenen Eisenoxydsalzes durch Zinnchlorür volumetrisch nach Abschnitt II, B bestimmen, und auf diese Weise mittelbar die Menge der Eisenoxydulsalze feststellen.

Mittelbare Bestimmung der Eisenoxydul- und Oxydsalze.

β) Die Trennung der Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen von den andern Metallen der Gruppe.

Da die Eisenoxydulsalze in der Mehrzahl der Reactionen sich wie die Salze der andern Metalle dieser Gruppe verhalten, z. B. weder durch Natriumacetat noch auch durch Bariumcarbonat gefällt werden, so ist es zweckmässig, wenn bei einer vorzunehmenden Trennung des Eisens von den andern Metallen der Gruppe das Eisen als Oxydulsalz vorliegt, dieses zuerst durch Erhitzen der Lösung mit Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (vgl. S. 70) zu oxydiren. Sobald dies geschehen, also alles Eisen als Oxydsalz in der Lösung ist, kann das Eisen vom Cobalt, Nickel,

Die Trennung des Eisens von allen andern Metallen der Gruppe.

Mangan*) und Zink sowohl durch Erhitzen mit Natriumacetat als basisch essigsäures Salz, wie auch in der Kälte und aus salzsaurer Lösung durch Bariumcarbonat als Eisenhydroxyd getrennt werden.

Die letztere Reaction wird in der Regel nur dann gewählt, wenn ausser den Metallen der Eisengruppe auch noch Chrom sich in der Lösung befindet.

Die Trennung des Eisens vom Uran.

Die Trennung des Eisens und Urans von einander lässt sich nicht auf diese Weise bewerkstelligen, sondern nur so, dass beide Metalle durch Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden, und darauf das ausgeschiedene Uranylsulfid, U_2O_3S , durch Erwärmen des Niederschlages mit Ammoniumcarbonat wieder als Uranyl-ammoniumcarbonat, $U_2O_3CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$, in Lösung gebracht wird, während das Eisensulfür durch Ammoniumcarbonat nicht gelöst wird.

b) Die Trennung des Cobalts vom Nickel, Uran, Mangan und Zink.

Die Abscheidung des Cobalts als Cobaltkaliumnitrit.

Da das Nickel ein steter Begleiter des Cobalts ist, so ist es begreiflich, dass eine ganze Reihe von Methoden zur Trennung beider Metalle von einander in Anwendung gekommen und empfohlen worden ist. Von diesen Methoden ist die beste die auf der Abscheidung des Cobalts als Cobaltkaliumnitrit, $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$, durch Kaliumnitrit aus essigsaurer Lösung beruhende Trennung, die auch gleichzeitig zur Trennung des Cobalts von den Manganoxydulsalzen und vom Zink Verwendung finden kann (s. S. 74 f.).

Die Abscheidung des Cobalts durch Nitroso- β -Naphthol

Zur Trennung des Cobalts und Nickels von einander kann man ferner auch so verfahren, dass man entweder das Cobalt als Cobalt-nitroso- β -Naphthol durch Nitroso- β -Naphthol aus essigsaurer Lösung ausscheidet (s. S. 75), oder indem man beide Metalle durch Cyankalium in Kaliumcyaniddoppelsalze überführt, und darauf das Nickel durch Bromwasser als schwarzes Nickelhydroxyd abscheidet (s. S. 76).

Die Abscheidung des Nickels als Hydroxyd.

Das Cobalt bleibt dann als Cobaltkaliumcyanid in der Lösung. Soll nach der Abscheidung des Nickels auch das Cobalt bestimmt werden, so wird die Lösung dieses Metalles mit Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft (unter dem Abzuge!) und schwach geglüht, um die Doppelcyanide zu zersetzen. Der Rückstand wird wieder in Wasser aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, und das Cobalt durch Schwefelammonium als Cobaltsulfür ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag

*) Das Mangan muss als Oxydulsalz vorliegen.

wird abfiltrirt, in Salpetersäure nochmals gelöst und schliesslich nach S. 73 durch Aetzkali gefällt und als metallisches Cobalt bestimmt.

Das Nähere der besonderen Trennungsmethoden des Cobalts und Nickels von einander siehe S. 74 ff.

Die Trennung des Cobalts und Urans von einander geschieht wie beim Eisen, indem durch Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat das Cobalt gefällt, das Uran aber gelöst wird.

Die Trennung
des Cobalts und
Urans.

c) Die Trennung des Nickels vom Uran, Mangan und Zink.

Beispiel für die Trennung des Nickels vom Zink: Neusilber, s. beim Kupfer.

Auch die Trennung des Nickels und Urans von einander geschieht wie beim Eisen und Cobalt mittelst Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat (s. oben).

Die Trennung
des Nickels und
Urans.

Von den Manganoxydulsalzen lässt sich das Nickel trennen, indem man die Lösung beider Metalle mit Natriumacetat und etwas Essigsäure versetzt, erwärmt und Schwefelwasserstoffgas einleitet. Es fällt dann schwarzes Nickelsulfür, NiS , aus, während das Mangan in der Lösung verbleibt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und nach vollständigem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wieder in Salpetersäure aufgelöst, und nach S. 76 f. das Nickel durch Aetzkali gefällt, und schliesslich als metallisches Nickel bestimmt.

Die Trennung
des Nickels und
Mangans.

Würde neben dem Nickel auch Zink in der Lösung gewesen sein, so würde dieses durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung mit ausgefällt werden.

In diesem Falle müsste der gemischte Niederschlag der Sulfide nochmals wieder in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft und die Trennung des Nickels und Zinks von einander in folgender Weise vorgenommen werden:

Um Nickel und Zink von einander zu trennen, wird die von freier Säure vollständig (wenn nöthig durch vorsichtigen Zusatz von Aetzkali) befreite Lösung mit überschüssigem Cyankalium versetzt.

Die Trennung
des Nickels und
Zinks.

Dadurch wird zunächst ein Niederschlag von Nicketcyanür, $Ni(CN)_2$, und Zinkcyanür, $Zn(CN)_2$, gebildet, der sich in dem überschüssigen Cyankalium unter Bildung von Doppelsalzen der Formel $Ni(CN)_2 \cdot 2 KCN$ und $Zn(CN)_2 \cdot 2 KCN$ wieder auflöst.

Wird zu dieser Lösung darauf Schwefelkalium hinzugefügt, so wird allein das Zink als Sulfid, ZnS , gefällt, während das Nickel in der Lösung verbleibt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt,

mit schwefelkaliumhaltigem Wasser ausgewaschen und nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Nachdem der Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vollständig vertrieben und die Lösung, wenn nöthig, zur Klärung filtrirt worden ist, wird das Zink nach S. 85 f. durch Sodalösung als basisch kohlensaures Salz gefällt und als Zinkoxyd bestimmt.

Das Filtrat von dem Zinksulfid wird (unter dem Abzuge!) eingedampft, durch Erhitzen mit Königswasser das Doppelcyanid zerstört und das Nickel schliesslich nach S. 76 f. durch Alkali gefällt, und als metallisches Nickel bestimmt.

d) Die Trennung des Urans vom Mangan und Zink.

Die Trennung
des Urans vom
Mangan und Zink.

Das Uran kann vom Mangan und Zink in gleicher Weise wie von den andern Metallen der Eisengruppe durch Versetzen der Lösung mit Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat getrennt werden (s. S. 92), da auch Mangansulfür und Zinksulfid durch Ammoniumcarbonat nicht in Lösung gebracht werden.

e) Die Trennung von Mangan und Zink.

Die Trennung des
Zinks vom Mangan
durch Fällung als
Zinksulfid.

Die Trennung der Manganoxydsalze und der Zinksalze von einander gründet sich darauf, dass schwache kohlenstoffhaltige Säuren das Mangansulfür zwar lösen, das Zinksulfid aber nicht zu lösen vermögen, so dass dieses Sulfid aus solchen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden kann. Diese Abscheidung kann sowohl aus essigsaurer, wie auch aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung erfolgen. Man verfährt dabei folgendermaassen:

Die Lösung beider Metalle — alle andern Metalle müssen zuvor entfernt sein, mit Ausnahme allenfalls der Erdkali- und Alkalimetalle — wird, wenn nöthig, zunächst von freier Säure möglichst befreit, entweder durch Eindampfen oder durch vorsichtigen Zusatz von Soda.

Sollte in letzterem Falle schon ein Niederschlag entstehen, so wird dieser durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure wieder in Lösung gebracht.

Sodann fügt man zu dieser Lösung eine Natriumacetatlösung, sowie einige Tropfen verdünnter Essigsäure, erwärmt die Lösung auf etwa 70°, und leitet bis zu vollständiger Sättigung Schwefelwasserstoffgas in die Lösung ein.

Statt durch Natriumacetat beide Metalle in essigsäure Salze umzuwandeln, kann man sie auch durch Zusatz von Rhodankalium in die Rhodanide überführen, und dann noch einige Tropfen einer Lösung von Rhodanwasserstoffsäure nachfügen. Jedenfalls aber muss

die Menge des verwandten Natriumacetates oder Kaliumrhodanides genügen, um alles Mangan und Zink in die betreffenden Salze überzuführen.

Bei dieser Ausfällung des Zinks als Sulfid ist darauf zu achten, dass der Niederschlag rein weiss aussehen muss. Sollte er durch geringe Mengen mit herniedergerissenen Mangansulfürs eine röthliche Farbe angenommen haben, so fügt man zu der Lösung noch einige Tropfen Essigsäure, bezw. Rhodanwasserstoffsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, um das Mangansulfür wieder in Lösung zu bringen. Sollte die Farbe des Niederschlages sich aber dadurch nicht ändern, so wird am besten der Niederschlag abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Indem man darauf die freie Säure entfernt, die Lösung nochmals mit Natriumacetat, bezw. mit Rhodankalium versetzt und wiederum Schwefelwasserstoffgas in die Lösung einleitet, wird das Zink schliesslich allein als Sulfid gefällt, das Mangan aber in Lösung erhalten.

Das abfiltrirte Zinksulfid kann entweder nach S. 86 f. als solches bestimmt, oder wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und als basisch kohlensaures Salz gefällt werden (s. S. 85 f.).

Aus dem Filtrate vom Zinksulfid wird das Mangan durch Schwefelammonium als Mangansulfür gefällt, und entweder nach S. 83 als solches bestimmt, oder wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach S. 81 als Carbonat gefällt und als Manganoxyduloxyd, Mn_2O_4 , bestimmt.

Fünfte Gruppe.

Die Metalle der Kupfergruppe (Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium).

A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Kupfergruppe.

Die Metalle dieser Gruppe werden sämmtlich sowohl durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung wie auch durch Schwefelammonium aus neutraler oder alkalischer Lösung als Sulfide gefällt.

Verhalten der
Metalle
der Kupfergruppe
gegen
die Gruppen
reagentien.

Mit Ausnahme des Quecksilbers können ferner sämmtliche Metalle dieser Gruppe auch durch Schwefelkalium als Sulfide ausgefällt werden.

Das Quecksilbersulfid wird jedoch von einer alkalischen Schwefelkaliumlösung wieder gelöst. Diese Reaction ist für die Trennung des

Quecksilbers von den andern Metallen dieser Gruppe (mit Ausnahme des Cadmiums, s. unten) von Wichtigkeit.

Eigenschaften
und weitere
Behandlung der
Sulfide
der Kupfergruppe.

Die so auszufällenden Metallsulfide dieser Gruppe sind sämmtlich beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur nicht beständig. Wenn daher diese Metalle bei der Trennung von andern Metallen als Sulfide ausgefällt sind, so werden diese Verbindungen, mit einziger Ausnahme des Quecksilbersulfides, für die Wägung in eine andere Form übergeführt. Und zwar wird das Bleisulfid, PbS , zu diesem Zwecke durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Bleisulfat, $PbSO_4$, umgewandelt; das Silbersulfid, Ag_2S , wird nochmals in Salpetersäure gelöst, um darauf als Silberchlorid, $AgCl$, gefällt und bestimmt zu werden; das Wismuth wird ebenso wieder durch Salpetersäure gelöst und darauf als Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , bestimmt; das Kupfersulfid, CuS , wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Kupfersulfür, Cu_2S , umgewandelt, das gewogen wird; und das Cadmiumsulfid, CdS , endlich wird wiederum in Salpetersäure gelöst, als basisch kohlen-saures Salz gefällt und als Cadmiumoxyd, CdO , bestimmt.

Nur das Quecksilbersulfid, HgS , kann nach seiner Ausfällung als solches gewogen werden. Da aber alle Quecksilberverbindungen ein starkes Erhitzen nicht vertragen, so muss dieser Niederschlag auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und wieder bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt werden.

Verhalten
der Gruppe gegen
Chlorwasserstoff-
säure.

Ein Theil der Metalle dieser Gruppe wird ferner auch durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, nämlich: die Quecksilberoxydulsalze als Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 ; die Silbersalze als Silberchlorid, $AgCl$, und — wenigstens theilweise — die Bleisalze als Bleichlorid, $PbCl_2$. Die beiden ersten Reactionen sind quantitativ anwendbar und dienen daher zur Trennung und Bestimmung der Quecksilberoxydulsalze und der Silbersalze von andern Metallen (s. unten); das Bleichlorid jedoch ist in Wasser etwas löslich, und kann daher zur quantitativen Abscheidung dieses Metalles nicht dienen.

Verhalten
der Gruppe gegen
Schwefelsäure.

Dahingegen kann das Blei durch Schwefelsäure als Bleisulfat, $PbSO_4$, quantitativ ausgefällt werden.

Die andern Metalle dieser Gruppe und ebenso auch die Quecksilberoxydsalze werden weder durch Chlorwasserstoffsäure noch auch durch Schwefelsäure gefällt.

Ferner zeigen die Kupfer- und die Cadmiumsalze die gemeinsame Eigenschaft, dass sie durch überschüssiges Ammoniak nicht gefällt werden, während das Wismuth dadurch ausgeschieden wird.

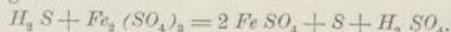
Für das Quecksilber und das Kupfer ist endlich charakteristisch, dass beide Metalle leicht durch Reduction in unlösliche Oxydulsalze übergeführt werden, von denen das Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 , und das Kupferrhodanür, $Cu_2(SCN)_2$, durch ihre Beständigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Säuren ausgezeichnet und daher für die quantitative Bestimmung dieser Metalle besonders geeignet sind.

Unlösliche
Oxydulverbindun-
gen des Queck-
silbers
und Kupfers.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Kupfergruppe.

1. Quecksilber. $Hg = 200.4$.

Beispiele: Quecksilberchlorid, $HgCl_2$. Das Salz ist in heissem Wasser löslich. Falls auch das Chlor des Quecksilberchlorides bestimmt werden soll, so muss zuvor das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und durch Filtration beseitigt werden. Zur Entfernung des in dem Filtrate befindlichen überschüssigen Schwefelwasserstoffs muss darauf die Lösung entweder längere Zeit mit einigen Tropfen reiner concentrirter Salpetersäure gekocht oder mit einer Lösung von Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, versetzt werden. Beide Reagentien zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, das Ferrisulfat, nach folgender Gleichung:



Analyse
des Quecksilber-
chlorides.

Nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt worden ist, kann das Chlor durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt und bestimmt werden; s. beim Chlor.

Zinnober, HgS . Der Zinnober kann kleine Mengen von Kupfer, Aluminium, Eisen, Mangan, Calcium sowie auch Kieselsäure enthalten. Die Aufschliessung des Minerals kann durch Behandeln mit Königswasser geschehen.

Analyse
des Zinnobers.

Nachdem die überschüssige Säure auf dem Wasserbade vollständig abgedampft ist, wird der trockene Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure wieder in Lösung gebracht, und diese Lösung von der etwa ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. In dem Filtrate wird darauf zunächst die Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt und der erhaltene Niederschlag nach S. 41 f. weiter behandelt, sodann aber das überschüssig zugesetzte Barium wieder durch Schwefelsäure ausgefällt und durch Filtration beseitigt. Die weitere Trennung der in der Lösung verbliebenen Metalle Quecksilber, Kupfer, Aluminium, Eisen, Mangan und Calcium von einander geschieht nach den bei den betreffenden Gruppen angegebenen Methoden.

Da das Quecksilber zwei in ihren Eigenschaften verschiedene Reihen von Verbindungen bildet, so ist auch bei der quantitativen Bestimmung dieses Metalles zu unterscheiden, ob Oxydulsalze oder Oxydsalze vorliegen.

I. Die quantitative Bestimmung der Quecksilberoxydulsalze.

Die Bestimmungsweisen der Quecksilberoxydulsalze.

Die Quecksilberoxydulsalze werden stets als Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, gefällt und als solches gewogen.

Die Abscheidung des Quecksilberchlorürs geschieht durch Versetzen der kalten und verdünnten Lösung des Oxydulsalzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Da das Quecksilberchlorür durch Königswasser als Quecksilberchlorid in Lösung gebracht werden kann, so darf die Lösung des Quecksilberoxydulsalzes nicht freie Salpetersäure enthalten, und muss diese nöthigenfalls vor der Abscheidung des Quecksilberchlorürs durch Sodalösung nahezu neutralisirt werden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

II. Die quantitative Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.

Die Bestimmungsweisen der Quecksilberoxydsalze.

Die Quecksilberoxydsalze werden:

1. zu unlöslichem Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, reducirt und als solches gewogen, oder sie werden
2. durch Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid, $Hg S$, ausgeschieden und gewogen.

1. Die Bestimmung der Quecksilberoxydsalze als Quecksilberchlorür.

Die Fällung als Quecksilberchlorür durch phosphorige Säure.

Wenn Quecksilberoxydsalze zu Quecksilberchlorür reducirt und als solches bestimmt werden sollen, so darf die Lösung kein freies Chlor und auch keine überschüssige freie Salpetersäure enthalten. Die Reduction der Quecksilberoxydsalze zum Quecksilberchlorür geschieht durch phosphorige Säure.

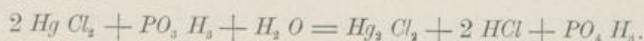
Die hierzu nöthige Lösung der phosphorigen Säure wird bequem unmittelbar vor der Benutzung bereitet durch Zersetzung von Phosphortrichlorid, PCl_3 , mittelst Wasser:



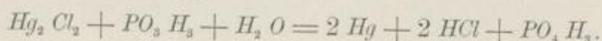
Die Anwesenheit der dabei gleichzeitig entstehenden Chlorwasserstoffsäure ist nicht weiter störend für die Abscheidung des Quecksilberchlorürs.

Die so bereitete Lösung der phosphorigen Säure wird zu der kalten Lösung des Quecksilberoxydsalzes hinzugefügt, und der langsam sich ausscheidende Niederschlag von Quecksilberchlorür nach zwölfstündigem Stehen an einem mässig warmen Orte auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, und wieder bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Die Reduction des Quecksilberoxydsalzes, z. B. des Quecksilberchlorides, durch die phosphorige Säure findet nach folgender Gleichung statt:



Die Temperatur der Lösung darf bei dieser Reaction jedenfalls 60° nicht überschreiten, weil sonst die Reduction weiter gehen und metallisches Quecksilber gebildet werden kann:



2. Die Bestimmung der Quecksilberoxydsalze als Quecksilbersulfid.

Wenn das Quecksilber sich als Oxydsalz in der Lösung befindet, so kann es durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die schwach saure und auf etwa 90° erwärmte Lösung leicht als schwarzes Quecksilbersulfid, *Hg S*, ausgefällt werden. (Dabei ist zu beachten, dass der hierbei sich ausscheidende Niederschlag anfangs eine weisse, dann eine orange Farbe — bedingt durch die Bildung von Doppelverbindungen des Quecksilbersulfides mit dem Quecksilberoxydsalz — zeigt, und dann erst schwarz wird.)

Die Fällung als
Quecksilbersulfid.

Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid wird am besten sofort auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt (das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit Schwefelwasserstoffgas behandelt), und mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, welchem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt werden, ausgewaschen. Es wird dann vermieden, dass sich dem Schwefelquecksilber erhebliche Mengen von Schwefel — entstanden in Folge der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs — beimengen, deren völlige Beseitigung immerhin schwierig ist. Um die kleinen, trotzdem das Schwefelquecksilber noch verunreinigenden Mengen von Schwefel zu entfernen, wird darauf der Niederschlag auf dem Filter zunächst mit Alkohol ausgewaschen, und das Filter dann zu wiederholten Malen mit reinem Schwefelkohlenstoff bis zum Rande gefüllt. (Der Schwefelkohlenstoff wird in einem besonderen

Das Auswaschen
des Quecksilber-
sulfides
mit Schwefel-
kohlenstoff.

Bechergläse aufgefangen.) Der Schwefelkohlenstoff löst dann den mechanisch beigemengten Schwefel auf. (Da der Schwefelkohlenstoff ausserordentlich leicht verdunstet (Siedepunkt 46°), auch leicht entzündlich ist und daher bei unvorsichtiger Handhabung zu unangenehmen Explosionen Veranlassung geben kann, so ist sowohl der Trichter wie auch das Becherglas bedeckt zu halten, und überhaupt beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff (im Freien oder unter dem Abzuge!) die nöthige Vorsicht zu beobachten. Der zum Auswaschen des Schwefelquecksilbers verwandte Schwefelkohlenstoff muss völlig rein sein, und darf beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterlassen; nöthigenfalls ist der Schwefelkohlenstoff zu seiner Reinigung zuvor (über festem Quecksilberchlorid) aus einem Kolben auf dem Wasserbade und mit vorgelegtem Kühler abzudestilliren.)

Das Auswaschen des Schwefelquecksilbers mit Schwefelkohlenstoff wird so lange fortgesetzt, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdunsten auf dem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt, also kein Schwefel mehr gelöst wird. Es wird sodann der Niederschlag auf dem Filter so lange mit Alkohol wieder nachgewaschen, bis der Geruch nach Schwefelkohlenstoff vollständig verschwunden ist, und das Filter im Wägeröhrchen bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Das Reinigen
des Quecksilber-
sulfides
mittelst Natrium-
hyposulfit.

Sollten dem Schwefelquecksilber grössere Mengen von Schwefel beigemengt sein, so können diese auch, am besten, nachdem der Niederschlag zuvor durch Decantiren und Auswaschen mit frischem Schwefelwasserstoffwasser gereinigt worden ist, durch Digeriren mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit, Na_2SO_3 (das den Schwefel unter Bildung von Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_3$, aufnimmt), entfernt werden. In diesem Falle ist hinterher aber auch noch ein sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser zur vollständigen Entfernung der Natriumsalze erforderlich. Schliesslich wird der Niederschlag wieder bei 100° getrocknet und gewogen.

2. Blei. $Pb = 206.91$.

Beispiele: Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$. Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse
des Bleiglanzes.

Bleiglanz, PbS . Der Bleiglanz kann kleine Mengen von Silber, ferner auch von Antimon, Kupfer, Eisen, Zink sowie etwas Gangart enthalten. Die Aufschliessung geschieht durch Behandeln des fein gepulverten Minerals mit rauchender Salpetersäure in einer bedeckten Porzellanschale. Nachdem die erste heftige Einwirkung der Säure vorübergegangen ist, wird das Deckglas von der Schale heruntergenommen, und die Säure auf dem Wasserbade völlig abgedampft. Der trockene Rückstand wird darauf mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und in ein Becherglas gespült. (Sollten sich dabei

noch kleine Mengen nicht oxydirten gelben Schwefels zeigen, so ist es zweckmässig, das Abrauchen mit einer neuen kleinen Menge von Salpetersäure nochmals zu wiederholen.)

Durch Zusatz von Alkohol wird darauf die Abscheidung des Bleisulfates vollständig gemacht (vgl. auch unten), und nach völliger Klärung der Lösung dieser Niederschlag abfiltrirt. Da dem Bleisulfat die etwa vorhandene Gangart beigemischt sein kann, so muss dieser Niederschlag nach der Wägung mit einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Ammonium erwärmt werden. Es geht dann das Bleisulfat in Lösung, während die Gangart ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt werden kann. Nachdem dieser Rückstand mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen ist, wird er getrocknet, nach dem Verbrennen des Filters in einen vorher gewogenen Tiegel hineingebracht, geglüht und gewogen. Das Gewicht der Gangart ist darauf von dem ursprünglich ermittelten Gewichte des Bleisulfates abzuziehen.

Aus dem Filtrate vom Bleisulfat kann man, nachdem die wässerig-alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt worden ist, zunächst das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen, und darauf die etwa vorhandenen Metalle der Arsen- und Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff ausscheiden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages sowie die Bestimmung des etwa vorhandenen Eisens und Zinks siehe bei diesen Metallen.

Die Bestimmung des Schwefels s. bei diesem Element.

Das Blei wird stets

1. als Bleisulfat, $Pb SO_4$, bestimmt.

Die Bestimmungsweisen des Bleis.

Dieser Bestimmung kann aber

2. bei der Trennung des Bleis von andern Metallen eine Abscheidung als Bleisulfid, $Pb S$, voraufgehen.

1. Die Bestimmung des Bleis als Bleisulfat.

Die Fällung durch Schwefelsäure.

Wenn das Blei sich allein in Lösung befindet, so kann es ohne Weiteres durch Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden. Da das Bleisulfat in Wasser und Säuren aber etwas löslich ist, so muss man zu der Lösung ein gleiches Volumen Alkohol hinzufügen. Nachdem der weisse Niederschlag von Bleisulfat sich vollständig zu Boden gesetzt hat, wird zunächst decantirt, der Niederschlag auf das Filter gebracht und mit 50procentigem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Schwefelsäure (Trübung durch Bariumchlorid) mehr gibt. Der Niederschlag wird sodann bei 100° getrocknet, möglichst vollständig vom Filter gelöst, auf Glanzpapier gebracht und mit einem Uhrglase bedeckt.

Nachdem darauf das Filter im Porzellantiegel vollständig verbrannt worden ist (ein Verbrennen des Filters in der Platinspirale ist nicht zulässig, da beim Verbrennen des Filters das Bleisulfat theil-

weise reducirt werden kann zu metallischem Blei, das sich dann mit dem Platindraht legirt), durchfeuchtet man die Filterasche — um etwa reducirtes Bleisulfat wieder in solches zurückzuverwandeln — mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, raucht die Säure über freier Flamme (unter dem Abzuge!) vorsichtig fort; bringt nach dem Erkalten die Hauptmenge des Niederschlages von dem Glanzpapier gleichfalls in den Tiegel hinein, glüht einige Minuten scharf durch, lässt den Tiegel erkalten und wägt ihn.

2. Die Fällung des Bleis als Bleisulfid.

Die Fällung durch
Schwefelwasser-
stoff.

Wenn auch das Blei von vielen Metallen durch Abscheidung als Bleisulfat getrennt werden kann (s. unten), so ist es doch in manchen Fällen nothwendig, das Blei zunächst durch Schwefelwasserstoff als Bleisulfid, PbS , auszufällen. Diese Abscheidung des Bleisulfides geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die schwach saure Lösung des Bleisalzes, oder auch wohl z. B. bei der Analyse einer Legirung von Blei und Antimon (Letternmetall, s. beim Antimon) durch Erwärmen mit überschüssigem Schwefelammonium, in welchem Reagens das Bleisulfid nicht löslich ist. Die schliessliche Bestimmung des Bleis geschieht aber auch in diesem Falle nicht durch Wägung des Bleisulfides. Vielmehr bringt man, nachdem das Bleisulfid mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und das Filter getrocknet und verbrannt worden ist, den Niederschlag nebst der Filterasche in eine bedeckte Porzellanschale, übergiesst ihn mit rauchender Salpetersäure und raucht die Säure auf dem Wasserbade vorsichtig fort. Der trockene, aus Bleisulfat und Bleinitrat bestehende Rückstand wird darauf mit Wasser übergossen, in ein Becherglas gespült, verdünnte Schwefelsäure und Alkohol hinzugefügt und das so erhaltene Bleisulfat wie unter 1 weiter behandelt (vgl. auch die Analyse des Bleiglanzes).

3. Silber. $Ag = 107.93$.

Analyse einer
Silbermünze.

Beispiel: Silbermünze. Die durch Abwaschen mit Ammoniumcarbonat gereinigte und darauf getrocknete Silbermünze wird gewogen, in einer bedeckten Porzellanschale in reiner concentrirter Salpetersäure gelöst, und nach erfolgter Lösung die überschüssige freie Säure auf dem Wasserbade fortgedampft. Der hinterbleibende Rückstand wird darauf mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht, in einen Viertel- oder Halbliterkolben hineingebracht, und die Lösung mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nachdem der Kolben mit einem Korkstopfen verschlossen ist, wird gut umgeschüttelt, um eine gleichmässige Mischung der Lösung herbeizuführen. Von dieser Lösung wird schliesslich mit Hilfe einer Pipette ein bestimmtes

Volumen herausgenommen, in diesem das Silber durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, und in dem Filtrate von dem Chlorsilber das Kupfer in der bei diesem Metall angegebenen Weise bestimmt. Indem man darauf mit einem gleichen Volumen der Lösung eine oder mehrere Controlbestimmungen ausführt und die erhaltenen Resultate auf das ganze Volumen der Lösung umrechnet, erfährt man den Gehalt der Legirung an Silber und Kupfer.

Das Silber wird:

1. als Chlorsilber, $AgCl$, gefällt und als solches gewogen; und kann

Die Bestimmungsweisen des Silbers.

2. auch nach verschiedenen Methoden auf volumetrischem Wege bestimmt werden. Diese letzteren Bestimmungsweisen siehe im Abschnitt II, B.

Die Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.

Zur Abscheidung des Silbers wird die silberhaltige Lösung mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt, die Lösung auf etwa 80° erhitzt, und durch langsames Hinzufügen von Salzsäure unter wiederholtem Umrühren das Chlorsilber als weisser käsiger Niederschlag ausgefällt. Sobald auf weiteren Zusatz von Salzsäure keine Fällung mehr eintritt, lässt man den Niederschlag möglichst vor dem Lichte geschützt absitzen, und decantirt, aber erst nach völliger Klärung der Lösung, durch ein Filter. Durch wiederholtes Uebergiessen mit kochend heissem Wasser, Umrühren mit einem Glasstabe, Absitzenlassen und Decantiren wird der Niederschlag gereinigt, und schliesslich mit heissem Wasser auf das Filter gespült. Das Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter wird so lange fortgesetzt, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Salzsäure mehr enthält, also auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr gibt.

Die Fällung durch Chlorwasserstoffsäure.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird darauf möglichst vom Filter gelöst, auf ein Stück Glanzpapier gebracht und mit einem Uhrglase bedeckt; das Filter aber wird zusammengerollt und im gewogenen Porzellantiegel über freier Flamme verbrannt. Um die letzten Reste von Kohlenstoff zu verbrennen muss schliesslich die anfangs nicht zu weit aufgedrehte Flamme verstärkt und der Tiegel schräge gestellt werden, damit die Luft besseren Zutritt hat. (Ein Verbrennen des Filters in der Platinspirale ist in diesem Falle nicht zulässig, weil kleine Theilchen von Chlorsilber noch an dem Filter haften, die beim Verbrennen des Filters theilweise zu metallischem Silber reducirt werden, und sich dann mit dem Platindraht legiren können, also verloren gehen.)

Nach dem Erkalten des Tiegels bringt man mit Hilfe einer kleinen Federfahne den Chlorsilberniederschlag von dem Glanzpapier herunter in den Tiegel hinein, befeuchtet den Inhalt des Tiegels mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure, um das beim Verbrennen des Filters sowie vorher schon durch die chemische Wirkung des Lichtes theilweise reducirte metallische Silber wieder in Chlorsilber zurückzuverwandeln. Die freie Säure wird (unter dem Abzuge!) mit kleiner Flamme vorsichtig weggeraucht, und schliesslich das Chlorsilber gleichfalls mit kleiner Flamme zum Schmelzen erhitzt. (Ein zu starkes Erhitzen des geschmolzenen Chlorsilbers ist zu vermeiden, weil dasselbe dann durch die reducirende Wirkung des Leuchtgases, dessen noch nicht völlig verbrannte Kohlenwasserstoffe durch den porösen Boden des Porzellantiegl hindurch schlagen können, zu metallischem Silber reducirt werden kann.) Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen.

4. Wismuth. $Bi = 208.00$.

Beispiele: Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$.

Analyse des
Wismuthnitrates.

Das Salz muss durch Erwärmen mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht werden.

Analyse
des Rose'schen
Metalles.

Rose's Metall, Legirung von 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn. Die zerkleinerte Legirung wird mit concentrirter Salpetersäure in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, und dadurch das Zinn in unlösliches Zinndioxyd, das Wismuth und Blei aber in lösliche Nitrate übergeführt. Nachdem der Ueberschuss der Säure verdampft ist, wird der weisse Rückstand mit verdünnter Salpetersäure übergossen, das ungelöst bleibende Zinndioxyd abfiltrirt, sorgfältig mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und in der beim Zinn angegebenen Weise weiter behandelt. Das Filtrat, in welchem sich Wismuth und Blei befinden, wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gänzlich eingedampft, und die Trennung beider Metalle von einander in der unten angegebenen Weise bewirkt.

Analyse
des Wood'schen
Metalles.

Wood's Metall, Legirung von 4 Theilen Wismuth, 2 Theilen Blei, 1 Theil Zinn, 1 Theil Cadmium.

Die Aufschliessung und weitere Verarbeitung dieser Legirung geschieht wie bei der Analyse des Rose'schen Metalles. Die Bestimmung des Cadmiums s. bei diesem.

Das Wismuth wird:

Die Bestimmungs-
weisen
des Wismuths.

1. durch Ammoniumcarbonat als basisch kohlensaures Salz gefällt und darauf als Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , gewogen.

Es kann

2. durch wiederholtes Abdampfen einer salpetersauren Lösung bis zur Syrupsdicke in ein schwer lösliches, basisch salpeter-

saures Salz übergeführt und darauf wieder als Wismuthoxyd gewogen werden; und es kann

3. bei der Trennung von andern Metallen auch als Wismuthsulfid, Bi_2S_3 , gefällt werden, das darauf am besten nochmals in Salpetersäure gelöst, und nach 1 oder 2 bestimmt wird.

1. Die Fällung des Wismuths als basisch kohlensaures Salz und Bestimmung als Wismuthoxyd.

Wenn das Wismuth sich allein in der Lösung befindet, oder keine andern durch Ammoniumcarbonat fällbaren Metalle zugegen sind, so wird die Lösung des Wismuthsalzes mit Ammoniumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Fällung durch Ammoniumcarbonat.

Nach dem Trocknen bei 100° wird das Filter für sich in einem vorher gewogenen Tiegel verbrannt (nicht in der Platinspirale), und die Filterasche nach dem Erkalten, um das beim Verbrennen des Filters reducirte metallische Wismuth wieder in Wismuthoxyd überzuführen, mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen. Die überschüssige Säure wird darauf auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand schwach geglüht.

Sobald der Tiegel wieder erkaltet ist, wird die Hauptmenge des Niederschlages gleichfalls in den Tiegel hineingebracht, bis zum gleichbleibenden Gewichte auf freier Flamme erhitzt, und als Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , gewogen.

2. Die Fällung des Wismuths als basisch salpetersaures Salz und Bestimmung als Wismuthoxyd.

Da das neutrale salpetersaure Wismuth bei wiederholtem Eindampfen seiner Lösung mit viel Wasser vollständig in ein in Wasser nicht lösliches, basisch salpetersaures Salz übergeführt wird, so kann auch diese Reaction zur quantitativen Abscheidung des Wismuths besonders dann Anwendung finden, wenn neben dem Wismuth auch noch andere durch Ammoniumcarbonat fällbare Metalle in der Lösung vorhanden sind. Man verfährt dabei so, dass man die salpetersaure Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eindampft, den Rückstand mit Wasser versetzt, nochmals eindampft und dieses drei bis vier Male wiederholt. Sobald der weisse Rückstand in der Schale keinen Geruch nach Salpetersäure mehr

Die Ueberführung in basisch salpetersaures Wismuth.

zeigt, wird er mit einer kalten Lösung von 1 Theil Ammoniumnitrat in 500 Theilen Wasser übergossen (reines Wasser würde kleine Mengen des basischen Salzes lösen), der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit der Lösung des Ammoniumnitrates ausgewaschen und getrocknet. Nachdem darauf das Filter für sich in einem gewogenen Tiegel verbrannt ist, wird auch der Niederschlag in denselben hineingebracht und durch Glühen bis zum gleichbleibenden Gewichte in Wismuthoxyd übergeführt, das gewogen wird.

3. Die Fällung des Wismuths als Wismuthsulfid.

Die Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Bei der Trennung von andern Metallen kann auch das Wismuth durch Schwefelwasserstoffgas als braunes Wismuthsulfid, Bi_2S_3 , ausgefällt werden. Bei dieser Fällung sind die gleichen Vorsichtsmaassregeln wie bei der Ausfällung der andern Metalle dieser Gruppe zu beobachten (s. unten). Der erhaltene Niederschlag wird am besten, nachdem er abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen worden ist, getrocknet, das Filter in einem nicht gewogenen Tiegel verbrannt, und das Wismuthsulfid nochmals in Salpetersäure gelöst, um darauf nach 1 oder 2 bestimmt zu werden.

5. Kupfer. $Cu = 63.34$.

Beispiele: Kupfervitriol, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Die Bestimmung der Schwefelsäure s. bei dieser, die Bestimmung des Krystallwassers s. beim Wasserstoff.

Silbermünze; siehe das Nähere beim Silber, S. 102 f.

Analyse einer Nickelmünze.

Nickelmünze, Legirung von 75 Theilen Kupfer und 25 Theilen Nickel.

Die abgewogene Legirung (ungefähr 0.6 g) wird in einer bedeckten Porzellanschale in concentrirter Salpetersäure gelöst, nach erfolgter Lösung die überschüssige Säure auf dem Wasserbade völlig verdampft und der trockene Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht. Die weitere Trennung des Kupfers und Nickels von einander s. unten.

Analyse des Neusilbers.

Neusilber, Legirung von Kupfer, Zink und Nickel. Die Auflösung der Legirung geschieht wie bei der Nickelmünze. Die Trennung der drei Metalle von einander s. S. 109 und S. 93 f.

Analyse des Kupferkieses.

Kupferkies, $CuFeS_2$. Der Kupferkies kann etwas Gangart enthalten. Das feingepulverte Mineral wird in einer bedeckten Porzellanschale durch Erwärmen mit Königswasser zersetzt, die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verdampft, und der trockene Rückstand mit Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen. Die hierbei etwa ungelöst zurückbleibende Gangart wird darauf abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, nach dem Verbrennen des Filters geglüht und gewogen. Aus dem Filtrate wird zuerst die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt

und das ausgeschiedene Bariumsulfat nach S. 41 f. weiter behandelt. Nachdem sodann das überschüssig zugesetzte Barium wiederum durch Schwefelsäure ausgefällt und das Bariumsulfat abfiltrirt worden ist, wird die Trennung des Kupfers und Eisens nach S. 109 vorgenommen.

Das Kupfer kann in verschiedener Weise bestimmt werden, je nachdem es allein oder mit verschiedenen andern Metallen zusammen sich in der Lösung befindet. Es kann gefällt werden:

Die Bestimmungsweisen des Kupfers.

1. als Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$ (nur bei Abwesenheit nichtflüchtiger organischer Säuren), und wird dann als Kupferoxyd, CuO , gewogen.

Es wird

2. als Kupfersulfid, CuS , gefällt und als Kupfersulfür, Cu_2S , gewogen;

3. als Kupferrhodanür, $Cu_2(SCN)_2$, gefällt und als Kupfersulfür, Cu_2S , gewogen;

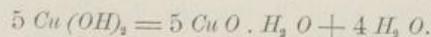
4. und endlich als metallisches Kupfer elektrolytisch gefällt und als solches gewogen.

1. Die Fällung des Kupfers als Hydroxyd und Bestimmung als Kupferoxyd.

Das Kupfer kann nur dann als Hydroxyd gefällt werden, wenn keine andern Metalle in der Lösung zugegen sind, die durch Alkalihydroxyde gefällt werden, und wenn ausserdem auch in dem Filtrate auf Alkalien keine Rücksicht zu nehmen ist. Man wird daher im Allgemeinen diese Methode nur dann anwenden, wenn das Kupfer sich allein in der Lösung befindet, wie z. B. bei der Analyse einer Silbermünze nach zuvoriger Abscheidung des Silbers durch Salzsäure.

Die Fällung des Kupfers durch Alkalihydroxyde.

Die Fällung des Kupfers als Hydroxyd geschieht durch Versetzen der siedend heissen Lösung mit Natronlauge. Diese Fällung muss — wie alle Fällungen durch Aetznatron oder Aetzkali — in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglase vorgenommen werden. Das hierbei zuerst ausgeschiedene blaue Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, ändert beim weiteren Erhitzen der alkalischen Lösung seine Farbe, wird schmutzig braun und geht in ein wasserärmeres Hydrat über:



Ein grosser Ueberschuss von Aetznatron oder Aetzkali ist bei dieser Reaction zu vermeiden, da das frisch gefällte Kupferhydroxyd sich in viel überschüssiger heisser Natron- oder Kalilauge zu einer tiefblauen Flüssigkeit auflöst, aus welcher das Kupfer nur schwierig

wieder abzuscheiden ist. Man prüft daher zweckmässig, sobald auf Zusatz von Natronlauge zu der Kupferlösung ein Niederschlag entstanden ist, ob die Lösung bereits alkalisch reagirt, indem man einen Tropfen der Lösung mit Hilfe eines Glasstabes auf einen Streifen rothes Lackmuspapier bringt. Zeigt sich alkalische Reaction, so gibt man vorläufig kein Alkali mehr hinzu, erhitzt aber noch kurze Zeit (auf dem Drahtnetze) zum Sieden, bis der anfangs blaue Niederschlag die bereits erwähnte braune Farbe angenommen hat. Sollte diese Braunfärbung nicht eintreten, so fehlt es noch an Aetzkali, und fügt man daher vorsichtig tropfenweise noch etwas mehr Natronlauge hinzu.

Sobald der Niederschlag eine schmutzig braune Farbe angenommen hat, unterbricht man das Erhitzen, lässt absitzen und giesst die alkalische Lösung vorsichtig, möglichst ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter.

Da das Kupferhydroxyd mit andern Metallhydroxyden die unangenehme Eigenschaft theilt, das überschüssige Alkali sehr hartnäckig zurückzuhalten, so dass leicht zu hohe Werthe für das Kupfer gefunden werden, so reinigt man den Niederschlag am besten dadurch, dass man ihn in der Porzellanschale zu wiederholten Malen mit Wasser auskocht, absitzen lässt, decantirt und dann erst auf das Filter bringt, um auch hier noch sorgfältigst nachzuwaschen. Das ablaufende Filtrat darf schliesslich weder rothes Lackmuspapier bläuen, noch auch beim Verdunsten auf dem Platinblech einen Rückstand hinterlassen. Sollten sich beim Ausfällen und Auskochen des Kupferhydroxydes kleine Theile des Niederschlages an der Porzellanschale festgesetzt haben, so müssen dieselben, falls sie sich mit Hilfe eines Pinsels oder eines über einen Glasstab gezogenen Stückchens Kautschukschlauch nicht ablösen lassen, in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und mit einem Tropfen Natronlauge wieder ausgefällt werden.

Nach vollständigem Auswaschen wird das Filter getrocknet, der Niederschlag, so weit dies möglich ist, vom Filter gelöst und auf Glanzpapier gelegt. Das Filter wird darauf im Tiegel (nicht in der Platinspirale, da das beim Verbrennen des Filters durch Reduction entstehende metallische Kupfer sich auch mit Platin legirt) völlig verbrannt, der Rest des Niederschlages in den Tiegel hineingebracht, einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, die Säure über freier Flamme vorsichtig verdunstet, dann scharf geglüht, und so das entstandene Kupferniträt wieder in Kupferoxyd zurückverwandelt.

2. Die Fällung des Kupfers als Kupfersulfid und Bestimmung desselben als Kupfersulfür.

Das Kupfer wird nur dann durch Schwefelwasserstoff als braunes Sulfid gefällt, wenn es von andern Metallen, der Arsengruppe, der Eisengruppe, den Erdmetallen, den Erdalki- oder Alkalimetallen getrennt werden soll.

Die Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Die Ausfällung des Kupfersulfides geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die verdünnte schwach saure Lösung.

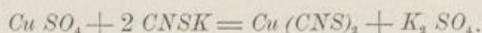
Das Becherglas, in welchem die Lösung sich befindet, ist mit einem Deckglase zu bedecken. An einem warmen Orte lässt man den Sulfidniederschlag sich absetzen, leitet, falls der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas noch nicht wieder verschwindet, nach kurzem Stehen wiederholt Schwefelwasserstoff ein, und filtrirt darauf den erhaltenen Niederschlag ab, der mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wird. Wenn bei dieser Fällung durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer allein als Sulfid ausgefällt worden ist, so kann das Kupfersulfid, CuS , nach dem Trocknen in der bei der Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür beschriebenen Weise (s. unten) durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Kupfersulfür, Cu_2S , übergeführt und als solches gewogen werden. Sind aber mit dem Kupfer auch noch andere Metalle durch den Schwefelwasserstoff als Sulfide ausgefällt, so muss der weiteren Bestimmung des Kupfers seine Trennung von den andern Metallen voraufgehen.

3. Die Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür und Bestimmung desselben als Kupfersulfür.

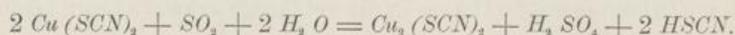
Wenn das Kupfer von Metallen der Eisengruppe oder von den Erdmetallen zu trennen ist — bei Abwesenheit der Metalle der Arsengruppe —, so ist im Allgemeinen die Ausfällung des Kupfers durch Rhodankalium und schweflige Säure als Kupferrhodanür der Abscheidung durch Schwefelwasserstoff als Sulfid vorzuziehen, da diese Methode schneller genauere Ergebnisse erzielen lässt. Denn die Rhodanverbindungen der Metalle der Eisengruppe sind sämtlich, im Gegensatze zu dem Kupferrhodanür, in Wasser leicht löslich, während andererseits die geringere Löslichkeit des Eisensulfürs sowie des Cobalt- und Nickelsulfürs, wie schon erwähnt, es bedingt, dass mit dem Kupfersulfid zusammen auch kleine Mengen der Sulfide der genannten Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden können.

Die Fällung durch Rhodankalium und schweflige Säure.

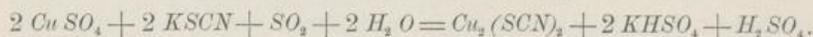
Versetzt man die Lösung eines Kupfersalzes mit Rhodankalium allein, so scheidet sich schwarzes Kupferrhodanid aus:



Uebergiesst man dieses Kupferrhodanid mit einer Lösung von schwefliger Säure, so geht langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, das Kupferrhodanid durch Reduction in weisses Kupferrhodanür über:



Gibt man andererseits von vorneherein zu der Lösung des Kupfersalzes schweflige Säure im Ueberschuss und fügt dann Rhodankalium hinzu, so entsteht sofort das weisse Kupferrhodanür:



Man verfährt daher folgendermaassen:

Die das Kupfersalz enthaltende Lösung wird mit so viel einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure versetzt, bis die Lösung kräftig darnach riecht. Sodann fügt man so lange Rhodankaliumlösung hinzu, wie noch eine Fällung entsteht, und lässt absitzen.

Wenn eine genügende Menge von schwefliger Säure vorhanden ist, so fällt sofort das weisse Kupferrhodanür aus. Sollte der Niederschlag anfangs aber noch dunkel gefärbt sein, so wartet man kurze Zeit und beobachtet, ob von selbst Entfärbung des Niederschlages eintritt. Ist dieses nach einigen Minuten noch nicht der Fall, so fügt man etwas mehr schweflige Säure hinzu, worauf sehr bald die Entfärbung des Niederschlages sich zeigen wird.

Sobald sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, kann die Lösung sofort filtrirt werden. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Das Filter wird darauf für sich in einem vorher gewogenen sogen. Rose'schen Tiegel (Tiegel mit durchbohrtem Deckel) verbrannt, und nach beendigter Einäscherung der bis dahin auf Glanzpapier aufbewahrte Niederschlag gleichfalls in den Tiegel hineingebracht. Sodann wird etwas feingepulverter reiner Schwefel (der Schwefel darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen) in den Tiegel gebracht, und dieser im Wasserstoffstrom erhitzt.

Das Einleiten des Wasserstoffgases geschieht mit Hilfe einer Porzellan- oder Glasröhre, wie aus Figur 3 ersichtlich. Der Wasserstoff wird durch Schwefelsäure allein oder durch Schwefelsäure und

Chlorcalcium getrocknet, und zunächst etwa eine halbe Stunde der Wasserstoff mit mässiger Geschwindigkeit durch den Tiegel hindurchgeleitet, bevor die Flamme unter dem Tiegel entzündet werden darf. Ist die Luft vollständig aus dem Trockenapparat und aus dem Tiegel verdrängt, so zündet man zunächst eine kleine Flamme an, wärmt den Tiegel vorsichtig durch, und dreht sodann die Flamme voll auf, um das Kupferrhodanür etwa zehn Minuten lang scharf durchzuglühen.

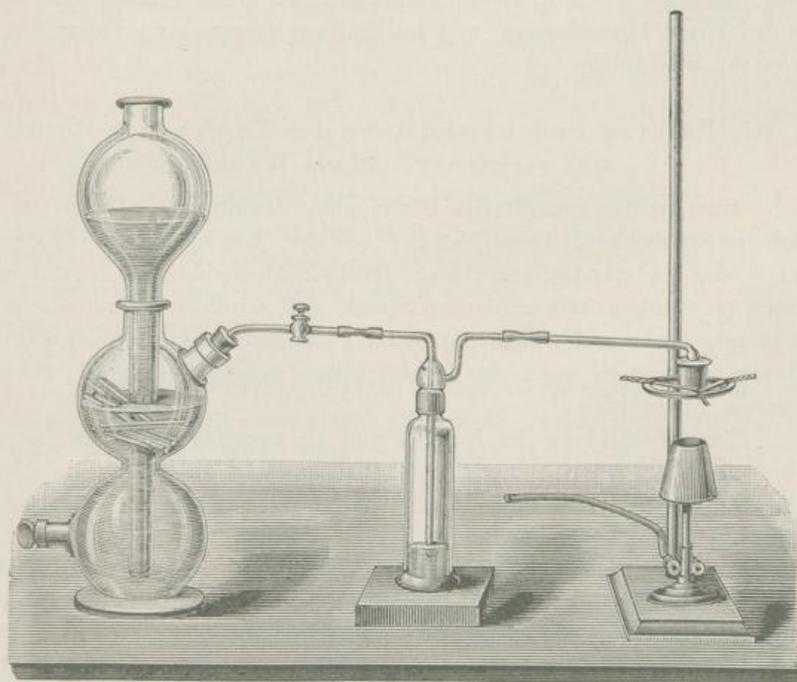
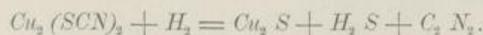


Fig. 3.

Die Flamme wird darauf ausgelöscht; man lässt den Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten, wägt denselben, und wiederholt dieses Erhitzen im Wasserstoffstrom, bis das Gewicht keine Abnahme mehr zeigt. Das Kupferrhodanür geht hierbei in Kupfersulfür über:



Das beim Verbrennen des Filters etwa metallisch ausgeschiedene oder dann oxydirte Kupfer wird durch das Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom wieder in Kupfersulfür zurückverwandelt.

Ein zu langes und starkes Glühen ist zu vermeiden, weil dadurch das Kupfersulfür zu metallischem Kupfer reducirt werden kann:



Man muss deswegen auf die äussere Beschaffenheit des Kupfersulfürs achten. Dasselbe muss ein schwarzes, metallisch-glänzendes Aeussere zeigen; sollte es theilweise eine rothe Farbe angenommen haben, so hat die Reduction zu metallischem Kupfer schon begonnen, und man muss daher in diesem Falle nochmals etwas reinen Schwefel in den Tiegel hineinstreuen, und das Erhitzen bis zum gleichbleibenden Gewicht wiederholen.

4. Die Fällung und Bestimmung des Kupfers als Metall auf elektrolytischem Wege.

Die Fällung durch den galvanischen Strom.

Eine weitere quantitative Bestimmung des Kupfers gründet sich auf die Abscheidung dieses Metalles aus den Lösungen seiner Salze durch den galvanischen Strom. Da diese Abscheidung schon durch einen verhältnissmässig schwachen Strom, z. B. durch zwei Bunsen'sche Elemente leicht und vollständig bewirkt werden kann, so findet diese Bestimmungsweise, wenn das Kupfer allein in der Lösung ist, sehr bequeme Anwendung.

Zur Abscheidung des Kupfers und als negative Elektrode dient eine nicht zu kleine, etwas tiefe Platinschale, während man als positive Elektrode eine einfache und flache Platinspirale von nicht zu dünnem Drahte benützen kann.

Die Platinschale wird zunächst gereinigt, ausgeglüht und gewogen. Sodann wird diese Schale auf ein kleines, mit dem negativen Pol in Verbindung stehendes Stativ (aus Nickel) gesetzt, die Platinspirale (oder auch ein kegelförmiger Platinmantel) als positive Elektrode in die inzwischen in die Platinschale hineingebrachte schwach saure Lösung des Kupfersalzes eingetaucht, die Platinschale mit zwei Deckgläsern bedeckt und der Strom geschlossen. Das Kupfer scheidet sich dann als festhaftender braunrother Ueberzug auf dem Boden der Schale aus. Man lässt den Strom so lange in Thätigkeit, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Ammoniak sich nicht mehr bläut, also kein Kupfer mehr enthält.

Sollte sich noch Kupfer in der Lösung finden, so muss die herausgenommene Probe wieder angesäuert, in die Platinschale zurückgegeben und der galvanische Strom noch weiter in Thätigkeit belassen werden, bis der letzte Rest des Kupfers ausgeschieden ist. (Bei

Benutzung von zwei Bunsen'schen Elementen ist die Abscheidung des Kupfers nach zwei bis drei Stunden beendet.)

Sodann unterbricht man den Strom, und entleert den Inhalt der Schale in ein Becherglas. Dabei ist darauf zu achten, ob nicht vielleicht kleine Theilchen des abgeschiedenen Kupfers sich vom Platin abgelöst haben, und muss in diesem Falle die Lösung möglichst vorsichtig abgegossen werden. Die Platinschale wird darauf hintereinander mit destillirtem Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether abgespült und im Trockenschrank eine halbe Stunde bei 80° getrocknet. Ein zu langes und zu hohes Erhitzen ist zu vermeiden, da das fein vertheilte Kupfer sich ausserordentlich leicht oxydirt. Die Gewichtszunahme der Platinschale ergibt die Menge des vorhandenen Kupfers.

6. Cadmium. $Cd = 112.10$.

Beispiele: Cadmiumsulfat, $3 Cd SO_4 + 8 H_2 O$ (oder $Cd SO_4 + H_2 O$).
Greenockit, $Cd S$. Das Mineral wird am besten durch Königswasser oxydirt; vgl. auch die Analyse des Kupferkieses.

Analyse
des Greenockits.

Wood's Metall, s. beim Wismuth, S. 104.

Das Cadmium wird:

1. Entweder durch Natriumcarbonat als basisch kohlen-saures Salz gefällt und durch Glühen in Cadmiumoxyd, $Cd O$, übergeführt, das gewogen wird.

Die Bestimmungs-
weisen
des Cadmiums.

2. Oder man scheidet es als Sulfid ab, das zweckmässig nochmals in Salzsäure gelöst und durch Sodalösung wieder niedergeschlagen wird.

1. Die Fällung des Cadmiums als basisches Carbonat
und Bestimmung als Cadmiumoxyd.

Zu der das Cadmium enthaltenden Lösung wird kohlensaures Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt, der erhaltene Niederschlag nach Klärung der Lösung abfiltrirt und mit kochend heissem Wasser so lange sorgfältigst ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Alkalisalze mehr gelöst enthält. (Der Niederschlag hält leicht etwas Alkali zurück.) Der Niederschlag wird sodann getrocknet, in einen gewogenen Tiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt, und der Tiegel — jedoch mit nicht zu starker Flamme (das Cadmiumoxyd ist bei sehr starkem Glühen flüchtig) — bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt.

Die Fällung durch
Natriumcarbonat.

Buchka, Lehrbuch der analyt. Chemie, II. Theil.

2. Die Fällung des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff.

Die Fällung als
Cadmiumsulfid.

Das Cadmium wird aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff leicht als gelbes Cadmiumsulfid, *Ca S*, gefällt, das abfiltrirt und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ausgewaschen werden kann.

Diese Bestimmungsweise findet nur dann Anwendung, wenn das Cadmium von andern Metallen zu trennen ist, die auch durch Natriumcarbonat gefällt werden. Sobald das Cadmium von den etwa vorhandenen andern Metallen getrennt ist, löst man das auf dem Filter gesammelte Cadmiumsulfid am besten wieder in heisser, verdünnter Salpetersäure auf, und scheidet es von Neuem durch Soda-lösung als basisches Carbonat nach 1 aus.

C. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von allen andern Gruppen und von einander.

1. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von allen andern Gruppen.

Die Fällung der
Kupfergruppe
durch Schwefel-
wasserstoff.

Von den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Erdmetallen sowie den Metallen der Eisengruppe können die Metalle der Kupfergruppe durch Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung getrennt werden. Dabei ist Folgendes zu beachten.

Damit die Fällung der Kupfergruppe vollständig vor sich geht, muss Schwefelwasserstoffgas in die mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung in langsamem Strom eingeleitet werden, bis die (am besten in einem bedeckten Becherglase befindliche) Lösung einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt.

Man unterbricht alsdann das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases, und lässt den Niederschlag sich während eines mehrstündigen Stehens an einem mässig warmen Orte völlig zu Boden setzen.

Sollte der Geruch nach Schwefelwasserstoff doch wieder verschwinden, so wird nochmals Schwefelwasserstoffgas bis zu völliger Sättigung eingeleitet, schliesslich der Niederschlag abfiltrirt und mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, welchem man zweckmässig einige Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure hinzufügt, ausgewaschen.

Man versäume nicht, zu aller Sicherheit das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, und bringe einen etwa noch entstehenden Niederschlag gleichfalls auf das Filter. Ein solches längeres und wiederholtes Einleiten des Schwefelwasserstoffgases ist

namentlich dann geboten, wenn eine salzsaure und bleihaltige Lösung vorlag.

Da einzelne Metalle der Eisengruppe — Cobalt und Nickel — aus neutraler oder nur schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas theilweise niedergeschlagen werden können, so muss bei Anwesenheit dieser Metalle darauf geachtet werden, dass die Ausfällung der Kupfergruppe aus genügend angesäuertes und verdünnter Lösung vorgenommen wird; selbstverständlich aber muss man sich andererseits auch davor hüten, dass kein zu grosser Ueberschuss freier Salpetersäure in der Lösung enthalten sei, durch welche das Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden könnte.

Uebrigens trennt man, wenn ausser den Metallen der Eisengruppe oder den nächstfolgenden Gruppen nur einzelne Metalle der Kupfergruppe — Silber, Blei oder Kupfer — vorliegen, diese Metalle statt durch das Gruppenreagens besser durch besondere Reagentien von jenen andern Gruppen. Und zwar kann:

Die Trennung einzelner Metalle der Kupfergruppe von den folgenden Gruppen durch besondere Reagentien.

a) das Silber von allen andern Gruppen durch Ausfällung mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber getrennt werden.

Die Fällung des Silbers als Chlorsilber.

b) Das Blei lässt sich von den Metallen aller andern Gruppen durch Ausfällung mittelst Schwefelsäure (und Alkohol) als Bleisulfat trennen, es sei denn, dass die Lösung auch noch andere durch Schwefelsäure (und Alkohol) fällbare Metalle, nämlich Barium, Strontium und Calcium, enthalte. Liegen diese Metalle neben dem Blei vor, so kann die Trennung des Bleis nur durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt werden.

Die Fällung des Bleis als Bleisulfat.

c) Zur Trennung des Kupfers von den Metallen der Eisengruppe sowie auch von allen andern Gruppen findet, wenn ausser dem Kupfer ein anderes Metall der Kupfergruppe nicht vorliegt, und auch Metalle der Arsengruppe nicht vorhanden sind, am besten die auf S. 109 ff. besprochene Ausfällung des Kupfers als Kupferrhodanür mittelst Rhodankalium (oder Rhodan ammonium) und schwefeliger Säure Anwendung. Nachdem das ausgeschiedene Kupferrhodanür abfiltrirt ist, muss nun das überschüssig zugesetzte Rhodankalium oder Rhodan ammonium vollständig zerstört werden, bevor die Bestimmung der andern Metalle vorgenommen werden kann. Dies geschieht, indem die Lösung am besten in einem langhalsigen Kolben eingedampft und so lange vorsichtig und tropfenweise mit concentrirter Salpetersäure versetzt wird, bis eine Einwirkung der Salpetersäure durch eine vorübergehende Braunfärbung der Lösung oder durch Entwicklung brauner

Die Fällung des Kupfers als Kupferrhodanür.

Dämpfe nicht mehr wahrnehmbar ist. Die überschüssige freie Säure wird sodann möglichst durch Eindampfen entfernt, und darauf die Bestimmung der etwa noch in der Lösung vorhandenen Metalle vorgenommen.

Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von den Metallen der Arsengruppe.

Die Trennung von der Arsengruppe.

Da mit den Metallen der Kupfergruppe auch die Metalle der Arsengruppe durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausgefällt werden, so muss bei Anwesenheit von Gliedern der Arsengruppe der weiteren Verarbeitung der Kupfergruppe eine Trennung von der Arsengruppe vorausgehen. Das Nähere dieser auf die Löslichkeit der Sulfide der Arsengruppe in den Schwefelalkalien sich gründenden Trennungsweise siehe bei der Arsengruppe.

2. Die Trennung der Metalle der Kupfergruppe von einander.

a) Die Trennung der Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydverbindungen von einander und von den andern Metallen der Gruppe.

α) Die Trennung der Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydverbindungen von einander.

Die Abscheidung der Quecksilberoxydulsalze durch Salzsäure.

Die Quecksilberoxydulverbindungen lassen sich von den Quecksilberoxydverbindungen dadurch trennen, dass aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Chlorwasserstoffsäure in Wasser unlösliches Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, gefällt wird, während die Quecksilberoxydsalze durch diese Säure nicht verändert werden.

Die näheren Bedingungen dieser Fällung sowie die weitere Behandlung des entstandenen Niederschlages s. S. 98.

β) Die Trennung der Quecksilberoxydulverbindungen von den andern Metallen der Kupfergruppe.

Die Quecksilberoxydulsalze können gleichfalls durch Abscheidung als Quecksilberchlorür von denjenigen andern Metallen der Kupfergruppe getrennt werden, welche keine unlösliche oder schwer lösliche neutrale oder basische Chloride bilden, d. h. also vom Kupfer und vom Cadmium, nicht aber vom Silber, Blei und Wismuth.

Vom Silber ist eine derartige Trennung nicht möglich, weil das Chlorsilber in Wasser und Säuren vollständig unlöslich ist.

Vom Blei lassen sich die Quecksilberoxydulsalze auf diese Weise auch nicht gut trennen, da das Bleichlorid in Wasser schwer löslich ist, und würde daher in diesem Falle ein langes Auswaschen des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs mit heissem Wasser erforderlich sein, um alles Bleichlorid aus dem Niederschlage herauszuwaschen. Dabei kann schliesslich aber auch ein Theil des Quecksilbers wieder mit in Lösung gehen.

Ebenso ist auch eine Trennung der Quecksilberoxydulsalze vom Wismuth durch Abscheidung als Quecksilberchlorür weniger zuverlässig, da das Wismuth in salzsaurer Lösung bei Einwirkung von viel Wasser leicht ein in Wasser unlösliches basisches Salz bildet. Um dieses zu entfernen, müsste daher auch wieder das ausgeschiedene Quecksilberchlorür sehr lange mit heissem und salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, wobei Verluste an Quecksilber unvermeidlich wären.

Falls daher Quecksilberoxydulsalze von Silber, Blei oder Wismuth zu trennen sind, verfährt man besser so, dass man die Quecksilberoxydulsalze durch Erhitzen der Lösung mit Salpetersäure zunächst zu Quecksilberoxydsalzen oxydirt, und darauf die Trennung des Quecksilbers von jenen Metallen in der sogleich beschriebenen Weise vornimmt.

γ) Die Trennung der Quecksilberoxydverbindungen von den andern Metallen der Kupfergruppe.

1. Die Reactionen, auf welche sich die Trennung gründet.

Die Trennung der Quecksilberoxydsalze vom Silber kann durch Abscheidung dieses Metalles mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, und ebenso die Trennung vom Blei durch Ausfällung des letzteren Metalles mittelst Schwefelsäure als Bleisulfat erfolgen.

Die Trennung des Quecksilbers vom Silber und Blei.

Von allen Metallen der Kupfergruppe, mit Ausnahme des Cadmiums, lassen sich die Quecksilberoxydsalze ferner sehr gut nach einer Methode von Polstorff und Bülow*) trennen. Diese Methode gründet sich darauf, dass das Quecksilbersulfid in einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfid löslich ist, während die andern Sulfide der Kupfergruppe von diesen beiden Reagentien nicht gelöst werden.

Die Trennung des Quecksilbers vom Silber, Blei, Wismuth und Kupfer.

*) Arch. Pharm. 229, 292—309.

Aus dieser alkalischen Schwefelkaliumlösung lässt sich das Quecksilbersulfid leicht und vollständig wieder durch Erwärmen mit einer Salmiaklösung ausfällen.

Die Trennung des
Quecksilbers vom
Cadmium.

Diese Reaction kann eigenthümlicherweise zur Trennung des Quecksilbers vom Cadmium keine Verwendung finden. Wie es scheint, bilden das Quecksilbersulfid und das Cadmiumsulfid eine Verbindung mit einander, welche so beständig ist, dass sie durch Salmiaklösung nicht wieder zerlegt wird.

Die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium kann daher nur durch eine Reaction bewirkt werden, welche zur Trennung des Quecksilbers von den andern Metallen der Kupfergruppe nicht Anwendung finden kann, nämlich durch Abscheidung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür mittelst phosphoriger Säure (s. S. 98 f.).

2. Die Ausführung der Trennung der Quecksilberoxydsalze von den andern Metallen der Kupfergruppe.

Bezüglich der andern Methoden der Trennung der Quecksilberoxydsalze von den übrigen Metallen der Kupfergruppe sei auf die bei den betreffenden Metallen sowie bei den Quecksilberoxydsalzen im Einzelnen bereits beschriebenen Methoden verwiesen. Nur die auf die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in alkalischer Schwefelkaliumlösung sich gründende Trennungsmethode ist hier noch ausführlich zu besprechen.

Nachdem die sämtlichen Metalle der Kupfergruppe durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfide ausgefällt und darauf abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen worden sind, wird das Filter mit einem spitzen Glasstabe durchstossen, und der Niederschlag mittelst der alkalischen Schwefelkaliumlösung und destillirtem Wasser in ein Becherglas hineingespült.

Bereitung der
Schwefelkalium-
lösung.

Die zu dieser Trennung nöthige alkalische Schwefelkaliumlösung wird in der Weise bereitet, dass eine fünfzehnprocentige wässrige Lösung von Aetzkali mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und darauf zu dieser Lösung ein gleiches Volumen einer gleich concentrirten Lösung von Aetzkali hinzugefügt wird. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung (durch Asbest) filtrirt, und kann darauf zu der besprochenen Trennung Verwendung finden.

Nachdem der gemischte Sulfidniederschlag mit der so bereiteten alkalischen Schwefelkaliumlösung (20—25 ccm) übergossen und die Flüssigkeit bis auf 250—300 ccm verdünnt worden ist, wird auf dem

Wasserbade erhitzt und sodann von den nicht gelösten Sulfiden abfiltrirt. Nachdem der Niederschlag vollständig ausgewaschen worden ist, wird er getrocknet.

Die weitere Behandlung des Niederschlages richtet sich darnach, welche Metalle in demselben enthalten sind.

Aus dem alkalischen Filtrate wird das Quecksilber durch Erwärmen mit Salmiaklösung als Sulfid wieder ausgefällt. Um diesen Niederschlag vollständig rein und namentlich frei von Alkalisalzen zu erhalten, wird das Filter mit dem Niederschlage noch feucht in eine Porzellanschale gebracht, mit Salzsäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade, zuletzt bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, erwärmt, und schliesslich aus der filtrirten Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff wieder als Sulfid ausgefällt. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages s. S. 99 f.

b) Die Trennung des Bleis vom Silber, Wismuth, Kupfer und Cadmium.

Die Trennung des Bleis von den andern Metallen der Gruppe.

Das Blei lässt sich vom Silber, Wismuth, Kupfer und Cadmium durch Ueberführung in das in Wasser nur wenig lösliche Bleisulfat trennen. Bei der Besprechung der quantitativen Bestimmung des Bleis als Bleisulfat auf S. 101 ist aber bereits erwähnt, dass zur vollständigen Abscheidung des Bleisulfates die wässrige Lösung mit Schwefelsäure und mit Alkohol versetzt werden muss. Bei der Trennung des Bleis von den erwähnten Metallen ist dieser Zusatz von Alkohol zu der Lösung jedoch nicht zulässig, da hiedurch auch diese Metalle theilweise mit ausgeschieden werden können. In diesem Falle muss daher die vollständige Abscheidung des Bleisulfates dadurch herbeigeführt werden, dass man die nicht zu verdünnte Lösung der Salze mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die Lösung, um etwa noch vorhandene andere flüchtige Säuren zu entfernen, so weit eindampft, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Sodann lässt man erkalten, fügt Wasser und noch etwas verdünnte Schwefelsäure zu der eingeengten Lösung und filtrirt das ausgeschiedene, auch in schwefelsäurehaltigem Wasser nur äusserst wenig lösliche Bleisulfat am besten sofort ab. (Durch den Ueberschuss der freien Schwefelsäure wird — bei Gegenwart von Wismuth — gleichzeitig auch der Abscheidung eines in Wasser schwer löslichen basisch schwefelsauren Wismuthsalzes vorgebeugt.) Der Niederschlag auf dem Filter wird darauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und schliesslich mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und

Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure nachgewaschen und nach S. 101 f. weiter behandelt.

Eine zweite Methode der Trennung des Bleis und Wismuths von einander siehe unten bei der Trennung des Wismuths von den andern Metallen der Gruppe, S. 121.

Die Trennung des Silbers von den andern Metallen der Gruppe.

c) Die Trennung des Silbers vom Wismuth, Kupfer und Cadmium.

Das Silber wird vom Wismuth, Kupfer und Cadmium durch Abscheidung als Chlorsilber mittelst Chlorwasserstoffsäure nach S. 103 getrennt. Nur bei der Trennung des Silbers vom Wismuth ist eine besondere Vorsicht noch deswegen anzuwenden, weil das Wismuth in salzsaurer Lösung durch viel Wasser leicht in das nur äusserst wenig lösliche Wismuthoxychlorid übergeführt werden kann. Man darf daher den erhaltenen Niederschlag von Chlorsilber nicht ohne Weiteres, wie auf S. 103 angegeben, mit heissem Wasser auswaschen. Vielmehr wird zweckmässig die Lösung von dem Chlorsilberniederschlage zunächst durch ein Filter abgossen, der Niederschlag darauf wiederholt mit verdünnter Salpetersäure aufgeköcht, nach dem Absetzen decantirt und zuletzt erst das Chlorsilber durch Nachwaschen mit reinem Wasser völlig gereinigt.

Die Trennungen des Wismuths von den andern Metallen der Gruppe.

d) Die Trennung des Wismuths vom Blei, Kupfer und vom Cadmium.

Die Abscheidung des Wismuths durch Ammoniak.

Während eine qualitative Trennung des Wismuths vom Kupfer und vom Cadmium in der Weise ausgeführt werden kann, dass die Lösung der Metalle mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dadurch das Wismuth ausgeschieden wird, Kupfer und Cadmium aber in der Lösung verbleiben, findet diese Reaction zu einer quantitativen Trennung keine Anwendung, da dem Wismuthniederschlage sich kleine Mengen der andern Metalle beimengen können.

Die Abscheidung des Wismuths durch Ammoniumcarbonat.

Ebenso ist auch die Trennung des Wismuths vom Kupfer zunächst eine unvollständige, wenn man die Lösung beider Metalle mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch das Wismuth gefällt, das Kupfer aber in Lösung erhalten bleiben soll. Denn mit dem Wismuthniederschlage scheiden sich stets auch kleine Mengen von Kupfer aus, und erst durch wiederholtes Auflösen des erhaltenen Niederschlages in Salpetersäure und erneute Abscheidung des Wismuths durch überschüssiges Ammoniumcarbonat gelingt es, das Wismuth völlig frei vom Kupfer zu erhalten.

In dem Filtrate von dem basisch kohlensauren Wismuth kann darauf das Kupfer nach dem Ansäuern mit einer verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid ausgefällt und nach S. 109 als Kupfersulfür gewogen werden.

Während diese Reaction nur zur Trennung des Wismuths vom Kupfer allein, nicht aber auch vom Cadmium anwendbar ist (Cadmium wird durch überschüssiges Ammoniumcarbonat gefällt), lässt sich die Eigenschaft des Wismuths, bei der Einwirkung von viel Wasser auf seine neutralen Salze nahezu unlösliche basische Salze zu bilden, zur Trennung dieses Metalles sowohl vom Kupfer, wie auch vom Cadmium und vom Blei verwenden. Dabei ist zu unterscheiden, ob neben dem Wismuth alle diese Metalle bzw. nur Blei und Cadmium, aber kein Kupfer, oder nur Cadmium und Kupfer zugegen sind.

a) Die Trennung des Wismuths vom Kupfer, Cadmium und Blei durch Ueberführung in ein unlösliches basisches Salz.

Die Trennung des Wismuths von den andern Metallen der Gruppe durch Ueberführung in basisches Nitrat.

Auf S. 105 ist bereits erwähnt worden, dass durch wiederholtes Abdampfen einer salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade das Wismuth in ein unlösliches basisch salpetersaures Salz übergeführt werden kann. Diese Reaction lässt sich zur Trennung des Wismuths vom Cadmium und Blei verwenden, welche beiden Metalle unter diesen Bedingungen keine unlöslichen basischen Salze bilden, sondern nach dem Uebergiessen des durch Eindampfen erhaltenen Rückstandes mit Wasser wieder in Lösung gehen. Nur das Kupfer wird bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade gleichfalls in ein unlösliches basisches Salz übergeführt, und wenn man daher die salpetersaure Lösung aller vier Metalle in der auf S. 105 f. beschriebenen Weise eindampft und den Rückstand mit Wasser übergiesst, so gehen Cadmium und Blei wieder in Lösung, während Wismuth und Kupfer ungelöst zurückbleiben. (Sollte die wässrige Lösung noch eine blaue Farbe zeigen, so ist die Umwandlung des Kupfers in das basische Salz noch nicht ganz beendet und muss die Lösung nochmals eingedampft werden.)

Die Lösung des Cadmiumnitrates und Bleinitrates wird darauf abfiltrirt und der Niederschlag von basisch salpetersaurem Wismuth und basisch salpetersaurem Kupfer, wie auf S. 106 angegeben, mit einer Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen. In dem Filtrate können darauf Cadmium und Blei in der auf S. 119 angegebenen Weise von einander getrennt werden, während der Rückstand wieder

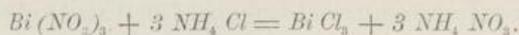
in Salpetersäure gelöst und Wismuth und Kupfer, wie oben angegeben, von einander getrennt werden können.

Die Trennung des
Wismuths
vom Kupfer und
Cadmium als
basisches Chlorid.

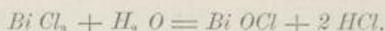
b) Die Trennung des Wismuths vom Kupfer und Cadmium.

Während bei der Abscheidung des Wismuths als basisch salpetersaures Salz mit diesem Salze gleichzeitig auch das Kupfer als basisches Nitrat ausgefällt wird, verbleibt das Kupfer (und ebenso auch das Cadmium) in der Lösung, wenn das Wismuth aus salzsaurer Lösung als basisches Chlorid gefällt wird. Diese Reaction kann daher zur Trennung des Wismuths vom Kupfer und Cadmium Anwendung finden, sie ist jedoch nicht gut anwendbar, wenn gleichzeitig auch Blei zugegen ist, da das schwer lösliche Bleichlorid sich nur schwierig durch Auswaschen mit Wasser völlig von dem basischen Wismuthchloride würde trennen lassen.

Die Lösung der Metalle wird zunächst durch Alkali nahezu neutralisirt und sodann Ammoniumchlorid zu der Lösung hinzugefügt, um das Wismuth, das zunächst als Salz einer andern Säure, z. B. als Nitrat, vorliegen kann, in das Chlorid überzuführen.



Sodann wird so lange Wasser zu dieser Lösung hinzugefügt, bis auf weiteren Zusatz desselben ein Niederschlag von Wismuthoxychlorid, BiOCl , nicht mehr entsteht:



Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

In dem Filtrate von dem basischen Wismuthsalze lassen sich Kupfer und Cadmium in der unten angegebenen Weise von einander trennen.

Die Trennung
von Kupfer und
Cadmium.

c) Die Trennung des Kupfers vom Cadmium.

Da auch das Cadmiumrhodanid in Wasser löslich ist, so lässt sich das Kupfer vom Cadmium in gleicher Weise wie von den Metallen der Eisengruppe durch Abscheidung als Kupferrhodanür mittelst Rhodankalium und schwefliger Säure trennen. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. S. 110 f. In dem Filtrate von dem Kupferrhodanür wird das Cadmium nach der Zerstörung des überschüssigen Rhodankaliums durch Salpetersäure wieder nach S. 113 als basisches Carbonat gefällt und als Cadmiumoxyd gewogen.

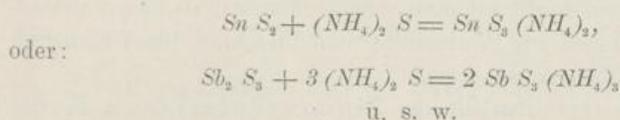
Sechste Gruppe.

Die Metalle der Arsengruppe (Zinn, Antimon, Arsen, Gold und Platin).

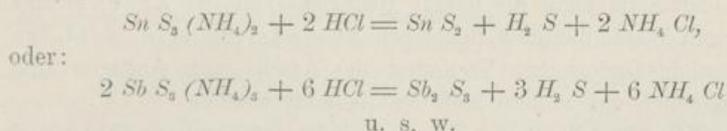
A. Allgemeines Verhalten der Metalle der Arsengruppe.

Die Metalle der Arsengruppe sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfide gefällt werden, und dass diese Sulfide in Schwefelalkalien (Schwefelammonium, Schwefelkalium) unter Bildung von sog. Sulfosalzen löslich sind, z. B.:

Verhalten der Metalle der Arsengruppe gegen die Gruppenreagentien.



Aus den Lösungen dieser Sulfosalze werden beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wieder die Sulfide der Arsengruppe ausgefällt, z. B.:



Von den auf solche Weise erhaltenen Sulfiden ist keines beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur beständig. Das Zinn-disulfid, $Sn S_2$, wird beim Erhitzen an der Luft in das feuerbeständige Zinn-dioxyd, $Sn O_2$, übergeführt, das gewogen werden kann; die Sulfide des Antimons und Arsens aber würden sich beim starken Erhitzen an der Luft oxydiren und theilweise verflüchtigen. Deswegen werden diese Sulfide entweder auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt und bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet, oder man erhitzt sie, wenigstens die Sulfide des Antimons, unter Ausschluss der Luft in einem Kohlensäurestrom mit mässig starker Flamme bis zum gleichbleibenden Gewichte und beugt so einer Oxydation vor.

Verhalten der Sulfide der Arsengruppe beim Erhitzen an der Luft.

Es ist ferner für die quantitative Bestimmung dieser Elemente von Wichtigkeit, dass ihre höchsten Oxydationsstufen die Eigenschaften von Säureanhydriden besitzen, welchen Säurehydrate und Salze entsprechen. Da einzelne Salze dieser Säuren sich zum Theile durch ihre geringe Löslichkeit auszeichnen, so können sie zur Bestimmung und Trennung dieser Elemente Verwendung finden.

Die Eigenschaften der höchsten Oxydationsstufen dieser Elemente.

Die Unlöslichkeit
des pyroantimon-
sauren Natriums.

So ist z. B. das saure pyroantimonsaure Natrium, $Na_2 H_2 Sb_2 O_7 \cdot 6 H_2 O$, durch seine Unlöslichkeit in alkoholhaltigem Wasser ausgezeichnet, während arsensaures und zinnsaures Natrium in einem Gemisch von Alkohol und Wasser löslich sind.

Die Unlöslichkeit
des arsensauren
Ammonium-
Magnesiums.

Ferner ist die Unlöslichkeit des arsensauren Ammoniummagnesiums, $Mg NH_4 As O_4 \cdot 6 H_2 O$, in ammoniakhaltigem Wasser für die Bestimmung des Arsens von grosser Bedeutung (s. u.).

Da diese Säuren des Zinns, Antimons und Arsens durch Behandeln der niederen Oxydationsstufen dieser Elemente mit Salpetersäure, oder mit Königswasser, oder mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium leicht erhalten werden können, so finden die erwähnten Verbindungen zur Bestimmung und Trennung dieser Elemente von einander vielfach Anwendung.

Volumetrische
Bestimmung des
Zinns.

Die leichte Oxydirbarkeit der Zinnoxidulsalze, z. B. des Zinnchlorürs, $Su Cl_2$, zu Zinnoxidsalzen, kann ferner auch zu einer volumetrischen Bestimmung des Zinns Anwendung finden, s. Abschnitt II. B.

Reducirbarkeit
der Arsensäure.

Andererseits kann die leichte Reducirbarkeit der Arsensäure zu dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Arsenrichlorid, $As Cl_3$, zu einer gewichtsanalytischen Trennung des Arsens von Antimon und Zinn (und auch von andern Metallen) benutzt werden.

Eigenschaften des
Goldes
und Platins.

Endlich sind die beiden letzten Glieder der Gruppe: Gold und Platin dadurch ausgezeichnet, dass sie ausserordentlich leicht aus ihren Verbindungen auf trockenem und auf nassem Wege metallisch ausgeschieden werden können, und dass diese freien Metalle auch bei starkem Erhitzen beständig, daher für eine Wägung sehr geeignet sind.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Metalle der Arsengruppe.

1. Zinn. $Su = 118.10$.

Beispiele: Zinnstein, $Su O_2$.

Analyse
des Zinnsteins.

Der Zinnstein kann kleine Mengen von Aluminium, Eisen und Mangan enthalten. Zur Aufschliessung wird das sehr fein gepulverte Mineral mit entwässertem Natriumhyposulfit oder mit einem Gemisch von gleichen Theilen entwässert Soda und Schwefel in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen. Dabei bildet sich sulfozinnsaures Natrium, $Na_2 Su S_3$, das nach dem Erkalten der Schmelze beim Behandeln mit Wasser in Lösung geht, während die den Zinnstein begleitenden Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate wird durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure das Zinndisulfid, $Su S_2$, ausgefällt, abfiltrirt und in der unten angegebenen Weise weiter behandelt. Den Rückstand, in welchem sich Aluminium, Eisen und Mangan

befinden können, löst man in Salpetersäure und trennt diese Metalle in der auf S. 90 ff. angegebenen Weise von einander.

Die Aufschliessung des Zinnsteins kann nach Hampe*) ferner auch in folgender Weise bewirkt werden. Das äusserst fein verriebene Mineral wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, am besten auf einer Unterlage von Platinblech, hineingeschoben. Sodann leitet man trockenes Wasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt nach vollständiger Verdrängung der Luft 1—2 Stunden lang zum Glühen. Das Zinndioxyd wird dabei zu Metall reducirt, während das gleichzeitig entstehende Wasser entweicht, aufgefangen und gewogen werden kann (vgl. auch Wasserbestimmungen, beim Wasserstoff). Sodann lässt man die Röhre erkalten, nimmt das Schiffchen heraus, bringt das metallische Zinn durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung, filtrirt einen etwa ungelöst zurückbleibenden Niederschlag ab und füllt aus der Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das ausgefällte Zinnsulfür wird darauf in der unten angegebenen Weise weiter behandelt, während man die von dem Zinnsulfür abfiltrirte Lösung noch auf Eisen prüft. Der von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöste Rückstand, in welchem sich auch noch die den Zinnstein bisweilen begleitenden Silicate finden können, kann darauf zur Sicherheit nochmals in gleicher Weise im Wasserstoffstrom erhitzt und nach dem Erkalten wieder mit Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt werden. Die weitere Behandlung der etwa hinterbleibenden Silicate s. beim Silicium. Nach Classen**) soll hierbei sich etwas Zinn verflüchtigen können.

Die Aufschliessung des Zinnsteins durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

Schnellloth, Legirung von 1 Theil Zinn und 1—2 Theilen Blei. Ungefähr 1 g der Legirung wird in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade mit ca. 6 cc concentrirter rauchender Salpetersäure (Spec. Gew. = 1.5) übergossen. Sodann fügt man vorsichtig ca. 3 cc destillirtes Wasser hinzu und erwärmt, bis die Legirung vollständig umgewandelt worden ist. Das Blei wird dabei in das in Wasser lösliche Bleinitrat übergeführt, während das Zinn zu unlöslichem Metazinnsäurehydrat, $SnO_2 \cdot H_2O$, oxydirt wird. Nach beendigter Umsetzung fügt man noch ca. 50 cc siedendheisses Wasser hinzu, lässt die Metazinnsäure absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht die Metazinnsäure wiederholt mit heissem Wasser aus und bringt sie schliesslich auf das Filter. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. unten. Um aus dem Filtrate das Blei auszufällen, wird diese Lösung unter Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig vertrieben ist, und schliesslich das Blei nach S. 101 als Bleisulfat bestimmt.

Analyse des Schnellloths.

Rose's Metall, Legirung von 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn, s. S. 104.

Analyse des Rose'schen Metalls.

Wood's Metall, Legirung von 4 Theilen Wismuth, 2 Theilen Blei, 1 Theil Zinn, 1 Theil Cadmium, s. S. 104.

Analyse des Wood'schen Metalls.

Legirung von Kupfer und Zinn (Bronze, in der Regel noch Blei und Zink enthaltend, oder deutsche Reichskupfermünzen, die neben Kupfer und Zinn Zink enthalten). Die Aufschliessung und weitere Behandlung der Legirung geschieht, wie beim Schnellloth angegeben: die Trennung des Kupfers und Zinks s. S. 115.

Analyse von Bronze und von deutschen Reichskupfermünzen.

*) Chem. Ztg. XI, 19.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1888) XXI, 2909.

Die Bestimmungs-
weisen des Zinns.

Das Zinn wird

1. in Zinnsäurehydrat, $Sn O_3 H_2$, übergeführt und als Zinnsäureanhydrid, $Sn O_2$, gewogen.

Dieser Bestimmungsweise kann

2. bei der Trennung des Zinns von andern Metallen eine Fällung als Zinnsulfür, $Sn S$, oder als Zinndisulfid, $Sn S_2$, durch Schwefelwasserstoff voraufgehen, oder das Zinn kann

3. auch durch Behandeln seiner Verbindungen mit Schwefelalkalien in sulfozinnsaure Salze, z. B. $Sn S_2 Na_2$, übergeführt werden, die in Wasser löslich sind, aus deren Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure aber wieder Zinndisulfid abgeschieden wird.

4. Endlich kann das Zinn auch volumetrisch bestimmt werden, s. Abschnitt II, B.

1. Die Ueberführung des Zinns und seiner Verbindungen in Zinnsäurehydrat und Wägung als Zinnsäureanhydrid.

Die Bestimmung
des Zinns
als Zinnsäure-
anhydrid.

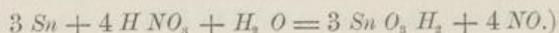
Die Umwandlung des Zinns und der Zinnverbindungen in Zinnsäurehydrat kann entweder durch Abrauchen mit Salpetersäure oder durch Fällung der vorher als Oxydsalze in Lösung zu bringenden Zinnverbindungen mittelst Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat geschehen. Die erstere Bestimmungsweise findet Anwendung, wenn metallisches Zinn für sich oder in Legirung mit andern Metallen oder Verbindungen des Zinns mit flüchtigen Säuren, z. B. auch Zinndisulfid, $Sn S_2$ (s. unten), vorliegt. Die zweite Bestimmungsweise wird angewandt, wenn Salze des Zinns mit nichtflüchtigen Säuren oder auch eine salzsaure Lösung vorliegt.

Die Oxydation des
Zinns zu
Zinnsäure durch
Salpetersäure.

a) Die Ueberführung des Zinns und der Zinnverbindungen in Metazinnsäurehydrat durch Behandeln mit Salpetersäure.

Wenn metallisches Zinn, eine zinnhaltige Legirung oder ein Zinnsalz einer flüchtigen Säure, z. B. Zinndisulfid, zur Analyse vorliegt, so wird der zu analysirende möglichst zerkleinerte Körper in einem bedeckten Gefäße (Porzellanschale oder Kolben) mit concentrirter Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade bis zur völligen Umwandlung in das weisse Metazinnsäurehydrat behandelt.

(Das metallische Zinn geht dabei nach folgender Gleichung in Metazinnsäurehydrat über:



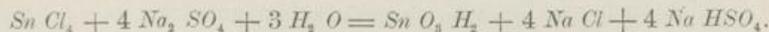
Nach beendigter Umsetzung wird die überschüssige Säure in einer offenen Porzellanschale auf dem Wasserbade vollständig verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und das nicht in Lösung gehende Metazinnsäurehydrat nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit abfiltrirt. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages wird derselbe mit dem Filter getrocknet und das Filter für sich (nicht in der Platinspirale) in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Die Filterasche wird nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure durchfeuchtet, um das beim Verbrennen des Filters theilweise reducirte metallische Zinn wieder in Zinnsäure zurückzuverwandeln. Nachdem diese Säure wieder fortgedampft ist, wird schliesslich die Hauptmenge des bis dahin auf Glanzpapier aufbewahrten und bedeckten Niederschlages gleichfalls in den Tiegel hineingebracht, und das Metazinnsäurehydrat durch scharfes Glühen, zuletzt vor dem Gebläse, in Zinnsäureanhydrid, $Sn O_2$, übergeführt, das gewogen wird.

b) Die Fällung des Zinns als Zinnsäurehydrat aus den Lösungen seiner Oxydsalze durch Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat.

Die Fällung der Zinnsäure durch Alkalisalze.

Während es bei der ersten Bestimmungsweise des Zinns als Metazinnsäurehydrat gleichgiltig ist, ob metallisches Zinn, eine Oxydul- oder Oxydverbindung dieses Metalles vorliegt, wird bei der hier zu besprechenden zweiten Bestimmungsweise des Zinns durch Fällung als Zinnsäurehydrat vorausgesetzt, dass das Zinn in Lösung, und zwar als Oxydsalz in Lösung vorliegt. Wenn daher ursprünglich das Zinn als Oxydulsalz vorhanden war, so muss es durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in das Oxydsalz übergeführt werden. Nachdem hierauf ein etwa vorhandener Ueberschuss freier Säure durch Ammoniak nahezu neutralisirt worden ist, fügt man zu dieser Lösung eine möglichst concentrirte Lösung von Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat, und erhitzt längere Zeit zum Sieden.

Dabei scheidet sich Zinnsäurehydrat nach folgender Gleichung aus der Lösung aus:



Nach völligem Absitzen des Niederschlages decantirt man die Lösung durch ein Filter, übergiesst, um die Alkalisalze völlig zu entfernen, den Niederschlag wiederholt mit siedendheissem Wasser, lässt

wiedermum absitzen und wäscht schliesslich den Niederschlag auch auf dem Filter noch sehr sorgfältig mit siedendheissem Wasser aus.

(Das Filtrat muss nochmals nach Hinzufügen einer weiteren Menge von Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat aufgeköcht werden, um sicher alles Zinn auszufällen.)

Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird wie unter 1a) weiter behandelt und als Zinnsäureanhydrid gewogen.

2. Die Fällung des Zinns als Zinnsulfür oder als Zinndisulfid.

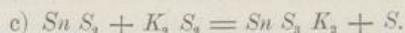
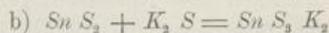
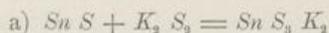
Die Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Lösungen der Zinnoxidul- oder Zinnoxidverbindungen wird braunes Zinnsulfür, $Sn S$, bzw. gelblichweisses Zinndisulfid, $Sn S_2$, ausgefällt. Da beide Sulfide des Zinns in Salzsäure löslich sind, so ist ein Ueberschuss von freier Säure zu vermeiden. Ferner muss das Filtrat wiederholt mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden, damit sicher alles Zinn ausgefällt wird. Das Schwefelzinn wird nach völliger Klärung der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und das Filter, getrennt von dem Niederschlage im Tiegel (nicht in der Platinspirale), verbrannt. Die Filterasche wird darauf mit Salpetersäure durchfeuchtet und diese vorsichtig weggeraucht, der Niederschlag sodann gleichfalls in den Tiegel hineingebracht und durch starkes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht das Schwefelzinn in Zinnsäureanhydrid, $Sn O_2$, übergeführt.

3. Die Umwandlung des Zinns in sulfozinnsaure Salze.

Die Ueberführung des Zinns in sulfozinnsaure Alkalien.

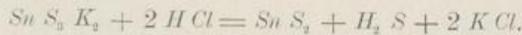
Bei der Trennung des Zinns von Metallen der Kupfergruppe kann das Zinn auch durch Behandeln seiner Schwefelverbindungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium oder Schwefelkalium) in die wasserlöslichen sulfozinnsauren Alkalisalze übergeführt werden. Dabei ist aber zu beachten, dass das Zinnsulfür, $Sn S$, nur von Mehrfach-Schwefelalkalien unter Bildung von sulfozinnsauren Salzen gelöst wird, in Einfach-Schwefelalkalien aber unlöslich ist, während das Zinndisulfid, $Sn S_2$, sich auch mit Einfach-Schwefelalkalien umsetzt:



Falls daher das Zinn durch Schwefelwasserstoff als Sulfür ausgefällt war, so muss man zunächst das Alkalisulfid durch Erwärmen mit feingepulvertem Schwefel in ein Polysulfid überführen.

Uebrigens ist es nicht in allen Fällen zur Bildung eines sulfözinnnsauren Salzes erforderlich, das Zinn zuvor durch Schwefelwasserstoff als Sulfid auszufällen. Vielmehr kann die Zinnsäure, wie sie bei der Oxydation von metallischem Zinn oder von zinnhaltigen Legirungen mittelst Salpetersäure erhalten wird, auch unmittelbar durch Erwärmen mit überschüssigen Schwefelalkalien in sulfözinnnsaure Salze übergeführt werden.

Aus den Lösungen dieser Salze — die bei der Trennung des Zinns von Metallen der Kupfergruppe zuvor von den nicht in Lösung gegangenen Sulfiden der letzteren Gruppe abfiltrirt werden — wird durch Chlorwasserstoffsäure gelbes Zinndisulfid ausgefällt:



Die weitere Behandlung dieses Niederschlages geschieht darauf nach S. 128.

2. Antimon. $Sb = 120:30$.

Beispiele: Brechweinstein, $2 C_4 H_4 O_6 K(Sb O) + H_2 O$. Das Salz ist in Wasser löslich.

Grauspiessglanz, $Sb_2 S_3$. Das Mineral kann kleine Mengen von Arsen, Blei, Kupfer und Eisen enthalten. Die Aufschliessung geschieht durch Behandeln des sehr fein gepulverten Minerals mit gasförmigem Chlor (das Nähere siehe bei der Analyse der Sulfide, beim Schwefel). Dabei verflüchtigen sich die Chloride des Arsens, Antimons und Eisens, sowie Halbchlorschwefel, während Bleichlorid und Kupferchlorid als nicht flüchtig zurückbleiben. Die weitere Behandlung der flüchtigen Chloride siehe a. a. O.; die Trennung des Bleis und Kupfers im Rückstand s. S. 119.

Analyse
des Grauspiess-
glanzes.

Bournonit, $Sb_2 S_3 \cdot Cu_2 S \cdot 2 Pb S$. Der Bournonit kann auch etwas Eisen enthalten. Die Aufschliessung und Verarbeitung des Minerals geschieht in der beim Grauspiessglanz angegebenen Weise.

Analyse
des Bournonits.

Rothgültigerz, $Sb S_3 Ag_3$. Das Rothgültigerz kann kleine Mengen von Arsen enthalten. Die Aufschliessung des Minerals geschieht gleichfalls im Chlorstrom. Dabei verflüchtigen sich die Chloride des Arsens, Antimons und Schwefels, während das Chlorsilber als nicht flüchtig zurückbleibt. Falls das Mineral Gangart enthalten sollte, so muss das Chlorsilber nach völlig beendigter Umsetzung, und nachdem die Vorlage mit den flüchtigen Chloriden entfernt worden ist, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber reducirt werden. Nach beendigter Umsetzung wird der Rückstand mit Salpetersäure ausgekocht. Dabei geht das Silber in Lösung und kann durch Filtration von der Gangart getrennt werden. Nachdem diese sorgfältig ausgewaschen, wird sie getrocknet, gegläht und gewogen. Das Silber aber wird aus der salpetersauren Lösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und nach S. 103 weiter bestimmt.

Analyse des
Rothgültigerzes.

Analyse des
Letternmetalls
durch
Aufschliessung
mitteilst Salpeter-
säure.

Letternmetall, Legirung von Antimon und Blei. Die Analyse dieser Legirung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Entweder behandelt man die möglichst zerkleinerte Legirung mit concentrirter Salpetersäure und Weinsäure. (Die Weinsäure hat den Zweck, das Antimon zunächst in Lösung zu erhalten.) Nach beendigter Umwandlung und nachdem der Ueberschuss der Säure auf dem Wasserbade vertrieben worden ist, wird der Rückstand mit Ammoniak und mit gelbem Schwefelammonium übergossen, in ein Kölbchen gespült und einige Zeit gelinde erwärmt. Das Antimon verbleibt dann als sulfantimonsaures Ammonium, $Sb S_4 (NH_4)_3$, in der Lösung, während das Blei als Bleisulfid, $Pb S$, ausgefällt wird. Sobald dieser Niederschlag völlig schwarz geworden ist, lässt man absitzen, decantirt durch ein Filter, erwärmt das Bleisulfid zu wiederholten Malen mit neuen Mengen von Schwefelammonium, um das leicht zurückgehaltene Antimonsulfid vollständig in Lösung zu bringen, und bringt schliesslich das Bleisulfid auf das Filter. Das zuletzt mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschene Bleisulfid wird darauf nach S. 101 weiter behandelt. Aus dem Filtrate wird das Antimonsulfid durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt und in der unten angegebenen Weise weiter behandelt.

Aufschliessung
des Letternmetalls
durch Schmelzen
mit Alkalisulfiden.

Auf demselben Principe beruht eine zweite Methode der Aufschliessung des Letternmetalls. Die Trennung des Antimons und Bleis von einander kann auch bewirkt werden durch Schmelzen der möglichst zerkleinerten Legirung mit Natrium- oder Kaliumpentasulfid in einem Porzellantiegel. Statt des Alkalisulfides kann auch ein Gemisch von Natrium- oder Kaliumcarbonat und Schwefel, oder entwässertes unterschwefligsaures Natrium (etwa die vierfache Menge dieser Salze auf 1 Theil der Legirung) verwandt werden. Der Tiegel wird etwa eine halbe Stunde nicht zu stark erhitzt. Sodann lässt man erkalten und laugt mit heissem Wasser das entstandene sulfantimonsaure Alkali aus. Durch wiederholtes Auswaschen mit einer Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium und darauf mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wird das Bleisulfid völlig gereinigt. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages sowie der antimonhaltigen Lösung geschieht wie vorhin.

Aufschliessung
des Letternmetalls
im Chlorstrom.

Endlich kann diese Legirung in gleicher Weise wie der Grauspiessglanz, Bournonit u. s. w. durch einen Chlorstrom aufgeschlossen werden. Das Antimon verflüchtigt sich dann als Chlorid und kann in der Vorlage (s. beim Schwefel) durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt werden. Das Blei hinterbleibt aber als nicht flüchtiges Bleichlorid, und wird nach S. 101 in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen.

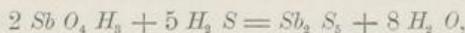
Die Bestimmungs-
weisen
des Antimons.

Das Antimon wird, wenn es sich allein in der Lösung befindet, 1. stets als Antimonsulfid, $Sb_2 S_3$ oder $Sb_2 S_5$, gefällt und als Antimonsesquisulfid, $Sb_2 S_5$, bezw. als Antimontetroxyd, $Sb_2 O_4$, gewogen. Bei Gegenwart anderer Metalle kann

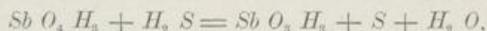
2. eine Ueberführung in das in Wasser und Alkohol unlösliche saure pyroantimonsaure Natrium, $H_2 Na_2 Sb_2 O_7 \cdot 6 H_2 O$, der Fällung als Sulfid voraufgehen.

1. Die Fällung und Bestimmung des Antimons als Sulfid.

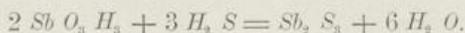
Das Antimon wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die schwach angesäuerten und erwärmten Lösungen der Antimonverbindungen als orangefarbenes Antimonsesquisulfid, $Sb_2 S_3$ (aus den Lösungen der Antimonigen Säure und ihrer Salze), oder als orangefarbenes Antimonpentasulfid, $Sb_2 S_5$ (aus den Lösungen der Antimonsäure und ihrer Salze), gefällt. Im letzteren Falle können sich dem Antimonpentasulfid auch grössere Mengen von Schwefel beimengen, da die Antimonsäure nur theilweise als Pentasulfid gefällt wird:



zum Theil aber auch eine Reduction der Antimonsäure zu Antimoniger Säure (ähnlich wie bei der Arsensäure) eintritt:



und dann erst Antimonsesquisulfid ausgeschieden wird:



Wenn die Lösungen der Antimonsalze, z. B. eine Lösung von weinsaurem Antimonykalium, $2 C_4 H_4 O_6 K (Sb O) + H_2 O$, keine oder nur wenig freie Säure enthalten, so wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sofort orangefarbenes Antimonsulfid gefällt, vielmehr nimmt die Lösung zunächst nur eine orange, häufig etwas trübe Färbung an, und erst auf Zusatz einer etwas grösseren Menge verdünnter Salzsäure scheidet sich, dann aber in der Regel augenblicklich, das orangefarbene Antimonsulfid in derben Flocken aus. (Anscheinend bildet sich hierbei eine in Wasser lösliche Form des Antimonsulfides.) Es ist daher der Zusatz einer nicht zu grossen Menge verdünnter Salzsäure zur Lösung erforderlich.

Wenn das Antimon als Antimonige Säure in Lösung war, durch Schwefelwasserstoff also nur Antimonsesquisulfid, $Sb_2 S_3$, gefällt sein kann, so kann dieser Niederschlag auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt (durch Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol gereinigt, s. S. 99 f.) und bis zum gleichbleibenden Gewichte bei 100° getrocknet werden. Die Gewichtszunahme des Filters ergibt dann die Menge des erhaltenen Antimonsesquisulfides.

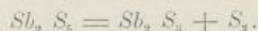
Wenn aber grössere Mengen von Schwefel dem Antimonsesquisulfid beigemischt sind, weil das Antimonsulfid vielleicht zu seiner

Die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff.

Die Wägung des Antimonsulfides auf einem bei 100° getrockneten Filter.

Das Erhitzen des Antimonsulfides im Kohlensäurestrom und Wägen im Porzellanschiffchen.

Trennung von den Metallen der Kupfergruppe in schwefelhaltigen Schwefelalkalien gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt worden war, oder wenn das Antimon als Antimonsäure sich in der Lösung befand, durch Schwefelwasserstoff also ein Gemisch von Antimonpentasulfid, Antimonsesquisulfid und Schwefel ausgefällt wurde, so genügt das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff nicht, um den beigemengten Schwefel vollständig zu entfernen. In diesem Falle muss man vielmehr durch Erhitzen des wie sonst mit Schwefelkohlenstoff zunächst ausgewaschenen Niederschlages in einer Kohlensäureatmosphäre den mechanisch beigemengten Schwefel vertreiben, bezw. das etwa noch vorhandene Antimonpentasulfid in Antimonsesquisulfid überführen:



(Es wird auch wohl empfohlen, den gesammten Antimonsulfidniederschlag in solchem Falle auf einem vorher gewogenen Filter bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte zu trocknen, und dann einen abgewogenen Theil dieses Niederschlages in einem Kohlensäurestrom bis zum gleichbleibenden Gewichte zu erhitzen, um aus der Gewichtsabnahme dieses gewogenen Theiles des Niederschlages einen Schluss auf die Gesamtmenge des dem ganzen Niederschlage beigemengten Schwefels machen zu können. Dieses Verfahren stösst indessen insofern auf Bedenken, als man nicht wissen kann, ob der gesammte Niederschlag auch wirklich völlig einheitlich zusammengesetzt war, also die Zusammensetzung eines Theiles auch wirklich derjenigen des gesammten Niederschlages entspricht. Aus diesem Grunde ist es zweckmässiger, wenn die Menge des erhaltenen Niederschlages dies irgend nur erlaubt, den ganzen Niederschlag folgendermaassen weiter zu behandeln.)

Das getrocknete Antimonsulfid wird vom Filter herunter in ein nicht zu kleines, vorher gewogenes Porzellanschiffchen hineingebracht, das Schiffchen in ein etwa 45 cm langes und 3—4 cm breites böhmisches Glasrohr hineingeschoben, und dieses Rohr mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden.

Sodann vertreibt man durch Hineinleiten von trockener Kohlensäure die Luft aus der Röhre (beim Erhitzen an der Luft würde eine Oxydation des Antimonsulfides eintreten), und erwärmt nach etwa halbständigem Hindurchleiten der Kohlensäure das Schiffchen, indem man mit kleiner Flamme vorsichtig unter dem Schiffchen hin und her fährt (ein zu starkes Erhitzen ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst

auch das Antimonsulfid sich verflüchtigen, bezw. zersetzen könnte). Das vorher orangefarbene Antimonsulfid nimmt hierbei ein schwarzes metallisch glänzendes Aeussere an. Sobald kein Schwefel mehr zu entweichen scheint und der Inhalt des Schiffchens ganz dunkel geworden ist, lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und wägt das Schiffchen. Inzwischen reinigt man zweckmässig die Röhre von dem noch in ihr befindlichen Schwefel durch starkes Ausglühen, oder auch durch Ausspülen mit Schwefelammonium und Wasser, und trocknet sie wiederum. Das Schiffchen wird sodann wieder in die Röhre hineingebracht, von Neuem in der Kohlensäureatmosphäre erhitzt, und dies bis zum gleichbleibenden Gewichte fortgesetzt.

Da es hierbei nicht möglich ist, das Antimonsulfid vollständig vom Filter herunter in das Schiffchen hineinzubringen, bei einem Verbrennen des Filters aber Antimon sich verflüchtigen könnte, so verfährt man, um auch diesen auf dem Filter verbliebenen Rest des Antimons zu wägen, folgendermaassen:

Das Filter mit den letzten Resten des Antimonsulfides wird mit einer heissen verdünnten Schwefelammoniumlösung übergossen, und die ablaufende Flüssigkeit, in welcher sich nun das Antimon als sulfantimonsaures Ammonium gelöst befindet, in einem vorher gewogenen geräumigen Porzellantiegel aufgefangen. Nachdem das Filter vollständig ausgewaschen ist, wird der Inhalt des Tiegels auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Salpetersäure durchfeuchtet. Nachdem die Säure darauf durch vorsichtiges Erhitzen wieder vertrieben ist, wird der Rückstand noch schwach an der Luft geglüht, und das so entstandene weisse Antimontetroxyd, $Sb_2 O_4$, schliesslich gewogen.

2. Die Ueberführung des Antimons in saures pyroantimonsaures Natrium.

Zum Zwecke der Trennung vom Arsen und Zinn wird das Antimon häufig durch Schmelzen der Antimonsäure mit Aetznatron in saures pyroantimonsaures Natrium, $H_4 Na_2 Sb_2 O_7 \cdot 6 H_2 O$, übergeführt. Dieser Reaction muss, wenn nicht schon die Antimonsäure oder ein antimonsaures Salz vorliegt, eine Bildung dieser Säure vorangehen. Diese Umwandlung kann durch Behandeln irgend einer Antimonverbindung mit Königswasser, oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, oder endlich durch Schmelzen derselben, z. B. des Antimonsulfides, mit Soda und Salpeter geschehen.

Die Ueberführung
der Antimon-
verbindungen in
Natrium-
pyroantimoniat.

Nachdem diese Oxydation beendet und alle etwa vorhandene freie Salpetersäure oder Salzsäure vertrieben ist, wird die Antimon- säure (oder das dieselbe enthaltende Gemisch) in einem Silbertiegel mit reinem Aetznatron zusammengeschmolzen.

Nachdem die Schmelze einige Zeit im Fluss erhalten, unter- bricht man das Erhitzen, und laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser aus. Das entstandene saure pyroantimonsaure Natrium bleibt ungelöst zurück, während alle andern Verbindungen, z. B. Arsensäure und Zinnsäure, in Lösung gehen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen, und aus dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Salzsäure Arsen und Zinn durch Schwefelwasserstoff als Sulfide wieder aus- gefällt. (Die Trennung beider siehe unten.)

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag von saurem, pyro- antimonsaurem Natrium wird sodann vom Filter wieder herunter- gespritzt, in Salzsäure gelöst, und durch Schwefelwasserstoff- gas das Antimon als Antimonsulfid wieder ausgefällt. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages wurde bereits oben besprochen.

3. Arsen. $As = 75.00$.

Anflösung der
arsenigen Säure.

Beispiele: Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 . Die Auflösung muss durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Kalilauge geschehen. Die erhaltene alkalische Lösung lässt man erkalten, und säuert dann mit verdünnter Chlor- wasserstoffsäure an.

Arsensaures Natrium, $AsO_4Na_2H \cdot 12H_2O$. Das Salz ist in Wasser löslich.

Analyse
des Speiscobalts.

Speiscobalt, $CoAs_2$. Der Speiscobalt enthält ausserdem Wismuth, Kupfer, Nickel, Eisen und Schwefel. Die Aufschliessung geschieht wie beim Bournonit, s. S. 129.

Das Arsen wird:

Die Bestimmungs-
weisen des Arsens.

1. entweder als Arsensulfid, As_2S_3 , gefällt und als solches gewogen, oder

2. als Magnesiumammoniumarseniat, $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, gefällt und als Magnesiumpyroarseniat, $Mg_2As_2O_7$, bestimmt.

Der letzteren Abscheidung kann eine Fällung als Arsensulfid voraufgehen. Ausserdem wird das Arsen, wenn es von andern Metallen getrennt werden soll, häufig zuvor

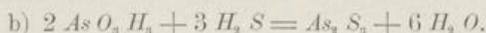
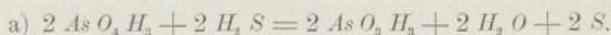
3. in das mit Wasserdämpfen flüchtige Arsenrichlorid, $AsCl_3$, übergeführt.

1. Die Fällung und Bestimmung des Arsens als Arsensulfid.

Das Arsen wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas sowohl in die schwach angesäuerten Lösungen der arsensauren Salze wie auch der arsenigsauren Salze und des Arsenrichlorides als gelbes Arsenssesquisulfid, $As_2 S_3$, gefällt.

Die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff.

Wenn ein arsensaures Salz sich in der Lösung befindet, so ist ein längeres Einleiten des Schwefelwasserstoffgases erforderlich, weil die Arsensäure zunächst zu arseniger Säure reducirt werden muss, bevor das Arsenssesquisulfid ausgefällt werden kann:



In heisser Lösung findet diese Reduction der Arsensäure und die Abscheidung des Arsenssesquisulfides schneller statt als in der Kälte.

Man leitet daher in die mit Salzsäure angesäuerte und auf etwa 70° erwärmte Lösung der arsensauren oder arsenigsauren Salze längere Zeit bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoffgas ein. Ein stärkeres Erhitzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsenigsauren Salze ist zu vermeiden, da, wie schon erwähnt, Arsenrichlorid mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Den erhaltenen Niederschlag lässt man absitzen, filtrirt ihn durch ein vorher gewogenes Filter, wäscht zunächst mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, dann mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol aus, und trocknet das Filter bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte.

Das Filtrat von dem Arsensulfide wird nochmals mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und ein etwa noch entstehender Niederschlag gleichfalls auf dem Filter gesammelt und wie oben weiter behandelt.

Wenn das Arsensulfid nicht als solches gewogen, sondern als pyroarsensaures Magnesium bestimmt werden soll, so wird der abfiltrirte und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene Niederschlag wieder vom durchstossenen Filter herunter in eine Porzellanschale gespritzt, in dieser mit concentrirter Salzsäure übergossen, und durch Eintragen kleiner Mengen von chlorsaurem Kalium und Erwärmen auf dem Wasserbade die Oxydation des Arsensulfides zu Arsensäure herbeigeführt.

Sobald der Niederschlag völlig in Lösung gegangen ist, wird die überschüssige freie Säure auf dem Wasserbade verdampft, der

Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Magnesia-
mischung die Arsensäure als Magnesiumammoniumarseniat ausgefällt
(siehe unten).

2. Die Fällung des Arsens als Magnesiumammonium-
arseniat und Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat.

Die Fällung der
Arsensäure
durch Magnesia-
mischung.

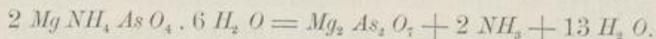
Wenn das Arsen sich bereits als arsensaures Salz in der Lösung
befindet, so kann die Fällung der Arsensäure als Magnesiumammonium-
arseniat, $Mg NH_4 As O_4 + 6 H_2 O$, ohne Weiteres vorgenommen werden.

Wenn aber ein arsenigsaures Salz oder z. B., wie dies vorhin
schon angeführt wurde, Arsensesquisulfid vorliegt, so muss eine Oxy-
dation dieser Verbindungen zu Arsensäure der Ausfällung der letzteren
Verbindung vorangehen.

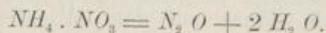
Diese Oxydation wird durch Salzsäure und Salpetersäure, oder
durch Salzsäure und chlorsaures Kalium, wie dies schon bei dem
Arsensesquisulfide erwähnt wurde, bewirkt.

Sobald die überschüssige Säure verdampft und der Rückstand,
der nun die Arsensäure enthält, in Wasser wieder aufgelöst worden ist,
wird die Lösung, ohne zu erwärmen, mit überschüssigem Ammoniak,
Magnesiumchlorid (oder Magnesiumsulfat) und Chlor-
ammonium (zur Verhinderung der Abscheidung von Magnesium-
hydroxyd) versetzt.

Es scheidet sich dann langsam das Magnesiumammonium-
arseniat in farblosen kleinen Nadeln aus der Lösung aus. Nach
längerem (etwa zwölfstündigem) Stehen wird der Niederschlag ab-
filtrirt, mit kaltem, ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und ge-
trocknet. Das Filtrat lässt man noch einige Zeit stehen, und bringt
einen etwa noch sich ausscheidenden Niederschlag gleichfalls auf das
Filter. Nachdem das Filter und der Niederschlag getrocknet worden,
wird der Niederschlag in einen vorher gewogenen Tiegel hineingebracht,
das Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammonium durch-
tränkt, wieder getrocknet, in der Platinspirale verbrannt und durch
anfangs schwaches, allmähig stärkeres Erhitzen das Magnesium-
ammoniumarseniat in Magnesiumpyroarseniat übergeführt:



(Das Durchtränken des Filters mit salpetersaurem Ammonium
hat den Zweck, ein leichteres Verbrennen des Filters herbeizuführen.
Dieses Salz kann beim Erhitzen in folgender Weise zerfallen:



Das entstandene Stickoxydul gibt leicht Sauerstoff ab und bildet freien Stickstoff. Durch das Freiwerden des Sauerstoffs wird aber ein schnelleres Verbrennen des Filters bewirkt und ausserdem verhindert, dass der Kohlenstoff des Filters reducirend auf die Arsensäure einwirkt, wobei metallisches Arsen gebildet und verflüchtigt werden könnte:



3. Die Ueberführung des Arsens in Arsenrichlorid.

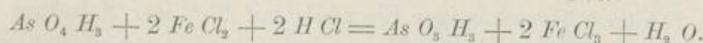
Zum Zwecke der Trennung von andern Metallen aller übrigen Gruppen kann das Arsen auch in Arsenrichlorid, $As Cl_3$, übergeführt werden, das mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden kann.

Die Bestimmung des Arsens als Arsenrichlorid.

Diese von Schneider*) und Fyfe**) zuerst vorgeschlagene, später von E. Fischer***) ausgearbeitete und von F. Hufschmidt†) etwas abgeänderte Bestimmungsweise des Arsens zeichnet sich durch die Einfachheit der Ausführung und durch die Zuverlässigkeit der hierbei gefundenen Ergebnisse aus.

Diese Methode beruht darauf, dass, wie schon erwähnt, das Arsen in das leicht flüchtige Arsenrichlorid, $As Cl_3$, umgewandelt wird. Wenn das Arsen als arsenigsaures Salz oder als freie arsenige Säure vorliegt, so geht die Bildung des Arsenrichlorides einfach schon bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf diese Verbindungen vor sich. Wenn aber ein arsensaures Salz oder freie Arsensäure vorhanden ist, so muss diese Säure zuvor zu arseniger Säure reducirt werden. Diese Reduction wird dadurch bewirkt, dass man zu der Lösung der Arsensäure ein Eisenoxydulsalz, reines Eisenchlorür, oder Eisenoxydulsulfat, bezw. Eisenoxydulammoniumsulfat (Classen und Ludwig††), hinzusetzt:

Die Ueberführung der Arsenverbindungen in Arsenrichlorid.



Die so entstehende arsenige Säure wird bei weiterer Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure in Arsenrichlorid übergeführt.

Es ist bemerkenswerth, dass unter diesen Bedingungen nur das Arsenrichlorid, aber keines der andern etwa in der Lösung vorhandenen Metallchloride, z. B. Antimonchlorid, oder Quecksilberchlorid u. s. w., mit verflüchtigt wird.

*) Jahresber. f. Chemie 1851, 630.

**) ibid. S. 632.

***) Ann. 208, 182.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884), 17, 2245.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1885), 18, 1110.

Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht folgendermaassen:

Die Bereitung der arsenhaltigen Lösung.

Die Ausführung
der Bestimmung.

Wenn ein arsenigsaures oder ein arsensaures Salz vorliegt, so kann dieses einfach durch Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Ist das in Wasser nur wenig lösliche Arsenigsäureanhydrid, $As_2 O_3$, zu analysiren, so erwärmt man dieses mit Natriumcarbonatlösung oder mit verdünnter Natronlauge, bis Lösung eingetreten ist. Wenn aber Arsensulfid oder eine Legirung des Arsens mit irgend welchen andern Metallen vorliegt, so oxydirt man diese Körper durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat in einer Porzellanschale, verdampft das überschüssige Chlor vollständig und verwendet die so erhaltene Lösung zu der folgenden Bestimmung. Salpetersäure darf in der Lösung jedenfalls nicht vorhanden sein, da diese sofort oxydirend auf das Eisenoxydulsalz einwirken würde; und wenn sich anfangs das Hineinbringen von Salpetersäure in die Lösung nicht vermeiden lässt, so muss diese Säure vor der weiteren Verarbeitung durch Abdampfen mit Schwefelsäure wieder entfernt werden.

Die so bereitete arsenhaltige Lösung wird in einen sogenannten Fractionirkolben von etwa 500—600 cc. Inhalt hineingespült, und sodann mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes vermischt.

Die Bereitung der Eisenoxydulsalzlösung.

Zur Reduction der etwa in der zu analysirenden Lösung enthaltenen Arsensäure kann eine frisch bereitete Lösung von Eisenchlorür verwendet werden. Diese Lösung stellt man sich dar durch Erhitzen überschüssiger Eisenfeile mit 25%iger Salzsäure und Abfiltriren des nicht gelösten Eisens. Dabei wird vorausgesetzt, wenn das Arsen von andern Metallen der Arsen- oder Kupfergruppe zu trennen ist, dass das Eisen nicht etwa durch irgend welche Metalle dieser Gruppen verunreinigt ist.

Steht kein völlig reines Eisenpulver zur Verfügung, so kann auch eine frisch bereitete gesättigte Lösung von Eisenvitriol, oder besser von dem leicht rein zu erhaltenden Eisenoxydulammoniumsulfat, $Fe SO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2 O$, verwendet werden. Damit die Reduction der etwa vorhandenen Arsensäure sicher vollständig vor sich gehe, so muss ein Ueberschuss von dem Eisenoxydulsalze genommen werden, und zwar bei Verarbeitung von Mengen Arsensäure

von circa 0.5 g. etwa 20–25 cc. Eisenchlorürlösung, oder eine gesättigte Lösung von etwa 25 g. des Eisenoxydulsulfates, beziehungsweise des Eisenoxydulammoniumsulfates.

Die Destillation des Arsentrichlorides.

Nachdem die arsenhaltige Lösung in den Fractionirkolben hineingebracht und die Eisenoxydulsalzlösung hinzugefügt worden ist, füllt man die Lösung mit destillirtem Wasser bis auf etwa 200 cc. auf, stellt den Kolben unter einem Winkel von etwa 45° geneigt auf ein Drahtnetz und verbindet ihn in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise mit einer zweifach tubulirten kugelförmigen Vorlage von etwa 1 Liter Inhalt mittelst eines tadellos schliessenden Stopfens. Die kugelförmige

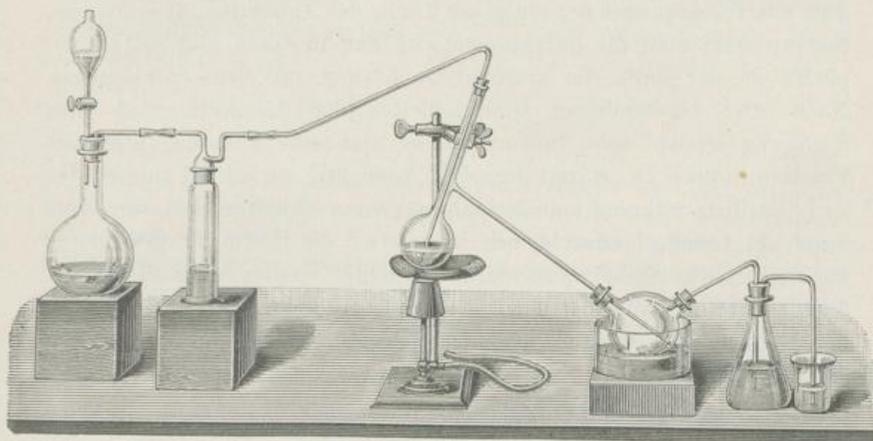


Fig. 4.

Vorlage befindet sich in einem Kühlgefässe und steht mit einem sogenannten Erlenmeyer'schen Kolben in Verbindung, welcher mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. An diesen Kolben kann sich endlich noch mittelst einer Glasröhre ein offenes Becherglas anschliessen. Die kugelförmige Vorlage sowie der Erlenmeyer'sche Kolben wird zur Hälfte etwa mit destillirtem Wasser angefüllt, während in das Becherglas Natronlauge zur Absorption der überschüssigen Salzsäure hineingebracht wird.

Die obere Oeffnung des Fractionirkolbens wird darauf mit einem einfach durchbohrten Stopfen versehen, und durch diese Bohrung ein langes Glasrohr hindurchgeführt, dass in der arsenhaltigen Lösung mündet.

Mittelst dieses Glasrohres wird ein durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Salzsäurestrom in die arsenhaltige Lösung hineingeleitet. Die Salzsäure wird am bequemsten in der Weise entwickelt, dass man in einen starkwandigen Kolben reine concentrirte Chlorwasserstoffsäure hineinbringt, den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschliesst, und durch die eine Bohrung einen Tropftrichter, durch die andere Bohrung aber ein rechtwinkelig gebogenes Rohr hindurchführt. Das letztere steht mit der Waschflasche in Verbindung. In den Tropftrichter aber bringt man concentrirte Schwefelsäure und lässt diese anfangs etwas schneller, später in langsamerem Tempo in die Salzsäure einfließen.

Vor Beginn des Versuches überzeuge man sich nochmals davon, dass alle Verbindungen der einzelnen Theile des Apparates gut schliessen. Sodann setzt man die Salzsäureentwicklung in Gang und sättigt zunächst in der Kälte die arsenhaltige Lösung mit dem Salzsäuregas. Nach etwa einstündigem Hindurchleiten der Salzsäure wird diese Sättigung erreicht sein. Sodann zündet man eine Flamme unter dem Fractionirkolben an, wärmt denselben vorsichtig an, erhitzt zum Sieden und destillirt, während man fortdauernd einen lebhaften Salzsäurestrom durch die Lösung hindurchgehen lässt, etwa die Hälfte der gesammten Flüssigkeit ab. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die kugelförmige Vorlage während der Destillation gut gekühlt wird, am besten durch fließendes Wasser, und dass ferner der Salzsäurestrom nicht etwa plötzlich aussetzt.

Sobald etwa die Hälfte der Lösung aus dem Fractionirkolben abdestillirt ist, lüftet man vorsichtig den auf der oberen Oeffnung des Fractionirkolbens befindlichen Stopfen, entfernt dann erst die Flamme, löst die Verbindungen der Vorlagen unter einander, von der letzten Vorlage an beginnend; löst zuletzt auch die Verbindung des Fractionirkolbens mit der kugelförmigen Vorlage und stellt dann erst den Salzsäurestrom ab.

Sodann werden die einzelnen Theile des Apparates auseinandergenommen. In dem Fractionirkolben sind alle andern Metalle mit Ausnahme des Arsens verblieben, und können die Metalle der Arsen- und Kupfergruppe aus dieser Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas von dem ebenfalls in der Lösung befindlichen Eisen getrennt werden.

Das Arsen findet sich vollständig in der Vorlage, und zwar bei guter Kühlung nur in der ersten kugelförmigen Vorlage. Um ganz

sicher zu gehen, wird aber auch der Inhalt der zweiten Vorlage noch mit auf Arsen verarbeitet.

Die weitere Bestimmung des Arsens in dieser Lösung kann auf verschiedene Weise geschehen.

Die Bestimmung
des Arsens in der
Lösung.

Entweder leitet man in die Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, und fällt das Arsen dadurch als gelbes Arsensesquisulfid, As_2S_3 , aus, das auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt und in der auf Seite 135 angegebenen Weise weiter behandelt werden kann.

Oder man neutralisirt die stark salzsaure Lösung, nachdem man sie zuvor in ein geräumiges Becherglas überführt und dieses mit einem Deckglase bedeckt hat, durch vorsichtigen Zusatz von reinem Kalium- oder Natriumcarbonat, und bestimmt darauf das jetzt in der Lösung befindliche arsenigsaure Salz auf volumetrischem Wege nach Abschnitt II, B.

4. Gold. $Au = 197.2$.

Beispiel:

Deutsche Goldmünze. Legirung von 90 Theilen Gold und 10 Theilen Kupfer. Die möglichst zerkleinerte Legirung wird in einer bedeckten Porzellanschale durch Erwärmen mit Königswasser in Lösung gebracht, die überschüssige Säure und das freie Chlor durch Erwärmen auf dem Wasserbade völlig vertrieben, und aus der durch Aufnehmen mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure gewonnenen Lösung zunächst das Gold durch Erwärmen mit einer Eisenvitriollösung in der unten angegebenen Weise ausgefällt. Nachdem das Gold abfiltrirt und anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen worden ist, wird es getrocknet, und, wie unten angegeben, weiter behandelt. Aus dem Filtrate aber kann das Kupfer entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch Rhodankalium und schweflige Säure ausgefällt, vom Eisen getrennt und nach Seite 109 ff weiter bestimmt werden.

Analyse
der Goldmünzen.

Das Gold wird stets als metallisches Gold gewogen.

Die Bestimmungs-
weisen
des Goldes.

Die Abscheidung als metallisches Gold kann auf trockenem Wege geschehen:

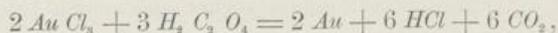
1. durch Erhitzen der betreffenden Goldverbindungen im gewogenen Tiegel bis zum gleichbleibenden Gewichte. Dabei wird vorausgesetzt, dass dem Goldsalze keine andern Metalle oder nichtflüchtigen Verbindungen mehr beigemischt sind. Insonderheit findet diese Bestimmungsweise auch Anwendung bei der quantitativen Bestimmung der Goldchloriddoppelsalze der organischen Basen.

Wenn den Golddoppelsalzen andere Metallsalze oder nichtflüchtige Verbindungen beigemischt sind, so kann

2. der Ueberführung in metallisches Gold durch Glühen eine Ausfällung als Goldsulfid, $Au_2 S_3$, durch Schwefelwasserstoff voraufgehen;

3. ferner lässt sich das Gold auch auf nassem Wege in metallischem Zustande aus seinen Lösungen ausfällen, und zwar:

a) durch Erwärmen seiner Lösungen mit Oxalsäure:



b) durch Erhitzen mit einer Ferrosulfatlösung:



1. Die Bestimmung des Goldes durch Glühen der festen Goldverbindungen an der Luft.

Die Ueberführung der Goldverbindungen in metallisches Gold durch Glühen.

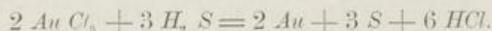
In einfachster Weise lässt sich der Goldgehalt derjenigen Verbindungen ermitteln, welche keine andern Metalle oder überhaupt keine andern nicht flüchtigen Bestandtheile enthalten, indem eine abgewogene Menge dieser Verbindungen in einem Porzellantiegel mit anfangs kleiner, allmählig verstärkter Flamme bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt wird.

Diese Bestimmungsweise findet insonderheit auch, wie schon erwähnt, zur Analyse der Goldchloriddoppelsalze der kohlenstoffhaltigen Basen Anwendung.

2. Die Abscheidung des Goldes als Goldsulfid und Wägung als metallisches Gold.

Die Fällung des Goldes durch Schwefelwasserstoff.

Wenn neben dem Golde noch andere Metalle oder andere nicht flüchtige Verbindungen vorhanden sind, so ist eine Bestimmung des Goldgehaltes durch einfaches Glühen einer abgewogenen Menge der zu analysirenden Verbindung nicht möglich. In diesem Falle kann, wenn die sogleich zu besprechenden Bestimmungsweisen nicht anwendbar sind, das Gold zunächst durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Goldsulfid ausgefällt werden. Bei dieser Fällung ist zu berücksichtigen, dass die Lösung keinen zu grossen Ueberschuss von freier Säure enthalten darf. Ferner muss die Fällung in der Kälte vorgenommen werden, da in heisser Lösung der Schwefelwasserstoff, statt Goldsulfid auszuscheiden, eine Reduction des Goldchlorides zu metallischem Golde bewirken kann:



Das in der angegebenen Weise ausgefällte Goldsulfid wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, und nach dem Verbrennen des Filters im gewogenen Tiegel durch Glühen in metallisches Gold übergeführt.

3. Die Abscheidung des metallischen Goldes auf nassem Wege.

a) Die Abscheidung des Goldes durch Oxalsäure.

Wenn zu einer von überschüssiger Säure möglichst befreiten Lösung von Goldchlorid eine wässrige Lösung von Oxalsäure und etwas Schwefelsäure hinzugefügt und dieses Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird, so scheidet sich das Gold in metallischem Zustande aus der Lösung aus. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit einer neuen Menge von Oxalsäure erwärmt. Wenn keine weitere Fällung mehr eintritt, so wird das auf dem Filter gesammelte Gold nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet, das Filter im Tiegel verbrannt und das Gold nach kurzem Glühen gewogen.

Die Reduction durch Oxalsäure.

b) Die Abscheidung des Goldes durch Eisenvitriollösung.

Statt durch Erwärmen mit einer Oxalsäurelösung kann endlich das Gold auch durch Erwärmen mit einer Lösung von Ferrosulfat zu Metall reducirt werden. Die Lösung des Goldsalzes darf dabei keine freie Salpetersäure enthalten, da diese sonst sofort oxydirend auf das Ferrosulfat einwirken würde. Nachdem daher die etwa vorhandene freie Salpetersäure (und ebenso auch das etwa vorhandene freie Chlor) durch Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben worden ist, fügt man zu der Goldlösung eine Lösung von reinem Ferrosulfat, sowie etwas verdünnte Schwefelsäure und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene metallische Gold wird sodann abfiltrirt, anfangs mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, dann mit heissem Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters im gewogenen Tiegel geglüht und gewogen.

Die Reduction durch Eisenvitriol.

5. Platin. $Pt = 194.8$.

Beispiel: Platinchlorid, $Pt Cl_4 + 5 H_2 O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Metallisches Platin wird durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure als Platinchlorid, $Pt Cl_4$, in Lösung gebracht.

Die Bestimmungs-
weisen
des Platins.

Das Platin wird stets als metallisches Platin bestimmt.
Die Abscheidung des metallischen Platins kann auf trockenem Wege

1. durch Glühen der Platinverbindungen an der Luft bewirkt werden, sofern dem Platin keine andern Metalle oder überhaupt keine andern nicht flüchtigen Verbindungen beigemischt sind. Eine Ausnahme machen in dieser Hinsicht nur die Platinchloriddoppelsalze der Alkalimetalle, z. B. das Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, welche Salze ebenfalls in dieser Weise analysirt werden können (s. unten).

Ferner findet diese Bestimmungsweise insonderheit auch Anwendung bei der Analyse der Platinchloriddoppelsalze kohlenstoffhaltiger Basen.

Wenn dem Platin andere Metalle oder andere nicht flüchtige Verbindungen beigemischt sind, so kann dieser Ueberführung in metallisches Platin

2. eine Fällung als Platinsulfid, $Pt S_2$, oder

3. eine Abscheidung als Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2 Pt Cl_6$, oder

4. als Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, voraufgehen.

1. Die Bestimmung des Platins durch Ueberführung in metallisches Platin beim Glühen seiner Verbindungen an der Luft.

Die Ueberführung
der Platinverbindungen in metallisches Platin durch Glühen.

Wenn dem Platin überhaupt keine sonstigen Metalle, oder doch keine andern Metalle als die Alkalimetalle, oder überhaupt keine nicht flüchtigen Verbindungen beigemischt sind, so kann die Bestimmung des Platins in der Weise vorgenommen werden, dass eine abgewogene Menge der Platinverbindung in einem gewogenen Porzellantiegel bis zum gleichbleibenden Gewichte an der Luft geglüht wird. Insonderheit findet, wie schon erwähnt, diese Bestimmungsweise bei der Analyse der Platinchloriddoppelsalze der kohlenstoffhaltigen Basen, ebenso auch zur Analyse des Platinsalmiak Anwendung, und ist bei der Analyse der kohlenstoffhaltigen Doppelsalze nur darauf zu achten, dass der Kohlenstoff völlig verbrannt wird.

In gleicher Weise können endlich auch die Platinchloriddoppelsalze der Alkalichloride, z. B. das Kaliumplatinchlorid, analysirt werden. Nur muss das beim Glühen dieser Salze erhaltene metallische Platin vor der Wägung durch Auswaschen mit Wasser von den nebenher entstandenen Alkalichloriden befreit werden (s. unten).

2. Die Fällung des Platins als Platinsulfid und Wägung als metallisches Platin.

Wenn das Platin von andern Metallen zu trennen ist, so kann es zunächst durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als schwarzbraunes Platinsulfid, $Pt S_2$, ausgefällt werden. Bei dieser Fällung ist darauf zu achten, dass die Lösung nicht zu viel freie Säure mehr enthalten darf. Ferner wird die Fällung zweckmässig aus heisser Lösung vorgenommen. Das ausgeschiedene Platinsulfid wird abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Wenn Platin allein auf diese Weise ausgefällt war, so wird der Niederschlag getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters durch Glühen im gewogenen Porzellantiegel bis zum gleichbleibenden Gewichte in metallisches Platin übergeführt.

Die Fällung des Platins durch Schwefelwasserstoff.

3. Die Fällung des Platins als Ammoniumplatinchlorid und Wägung als metallisches Platin.

In gleicher Weise wie die Ammoniumsalze durch Fällung mittelst Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden werden können (s. S. 31), kann umgekehrt auch das Platinchlorid durch Ammoniumchlorid in Form der gleichen Doppelverbindung ausgefällt werden, vorausgesetzt, dass keine andern durch Ammoniumchlorid, Ammoniak oder Alkohol fällbaren Metalle mehr in der Lösung vorhanden sind. Man verfährt dann folgendermaassen:

Die Fällung durch Ammoniumchlorid.

Die Lösung des Platinchlorides, welche nicht zu verdünnt sein darf, wird mit Ammoniak zur Neutralisation der etwa vorhandenen freien Säure und dann mit Ammoniumchlorid und Alkohol versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, dann aber nicht wie bei der Bestimmung der Ammoniumsalze mit absolutem Alkohol, sondern mit etwa 80%igem Alkohol ausgewaschen, um das überschüssig zugesetzte Ammoniumchlorid nach Möglichkeit zu entfernen. Der getrocknete Niederschlag wird nach dem Verbrennen des Filters in einem gewogenen Porzellantiegel durch vorsichtiges Glühen am besten in einem Wasserstoffstrom zersetzt, und so in metallisches Platin übergeführt, das gewogen wird:



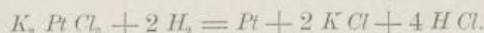
4. Die Fällung des Platins als Kaliumplatinchlorid und Wägung als metallisches Platin.

Die Fällung durch Kaliumchlorid.

Weniger bequem, aber etwas genauer lässt sich das Platin auch quantitativ durch Abscheidung als Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$, und Ueberführung in metallisches Platin bestimmen.

Zu diesem Zwecke fügt man zu der das Platin enthaltenden, von überschüssiger Säure möglichst befreiten Lösung eine Lösung von Kaliumchlorid in nicht zu grossem Ueberschuss, sowie Alkohol in nicht zu geringer Menge. Nach mehrstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, mit etwa 80%igem Alkohol (also nicht mit absolutem Alkohol, wie bei der umgekehrten Bestimmung des Kaliums) ausgewaschen und getrocknet.

Nach dem Verbrennen des Filters in einem vorher gewogenen Porzellantiegel wird der erhaltene Niederschlag am besten in einem Wasserstoffstrom durch Glühen völlig zersetzt, und nach dem Erkalten das entstandene Kaliumchlorid durch Auslaugen des in ein Becherglas hineingespülten Rückstandes mit heissem Wasser entfernt:



Das metallische Platin wird auf dem Filter bis zum völligen Verschwinden des Kaliumchlorides in dem Filtrate (Prüfung mittelst Silbernitrat) mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filter wiederum getrocknet, im gewogenen Tiegel verbrannt, und das so erhaltene reine metallische Platin schliesslich gewogen.

C. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von allen andern Gruppen und von einander.

1. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von allen andern Gruppen.

Die Trennung der Arsengruppe von den andern Gruppen.

Von den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Erdmetallen, sowie den Metallen der Eisengruppe können die Metalle der Arsengruppe, ebenso wie die Metalle der Kupfergruppe (vgl. S. 114) durch Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung getrennt werden. Bezüglich der näheren Bedingungen der Fällung s. S. 114 und 115.

Die Trennung von der Kupfergruppe.

Wenn mit den Metallen der Arsengruppe gleichzeitig auch Metalle der Kupfergruppe durch den Schwefelwasserstoff als Sulfide ausgefällt sind, so müssen zunächst die Sulfide beider Gruppen von einander getrennt werden. Diese Trennung gründet sich

auf die S. 123 bereits erwähnte Löslichkeit der Sulfide der Arsen-Gruppe in Schwefelalkalien.

Zum Zwecke dieser Trennung werden die Sulfide beider Gruppen entweder mit Ammoniumsulfid oder mit Kaliumsulfid erwärmt. Wenn mit den andern Metallen der Arsen- und Kupfergruppe zusammen auch Kupfer ausgefällt ist, so muss die Trennung beider Gruppen durch Schwefelkalium bewirkt werden, da Schwefelammonium kleine Mengen von Kupfersulfid auflöst. Ferner muss, wenn Zinnoxidulsalze vorliegen, dem zur Trennung verwendeten Schwefelammonium, beziehungsweise dem Schwefelkalium zum Zwecke der Bildung von Alkalipolysulfiden etwas reiner Schwefel zugesetzt werden, da das zunächst durch den Schwefelwasserstoff ausgefallte Zinnsulfür sich nur in Alkalipolysulfiden, nicht aber in Einfachschwefelalkalien auflöst (vgl. S. 128).

Endlich ist bei dieser Trennung der Arsen- und Kupfergruppe von einander darauf Rücksicht zu nehmen, dass, wenn Quecksilber zugegen ist und zur Trennung Schwefelkalium verwandt wird, mit den Sulfiden der Arsen-Gruppe zusammen auch das Quecksilbersulfid gelöst wird, während alle andern Sulfide der Kupfergruppe ungelöst zurückbleiben. In solchem Falle wird die durch Erwärmen bereitete und durch Filtration von den Sulfiden der Kupfergruppe (mit Ausnahme des Quecksilbersulfides) befreite schwefelalkalihalte Lösung der Sulfide der Arsen-Gruppe und des Schwefelquecksilbers mit überschüssigem Chlorammonium versetzt und erwärmt. Dadurch wird das Schwefelquecksilber wieder ausgefällt, während die Sulfide der Arsen-Gruppe in der Lösung verbleiben (vgl. S. 117 f.).

Das Verfahren bei Gegenwart von Quecksilber.

Nachdem auch dieser Niederschlag abfiltrirt worden ist, können schliesslich die Sulfide der Arsen-Gruppe durch Ansäuern der schwefelalkalihalte Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt und darauf weiter verarbeitet werden.

Die Löslichkeit der Sulfide der Arsen-Gruppe in den Schwefelalkalien bedingt es ferner, dass die Glieder dieser Gruppe von den Metallen der Eisen-Gruppe und von den Erdmetallen auch durch Versetzen der Lösung aller dieser Metalle mit Ammoniak und überschüssigem Schwefelammonium sowie längeres Erwärmen mit diesen Reagentien getrennt werden können. Die Metalle der Eisen-Gruppe und die Erdmetalle werden dann gefällt, während die Arsen-Gruppe in der Lösung verbleibt.

Die Trennung von der Eisen-Gruppe.

In Bezug auf die Ausführung dieser Trennung der Arsen-Gruppe von der Kupfer-Gruppe, beziehungsweise von der Eisen-Gruppe ist nur

noch zu erwähnen, dass wenn Ammoniumsulfid zu dieser Trennung verwandt wird, das Erwärmen der gemischten Sulfide mit diesem Reagens zweckmässig auf dem Wasserbade vorgenommen wird. Nach etwa einviertelstündigem Erwärmen lässt man den Niederschlag absitzen, decantirt und fügt eine neue Menge von Schwefelammonium hinzu, und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis eine Probe der klaren, von dem Niederschlage abgegossenen Lösung auf Zusatz einer verdünnten Säure nur noch weissen Schwefel, aber keine Sulfide mehr ausscheidet.

An Stelle dieser allgemein anwendbaren Trennungsweisen kann ferner auch, wenn neben Metallen anderer Gruppen nur einzelne Metalle der Arsengruppe vorliegen, eine Reihe von besonderen Trennungsweisen angewandt werden.

a) Die Trennung des Zinns von den Metallen der andern Gruppen.

Die Trennung des Zinns von den andern Gruppen durch Oxydation zu Zinnsäure.

α) Das Zinn kann von den Metallen der Eisengruppe sowie der Kupfergruppe durch Ueberführung in Metazinnsäurehydrat beim Behandeln der freien Metalle oder ihrer Sulfide mit Salpetersäure in der auf S. 126 f. näher angegebenen Weise getrennt werden. Diese Trennungsweise findet insonderheit Anwendung bei der Analyse zinnhaltiger Metalllegirungen, z. B. von Schnellloth (s. S. 125), von Rose's Metall (s. S. 104), von Wood's Metall (s. S. 104), von Bronze, von deutschen Reichskupfermünzen (s. S. 125) u. s. w.

Eine Ausnahme machen hiervon nur das Eisen und Mangan, von denen eine Trennung des Zinns in der angegebenen Weise quantitativ nicht möglich ist.

Die Trennung des Zinns durch Fällung mittelst Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat.

β) Das Zinn kann ferner von den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Erdmetallen, weiter vom Cobalt, Nickel, Mangan und Zink; vom Kupfer und Cadmium (sowie auch vom Gold, s. unten) durch Versetzen der zuvor, wenn nöthig, durch Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirten Lösung (die dann Zinntetrachlorid enthält) mit Ammoniumnitrat oder Natriumsulfat, und dadurch erfolgende Abscheidung von Metazinnsäurehydrat getrennt werden. (Das Nähere s. S. 127 und 128.)

Die Trennung des Zinns durch Erhitzen der Sulfide im Chlorstrom.

γ) Eine letzte Trennungsweise des Zinns vom Cobalt, Nickel, Blei, Silber und Kupfer gründet sich endlich darauf, dass beim Erhitzen der Sulfide dieser Metalle im trockenen Chlorstrom

nur das Zinn als Chlorid verflüchtigt wird, während die Chloride der andern Metalle hierbei als nicht flüchtig zurückbleiben. (Das Nähere siehe bei der Analyse der Sulfide.)

b) Die Trennung des Antimons von den Metallen der andern Gruppen.

Wenn auch das Antimon im Allgemeinen von den Metallen der andern Gruppen am besten durch Fällung als Antimonsulfid aus saurer Lösung, beziehungsweise durch Erwärmen dieses Sulfides mit überschüssigen Schwefelalkalien getrennt wird, so sei doch erwähnt, dass auch das Antimon ebenso wie das Zinn (siehe oben) durch Erhitzen seines Sulfides im Chlorstrom in flüchtiges Antimonchlorid übergeführt und dadurch vom Cobalt, Nickel, Blei, Silber und Kupfer getrennt werden kann, deren Chloride sich nicht verflüchtigen.

Die Trennung des Antimons durch Erhitzen seines Sulfides im Chlorstrom.

c) Die Trennung des Arsens von den Metallen der andern Gruppen.

Wenn man das Arsen nicht durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfid ausfällen, beziehungsweise das so entstehende Arsensulfid nicht durch Erwärmen mit Schwefelalkalien in Lösung bringen und auf die eine oder die andere Weise das Arsen von den Metallen der andern Gruppen trennen will, so geschieht die Trennung des Arsens von allen andern Metallen am besten in der auf Seite 137 beschriebenen Weise durch Ueberführung in Arsenrichlorid und Entfernung dieser Verbindung durch Destillation.

Die Trennung des Arsens von den andern Gruppen durch Destillation als Arsenrichlorid.

In gleicher Weise kann das Arsen ferner auch vom Cobalt, Nickel, Blei, Silber und Kupfer durch Erhitzen der Sulfide dieser Metalle im Chlorstrom getrennt werden, indem das hierbei entstehende Arsenchlorid (wie auch Antimonchlorid und Zinnchlorid) allein verflüchtigt wird. (Vgl. auch dazu die Analyse der Sulfide.)

d) Die Trennung des Goldes von den Metallen der andern Gruppen.

Beispiel: Legirung von Gold und Silber.

α) Das Gold lässt sich in seinen Legirungen von andern Metallen, z. B. vom Silber oder Blei, durch Erhitzen der fein ausgewalzten Legirung mit nicht zu concentrirter Salpetersäure bis zum Sieden trennen: Das Silber, beziehungsweise das Blei geht als Nitrat

Die Trennung des Goldes von Silber und Blei durch Behandeln mit Salpetersäure.

in Lösung, während das metallische Gold ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann die erhaltene salpetersaure Lösung des Silbers, beziehungsweise des Bleies abfiltrirt und das auf dem Filter verbliebene metallische Gold nach vollständigem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen werden. (Zur Controle kann das gewogene Gold in Königswasser gelöst werden. Etwa noch vorhandenes Silber bleibt dann als Chlorsilber zurück.) In dem Filtrate werden Silber und Blei in der auf S. 119 angegebenen Weise bestimmt, beziehungsweise von einander getrennt.

Diese Trennungsweise ist indessen nur anwendbar, wenn die Goldlegirung sehr reich an Silber, beziehungsweise an Blei ist, d. h. wenn der Procentgehalt an diesen Metallen mehr als 80% beträgt. Ist eine grössere Menge von Gold vorhanden, so wird durch dieses ein Theil des Silbers zurückgehalten. In solchem Falle kann man sich dadurch helfen, dass man eine bestimmte Menge der Legirung zunächst mit drei Theilen reinem Blei zusammenschmilzt, und die so gewonnene, nun goldärmere Legirung in der soeben beschriebenen Weise verarbeitet.

Die Trennung des Goldes vom Silber mittelst Königswasser.

β) Ein zweiter Weg zur Trennung des Goldes vom Silber in goldreicheren Legirungen besteht darin, dass man die fein vertheilte Legirung mit Königswasser in der Kälte behandelt. Das Silber wird dadurch in unlösliches Chlorsilber übergeführt, während das Goldchlorid in Lösung geht. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser kann das Chlorsilber abfiltrirt und in der auf S. 103 beschriebenen Weise weiter behandelt werden. Das Gold aber wird in der auf S. 143 angegebenen Weise aus der Lösung wieder ausgeschieden und bestimmt.

Auch diese Bestimmungsweise ist nicht allgemein anwendbar. Enthält die Legirung mehr als 15% Silber, so hält das entstandene Chlorsilber einen Theil des Goldes zurück und verhindert dessen Lösung. In solchem Falle muss die Legirung wiederum mit reinem Blei zusammengeschmolzen und nach α weiter behandelt werden.

Die Trennung des Goldes durch Reduction mittelst Oxalsäure oder Ferrosulfat.

γ) Sehr allgemein anwendbar ist ferner zur Trennung des Goldes von den Metallen der andern Gruppen die auf der Abscheidung des metallischen Goldes aus seinen Lösungen durch Erhitzen mit Oxalsäure oder mit Ferrosulfat beruhende Bestimmungsweise. Doch ist dabei Folgendes zu berücksichtigen.

Wenn das Gold in dieser Weise z. B. in einer Legirung mit Kupfer bestimmt werden soll und die Abscheidung des Goldes durch Erhitzen mit Oxalsäure bewirkt wird, so kann mit dem metalli-

schen Golde zusammen schwer lösliches Kupferoxalat ausgefällt werden. Um dieses wieder in Lösung zu bringen, muss darauf zu der Lösung neutrales Kaliumoxalat hinzugefügt und dadurch ein leicht lösliches Doppelsalz von Kupferkaliumoxalat gebildet werden, das sich durch Auswaschen völlig aus dem Golde entfernen lässt.

Oder man könnte in solchem Falle die Abscheidung des Goldes durch Erhitzen mit Ferrosulfatlösung bewirken, wodurch nur das Gold ausgefällt wird. Diese Bestimmungsweise ist in allen Fällen anwendbar, ausgenommen, wenn neben dem Golde auch noch solche Metalle vorhanden sind, die durch Schwefelsäure, beziehungsweise durch lösliche Sulfate gefällt werden, wie z. B. Barium, Blei u. s. w. In solchem Falle wird die Trennung des Goldes am besten durch Ausfällung durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, beziehungsweise durch Erwärmen der Sulfide mit Schwefelammonium oder endlich nach z) durch Erhitzen mit Salpetersäure bewirkt.

e) Die Trennung des Platins von den Metallen der andern Gruppen.

Zur Trennung des Platins von den Metallen der andern Gruppen wird, wenn man nicht das Gruppenreagens verwenden will, am besten die Ausscheidung dieses Metalles durch Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid verwendet, sofern nicht irgend welche Metalle vorhanden sind, die durch Chloride gleichfalls gefällt werden. Bei Gegenwart von Quecksilberoxydulsalzen, Silbersalzen und von Bleisalzen ist diese Bestimmungsweise also nicht anwendbar.

Die Trennung des Platins durch Ammonium- oder Kaliumchlorid.

2. Die Trennung der Metalle der Arsengruppe von einander.

a) Die Trennung der Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen von einander und von den andern Metallen der Gruppe.

z) Die Trennung der Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen von einander.

Da eine unmittelbare quantitative Trennung der Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen schlecht ausführbar ist, so verfährt man, wenn es sich um die Ermittlung der Mengen von Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen in einem Gemische handelt, folgendermaassen. In einem Theile des unter völligem Ausschlusse der Luft in Lösung gebrachten Gemisches beider Verbindungen bestimmt

Die Bestimmung der Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen neben einander.

man das Zinnoxidulsalz volumetrisch in der im Abschnitt II, B angegebenen Weise. Einen zweiten Theil des Gemisches oxydirt man darauf durch Chlor und ermittelt in dieser Lösung die Gesamtmenge des Zinns nach einer der auf S. 126 ff. angegebenen Methoden. Hat man so die Menge der Zinnoxidulsalze und die Gesamtmenge des Zinns festgestellt, so erfährt man durch einfache Rechnung, wie viel Zinn als Zinnoxidverbindung vorhanden war.

β) Die Trennung der Zinnoxidul- und Zinnoxidverbindungen von den andern Metallen der Gruppe.

Die Trennung des Zinns und Antimons von einander.

Das Zinn lässt sich vom Antimon am besten in der Weise trennen, dass man beide Metalle zunächst durch Behandeln ihrer von einander zu trennenden Verbindungen, beziehungsweise der diese Metalle enthaltenden Legirung mit Salpetersäure (oder auch mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium) in ihre höchsten Oxydationsstufen überführt und diese nach dem Verdampfen der freien Säure mit reinem Aetznatron zusammenschmilzt. Beim Auslaugen der erhaltenen Schmelze mit alkoholhaltigem Wasser bleibt saures pyroantimonsaures Natrium ungelöst zurück, während metazinnsaures Natrium in Lösung geht und abfiltrirt werden kann. (Das Nähere dieser Trennungsweise siehe beim Antimon.)

Die Trennung des Zinns vom Arsen.

Die Trennung des Zinns und Arsens von einander geschieht am besten durch Destillation des Arsens als Arsenrichlorid (s. S. 137). In dem Destillationsrückstande kann das Zinn als Zinndisulfid, $Sn S_2$, gefällt und nach S. 128 weiter verarbeitet werden.

Die Trennung des Zinns vom Gold und Platin.

Vom Gold und Platin endlich kann das Zinn durch Erhitzen der Sulfide dieser Metalle oder der freien Metalle selbst im Chlorstrom getrennt werden. Das Zinnchlorid wird dabei verflüchtigt, während die beiden andern Metalle zurückbleiben.

b) Die Trennung der antimonigen Säure und der Antimonsäure von einander und von Arsen, Gold und Platin.

α) Die Trennung der antimonigen Säure und der Antimonsäure von einander.

Die Bestimmung der antimonigen Säure und Antimonsäure neben einander.

Um in einem vorliegenden Gemische die Menge der antimonigen Säure und der Antimonsäure zu bestimmen, ermittelt man zunächst in einer unter Ausschluss der Luft bereiteten Lösung dieses Gemisches die Menge der antimonigen Säure auf volumetrischem Wege in der im Abschnitt II, B angegebenen Weise. Sodann fällt man aus einer zweiten Probe das Antimon durch Schwefelwasserstoff aus, und behandelt das so erhaltene Gemisch von Antimonsesqui-

sulfid und Antimonpentasulfid in der auf S. 132 angegebenen Weise weiter, um die gesammte Menge der Sulfide als Antimon-sesquisulfid, $Sb_2 S_3$, zu wägen. Hat man so einestheils die Menge des Antimons bestimmt, die als antimonige Säure vorhanden war, andererseits die Gesammtmenge des Antimons, so ergibt eine einfache Rechnung, wie viel Antimon als Antimonsäure vorhanden war.

β) Die Trennung der antimonigen Säure und der Antimonsäure von Arsen, Gold und Platin.

1. Um das Antimon vom Arsen zu trennen, kann man — mag das Antimon nun in seiner niedrigsten oder seiner höchsten Oxydationsstufe vorliegen — das Arsen in der auf S. 137 beschriebenen Weise als Arsenrichlorid abdestilliren, und in dem Destillationsrückstande das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid ausfällen.

Die Trennung des Arsens vom Antimon durch Destillation.

2. Ein zweiter Weg der Trennung beider Elemente von einander beruht darauf, dass, wenn beide Elemente in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen sich in Lösung befinden, nur die Arsensäure, nicht aber die Antimonsäure (bei Gegenwart von Weinsäure) durch Magnesiummischung gefällt wird.

Die Trennung des Arsens vom Antimon durch Fällung als arsensaures Ammoniummagnesium.

Man verfährt dabei so, dass, wenn beide Elemente zunächst — wie dies in der Regel der Fall sein wird — als Sulfide ausgefällt waren, diese Verbindungen durch Erwärmen mit Salzsäure und chloresaurom Kalium, bezw. mit Königswasser in Antimonsäure, bezw. in Arsensäure übergeführt werden. Nachdem die überschüssige Säure verdampft ist, wird der Rückstand durch Behandeln mit Wasser und Weinsäure in Lösung gebracht, mit Ammoniak und Chlorammonium im Ueberschuss versetzt und die Arsensäure durch Magnesiumchlorid (oder Magnesiumsulfat) als arsensaures Ammoniummagnesium, $NH_4 Mg AsO_4 \cdot 6H_2O$, ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird zweckmässig nochmals in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder niedergeschlagen und schliesslich nach S. 136 weiter behandelt.

Aus dem Filtrate von dem arsensauren Ammoniummagnesium kann das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Antimonsulfid gefällt und nach S. 132 bestimmt werden.

3. Eine dritte Trennungsmethode des Antimons vom Arsen (und Zinn) gründet sich darauf, dass saures pyroantimonsaures Natrium in Wasser und Alkohol völlig unlöslich ist, während arsensaures Natrium (und zinnsaures Natrium) leicht in Lösung gehen. Zur Ueberführung des Arsens, Antimons (und Zinns)

Die Abscheidung des Antimons als Natrium-pyroantimoniat.

in diese Verbindungen müssen daher zunächst ihre Sulfide oder die freien Elemente durch Behandeln mit Salpetersäure (oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium) zu Arsensäure, bezw. Antimonsäure (und Zinnsäure) oxydiert werden.

Zu dem Zwecke wird der von den Sulfiden der Kupfergruppe wie sonst getrennte Niederschlag der Sulfide der Arsengruppe getrocknet und darauf in einer Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure (oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat) bis zu völliger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die überschüssige Säure wird sodann völlig weggedampft, der trockene Rückstand in einen Silbertiegel gebracht und mit festem reinen Aetznatron in dem bedeckten Tiegel vorsichtig geschmolzen. Nachdem man die Schmelze einige Zeit im Fluss erhalten, lässt man erkalten, und weicht die Schmelze durch Erwärmen des Tiegels in einer geräumigen Porzellanschale mit Wasser auf dem Wasserbade vorsichtig auf. Der ganze Inhalt des Tiegels wird darauf in ein Becherglas gespült und Alkohol hinzugefügt (ungefähr ein der angewandten Menge von Wasser gleiches Volumen Alkohol). Sodann lässt man den Niederschlag absitzen, filtriert nach völliger Klärung die Lösung ab, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol aus. Auf dem Filter befindet sich saures pyroantimonsaures Natrium, $H_2 Na_2 Sb_2 O_7 \cdot 6 H_2 O$, in der Lösung arsensaures (und zinn-saures) Natrium.

Zum weiteren Nachweise des Antimons wird der Niederschlag wieder in Salzsäure und Weinsäure gelöst, und durch Schwefelwasserstoff orangefarbenes Antimonsulfid gefällt.

Das Filtrat von dem sauren pyroantimonsauren Natrium wird mit Salzsäure angesäuert, durch Schwefelwasserstoff Arsen (und Zinn) gefällt, und die Trennung dieser beiden Metalle von einander in der oben angegebenen Weise bewirkt.

4. Um das Antimon von Gold und Platin zu trennen, können wiederum die freien Elemente oder ihre Schwefelverbindungen im Chlorstrom erhitzt werden, wobei das Antimonchlorid allein verflüchtigt wird.

c) Die Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von einander und vom Gold und Platin.

α) Die Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von einander.

Da die arsenige Säure durch Magnesiamischung nicht gefällt wird, so kann man diese Säure von der Arsensäure durch

Die Trennung des Antimons vom Gold und Platin.

Die Bestimmung der arsenigen Säure und Arsensäure neben einander.

Versetzen ihrer Lösung mit Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumchlorid trennen: arsensaures Ammoniummagnesium fällt aus, kann abfiltrirt und nach S. 136 weiter behandelt werden. Die arsenige Säure aber bleibt in der Lösung, und kann in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff gefällt, und als Arsensesquisulfid, As_2S_3 , bestimmt werden (s. S. 135).

Oder man bestimmt besser in einem Theile der gemeinsamen Lösung die arsenige Säure auf volumetrischem Wege nach Abschnitt II, B; in einem andern Theile der Lösung aber, nachdem die arsenige Säure zuvor oxydirt worden ist, die gesammte Menge des Arsens als arsensaures Ammoniummagnesium (s. S. 136).

β) Die Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure vom Gold und Platin.

Zur Trennung des Arsens vom Gold und Platin dient am besten, mag nun die niedere oder die höhere Oxydationsstufe des Arsens vorliegen, die Methode der Destillation des Arsens als Arsen-trichlorid aus salzsaurer Lösung (s. S. 137).

Die Trennung des Arsens vom Gold und Platin.

δ) Die Trennung des Goldes vom Platin.

Zur Trennung dieser Metalle von einander werden beide durch Behandeln mit Königswasser in Lösung gebracht, und wird das Platinchlorid darauf durch Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid nach S. 145 f. gefällt. In dem Filtrate kann das Gold nach S. 143 als Metall ausgefällt werden.

Die Trennung des Goldes und Platins von einander.

II. Die Metalloide.

Vorbemerkungen.

Die quantitative Trennung der Metalloide von einander und von den Metallen.

Während zur quantitativen Trennung der einzelnen Gruppen der Metalle von einander eine Anzahl von zum Theil allgemeiner giltigen Methoden bekannt ist, neben denen auch noch besondere Trennungsweisen Anwendung finden, dienen zur Trennung der Metalloide von einander Methoden, welche im Allgemeinen für jeden einzelnen Fall sich verschieden gestalten, wenn auch die betreffenden Metalloide aus mehrfachen Gründen in die gleiche natürliche Familie hineingerechnet werden müssen.

Die Trennung der Metalloide von einander.

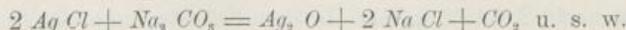
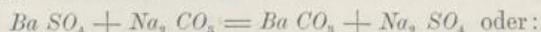
So können z. B. die sämmtlichen Metalle der Kupfergruppe allgemein durch das gleiche Reagens, durch Schwefelwasserstoff, aus saurer Lösung ausgefällt und so von andern Gruppen getrennt

werden. Dahingegen aber haben der Stickstoff und der Phosphor, die man in eine Gruppe einzureihen pflegt, in analytischer Hinsicht wenigstens so wenig mit einander gemein, dass von einer gleichartigen Bestimmung und Trennung dieser Elemente oder ihrer Verbindungen von andern Verbindungen nicht mehr die Rede sein kann.

Nur darin zeigen die Metalloide eine gewisse Uebereinstimmung, dass bei ihnen vielleicht in noch grösserem Umfange maassanalytische Bestimmungsweisen Anwendung finden, als bei den Metallen. Diese maassanalytischen Bestimmungsweisen sind im Abschnitte II, B besprochen.

Die Trennung der Metalloide von den Metallen.

Ebenso mannigfaltig wie die Methoden zur Bestimmung der Metalloide und zur Trennung dieser Elemente von einander sind auch die Methoden, die zur Trennung der Metalloide von den mit ihnen verbundenen Metallen dienen. In vielen Fällen kann allerdings diese Trennung in gleichmässiger Weise dadurch geschehen, dass die betreffenden Salze mit Sodalösung gekocht oder mit fester Soda geschmolzen und dadurch die Metalloide an das Natrium gebunden werden, während gleichzeitig Carbonate, bezw. Oxyde derjenigen Metalle entstehen, die vorher an die betreffenden Metalloide gebunden waren, z. B.:



In vielen andern Fällen ist aber jedenfalls auf diese Weise eine Trennung der Metalloide von den mit ihnen verbundenen Metallen oder andern Metalloiden nicht möglich, sondern nur auf Umwegen eine Bestimmung der Metalloide ausführbar; und in einzelnen Fällen muss sogar auf eine eigentliche Bestimmung der Metalloide selbst in ihren Verbindungen, mit unseren heutigen Hilfsmitteln wenigstens, verzichtet werden. So ist es z. B. nicht möglich, in dem Kieselsäureanhydrid, $Si O_2$, eine eigentliche Trennung des Siliciums vom Sauerstoff und damit eine unmittelbare quantitative Bestimmung beider Elemente herbeizuführen.

Erste Gruppe:

Der Wasserstoff.

Wasserstoff. $H = 1.0032$.

Die Bestimmungsweisen des Wasserstoffs.

Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in den wasserstoffhaltigen Verbindungen geschieht entweder mittelbar, indem

1. der Wasserstoff der betreffenden Verbindung durch ein solches Metall ersetzt wird, welches mit dem andern vorher mit dem Wasserstoff verbunden gewesenen Reste eine unlösliche wägbare Verbindung bildet; oder

2. indem man auf die Lösung der betreffenden wasserstoffhaltigen Verbindung (Säure oder Base) eine Lösung einer chemisch entgegengesetzten Verbindung (Base oder Säure) von bekanntem Gehalte bis zur beendigten Neutralisation einwirken lässt und feststellt, wie viel der Lösung von bekanntem Gehalte hierbei verbraucht worden ist (volumetrische Bestimmung). Oder endlich kann der Wasserstoff unmittelbar

3. in der Weise in den wasserstoffhaltigen Verbindungen bestimmt werden, dass man ihn in Wasser überführt und die Menge des entstandenen Wassers bestimmt.

1. Die mittelbaren Bestimmungsweisen des Wasserstoffs.

a) Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Säuren durch Ausfällung unlöslicher Salze.

Eine mittelbare Bestimmung des Wasserstoffgehaltes einzelner Säuren kann in der Weise vorgenommen werden, dass man die betreffenden Säuren durch Ausfällung mittelst eines geeigneten Metallsalzes in ein neues unlösliches Salz überführt, das gewogen werden kann. Berechnet man aus der gefundenen Gewichtsmenge des seiner Zusammensetzung nach bekannten Salzes die Menge des in ihm enthaltenen Metalles, so ergibt eine einfache weitere Rechnung die Menge des dem Metalle entsprechenden Wasserstoffs.

Die Bestimmung
des Wasserstoffs
in Säuren durch
Fällung
von Salzen.

So kann z. B., wenn es sich um eine Bestimmung des Wasserstoffs in der Chlorwasserstoffsäure, HCl , handelt, eine abgewogene oder abgemessene Menge dieser Säure durch Silbernitrat ausgefällt werden. Bringt man das hierbei ausgeschiedene Chlorsilber, $AgCl$, zur Wägung, so lässt sich aus der gefundenen Menge dieses Salzes leicht zunächst die Menge des darin enthaltenen Silbers und dann weiter die entsprechende Menge Wasserstoff berechnen:



In entsprechender Weise kann auch der Wasserstoffgehalt der andern Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure, der Schwefelsäure und einiger anderer Säuren ermittelt werden.

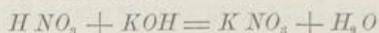
Aber nicht alle Säuren bilden unlösliche Salze. So würde z. B. diese Methode nicht anwendbar sein, um den Wasserstoffgehalt der Salpetersäure, HNO_3 , zu ermitteln, da die meisten Salze dieser Säure in Wasser leicht löslich sind.

b) In solchem Falle kann man den zweiten Weg einschlagen und auf volumetrischem Wege die Menge des Wasserstoffs bestimmen.

Die Bestimmung
des Wasserstoffs
in Säuren durch
Titriren.

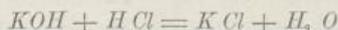
Statt die freie Säure in Form eines unlöslichen Metallsalzes auszufällen, lässt man auf eine abgewogene oder eine abgemessene Menge der Säure eine Lösung eines Alkalihydroxydes, z. B. von Kaliumhydroxyd, KOH , von bekanntem Gehalte einwirken, und ermittelt, eine wie grosse Menge des Alkalis erforderlich ist, um die freie Säure gerade zu neutralisiren, indem man die eingetretene Neutralität durch einen dritten der Lösung zugesetzten Körper — den Indicator — z. B. Lackmuslösung feststellt.

Auf Grund der Gleichung:

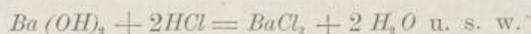


lässt sich aus der verbrauchten Menge des Alkalis dann leicht in dem angeführten Falle die Menge der Salpetersäure, und allgemein die Menge der in der untersuchten Lösung befindlichen freien Säure ermitteln.

Die gleiche Methode kann dann ferner aber auch umgekehrt angewandt werden, um den Wasserstoffgehalt von Metallhydroxyden, z. B. von KOH oder von $Ba(OH)_2$ u. s. w., zu ermitteln. Die Gleichungen:



und:



lassen ersehen, dass, wenn man die Menge einer Säure ermittelt, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Menge einer Lösung eines Metallhydroxydes zu neutralisiren, sich leicht berechnen lässt, wie viel dieses Metallhydroxydes in der Lösung vorhanden war.

Ein jedes Molecül der bei dieser Reaction verbrauchten einbasischen Chlorwasserstoffsäure entspricht dann aber auch je einem Atom Wasserstoff in jenem Metallhydroxyde.

2. Die Bestimmung des Wasserstoffs durch Ermittlung der aus diesem Elemente gebildeten Gewichtsmenge Wasser.

a) Die Bestimmung des Wasserstoffs in kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

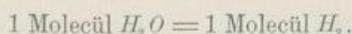
In vielen Fällen kann der in einer Verbindung enthaltene Wasserstoff durch Ueberführung in Wasser und Abspaltung der letzteren Verbindung, oder auch durch sofortige Abspaltung von Wasser bestimmt werden.

Die Bestimmung
des Wasserstoffs
in kohlenstoff-
haltigen
Verbindungen.

Der erstere Fall findet z. B. Anwendung, wenn es sich darum handelt, den Wasserstoffgehalt einer Kohlenstoffverbindung zu ermitteln.

Der betreffende Körper wird dann mit einem Sauerstoff abgebenden Mittel, z. B. Kupferoxyd oder im Sauerstoffstrom verbrannt, und dadurch der Kohlenstoff der Verbindung zu Kohlensäure (s. b. Kohlenstoff), der Wasserstoff aber zu Wasser verbrannt.

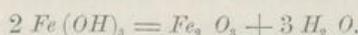
Das letztere kann dann — ebenso wie die Kohlensäure — gewogen werden, und die hierbei gefundene Gewichtsmenge Wasser ergibt ohne Weiteres die Menge des in der Verbindung enthaltenen Wasserstoffs:



b) Die Bestimmung des Wasserstoffs in Metallhydroxyden und Salzen, z. B. phosphorsauren Salzen.

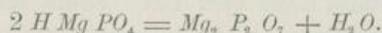
Ebenso tritt auch erst eine Bildung von Wasser aus dem in der betreffenden Verbindung enthaltenen Wasserstoff ein, wenn ein Metallhydroxyd, z. B. Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, durch Glühen in wasserfreies Eisenoxyd, Fe_2O_3 , übergeführt wird:

Die Bestimmung
des Wasserstoffs
als Wasser in
andern
Verbindungen.



Wägt man das betreffende Metallhydroxyd in einem Tiegel vor dem Glühen und nachher, so ergibt der Gewichtsverlust die Menge des aus dem Metallhydroxyde entwichenen Wassers. Diese Bestimmungsweise ist indessen nicht bei allen Metallhydroxyden anwendbar, da manche dieser Verbindungen, z. B. die Alkalihydroxyde, sich beim Erhitzen nicht zersetzen.

Ferner liegt ein ähnlicher Fall vor, wenn ein einfach saures phosphorsaures Salz, z. B. Monomagnesiumphosphat, $HMgPO_4$, durch Glühen in ein Pyrophosphat übergeführt wird:

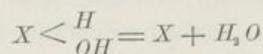


Auch hier entweicht der Wasserstoff der ursprünglichen Verbindung in Form von Wasser und kann also aus dem beim Erhitzen einer abgewogenen Menge des Salzes eintretenden Gewichtsverluste ermittelt werden.

c) Die Bestimmung des Krystallwassers krystallwasserhaltiger Verbindungen.

Die Bestimmungsweisen des Krystallwassers.

Ebenso kann auch das sog. Krystallwasser vieler Verbindungen durch Erhitzen abgewogener Mengen bestimmt werden, mag man nun annehmen, dass das Wasser der krystallwasserhaltigen Körper fertig gebildet in ihnen enthalten und „molecular“ gebunden sei, oder dass bei der Anlagerung des Krystallwassers an einen beliebigen Körper X das Wasser nicht als solches gebunden werde, sondern vielmehr die Bestandtheile des Wassers, je ein Wasserstoffatom und eine sog. Hydroxylgruppe atomistisch mit dem Körper X vereinigt werden. Macht man diese letztere Annahme, so würde demnach beim Abspalten des Krystallwassers dieses erst neu gebildet werden:



Bei den Krystallwasser-Bestimmungen sind folgende allgemeine Punkte zu beobachten.

1. Bestimmung des Krystallwassers aus dem Verluste.

Die Wasserbestimmung aus dem Verluste.

Erste Bedingung bei der Ermittlung des Krystallwassergehaltes einer Verbindung ist, dass der betreffende Körper völlig frei von mechanisch anhaftender Feuchtigkeit sei. Falls daher einem etwa durch Umkrystallisiren aus wässriger Lösung gereinigten Körper mechanisch noch Feuchtigkeit anhaften sollte, so ist diese vor dem Beginne der Bestimmung durch Abpressen zwischen Fliesspapier und nicht zu langes Liegenlassen an der Luft zu entfernen. Der so vorbereitete „lufttrockene“ Körper kann dann zur Krystallwasser-Bestimmung Verwendung finden.

Verwittern der Salze.

Dabei muss man indessen darauf Acht geben, ob nicht vielleicht schon beim Liegen an der Luft ein theilweises Entweichen des Krystallwassers, ein „Verwittern“ eintritt. Lässt man z. B. das Dinatriumphosphat, $HNa_2PO_4 \cdot 12H_2O$, einige Zeit an der Luft liegen, so werden die vorher wasserklaren Krystalle trübe und porzellanartig, ein Theil des Krystallwassers geht fort. Sollte man daher eine derartige äussere Veränderung an der zu analysirenden Substanz wahrnehmen, so muss sie für eine zuverlässige Bestimmung frisch umkrystallisirt, zwischen trockenem Fliesspapier abgepresst und nur kurze Zeit an der Luft, am besten bereits in einem vorher gewogenen und bedeckten Porzellantiegel, aufbewahrt werden.

Das Entweichen des Krystallwassers bei gewöhnlicher Temperatur wird noch mehr erleichtert, wenn die betreffenden Körper sich in völlig trockener Luft und in Gegenwart eines wasseranziehenden Mittels — concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium — in einem abgeschlossenen Raume befinden. Viele Körper verlieren daher schon beim einfachen Stehen unter dem Exsiccator einen Theil oder die ganze Menge ihres Krystallwassers, und es ist deswegen nicht rätlich, bei einer Krystallwasser-Bestimmung den zu analysirenden Körper längere Zeit unter dem Exsiccator aufzubewahren, es sei denn, dass auch wieder der Tiegel mit der Substanz schon vorher gewogen war.

Sobald der zu analysirende Körper von aller anhaftenden Feuchtigkeit befreit ist, und wenn er beim Stehen unter dem Exsiccator sein Gewicht nicht mehr oder überhaupt nicht verändert, muss man durch Erhitzen das Krystallwasser fortzutreiben suchen.

Die einzelnen Verbindungen verlieren bei sehr verschieden hohen Temperaturen ihr Krystallwasser.

Während, wie schon erwähnt, das Krystallwasser bei manchen Körpern bereits bei gewöhnlicher Temperatur theilweise oder ganz fortgeht, werden sehr viele Verbindungen erst beim Erhitzen auf 100° bis 110° entwässert (Beispiel: Bariumchlorid, $Ba Cl_2 \cdot 2 H_2 O$). Häufig ist auch ein Erhitzen auf eine noch höhere Temperatur oder gar ein Glühen über freier Flamme erforderlich, um das Krystallwasser völlig zu vertreiben (z. B. bei den krystallwasserhaltigen Silicaten), und endlich beobachtet man bisweilen auch, dass ein Theil des Krystallwassers bei einer bestimmten Temperatur, der Rest aber erst bei einer sehr viel höheren Temperatur fortgeht. So verliert z. B. der Kupfervitriol, $Cu SO_4 \cdot 5 H_2 O$, beim Erhitzen auf 110—120° nur 4 Moleküle Krystallwasser, das letzte Molekül aber erst beim Erhitzen auf eine Temperatur über 200°.

Das Entweichen des Krystallwassers bei verschieden hohen Temperaturen.

Man muss daher in allen Fällen zunächst ermitteln, bei welcher Temperatur der betreffende Körper sein Krystallwasser vollständig verliert, indem man den lufttrockenen und noch nicht verwitterten Körper allmählig einer immer höheren Temperatur aussetzt, und durch eine Anzahl auf einander folgender Wägungen ermittelt, wann auch bei höherem Erhitzen eine Gewichtsabnahme nicht mehr eintritt.

Da die entwässerten Substanzen an feuchter Luft sehr begierig wieder Wasser anziehen, so müssen die Krystallwasser-Bestimmungen in bedeckten Tiegeln ausgeführt werden, und ferner ist es zweckmässig, bei den Wägungen so zu verfahren, dass man nach Bestimmung des Nullpunktes der Waage zunächst das ungefähre Gewicht des Tiegels

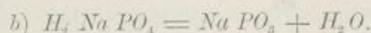
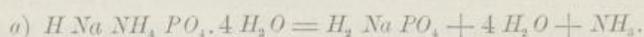
mit der Substanz auf die eine Waagschale bringt, und dann erst den bedeckten Tiegel auf die andere Waagschale setzt, um so schnell wie möglich das genaue Gewicht zu ermitteln.

2. Die Bestimmung des Krystallwassers aus dem Verluste bei solchen Verbindungen, welche beim Erhitzen neben dem Wasser noch andere Bestandtheile verlieren.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers aus dem beim Erhitzen der Körper stattfindenden Gewichtsverluste wird vorausgesetzt, dass unter diesen Bedingungen nur das Krystallwasser fortgeht, aber keine anderweitige Veränderung eintritt. Diese Voraussetzung ist aber nicht in allen Fällen begründet; vielmehr werden in zahlreichen Fällen beim Erhitzen krystallwasserhaltiger Salze mit dem Wasser auch andere Bestandtheile ausgetrieben.

Verhalten des
Phosphorsalzes
beim Erhitzen.

Würde man z. B. den Krystallwassergehalt des sog. Phosphorsalzes oder des Natriumammoniumphosphates, $HNaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$, durch einfaches Glühen einer abgewogenen Menge dieses Salzes bestimmen wollen, so würde bei diesem Erhitzen mit dem Krystallwasser auch noch Ammoniak fortgehen; und endlich würde sich aus dem dadurch zunächst entstandenen Mononatriumphosphate, unter Bildung von metaphosphorsaurem Natrium, $NaPO_3$, noch ein fünftes Molecül Wasser abscheiden:



Wenn in solchem Falle der neben dem Wasser fortgehende Bestandtheil, in diesem Falle das Ammoniak, anderweitig unmittelbar bestimmbar ist, so wird man von dem gesammten Gewichtsverluste die Menge dieses betreffenden, gleichfalls flüchtigen und anderweitig bereits bestimmten Bestandtheiles abziehen müssen, um die Menge des vertriebenen Krystallwassers und des ferner aus der Verbindung ausgeschiedenen Wassers zu ermitteln.

Verhalten des
Malachits
beim Erhitzen.

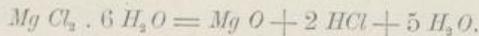
Das gleiche Princip würde z. B. auch Anwendung finden können, wenn es sich um die Analyse eines wasserhaltigen Carbonates handelte, das beim Erhitzen mit dem Wasser auch die Kohlensäure verlieren würde. So gibt z. B. das basisch kohlenensaure Kupfer oder der Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, beim Erhitzen nicht nur 1 Molecül Wasser (in diesem Falle allerdings nicht Krystallwasser), sondern auch 1 Molecül Kohlensäureanhydrid ab. Bestimmt man nun

den ganzen beim Glühen einer abgewogenen Menge des Malachites eintretenden Gewichtsverlust und ferner mit einer besonderen Menge die Kohlensäure, so ergibt sich durch einfache Rechnung, wie viel Wasser beim Glühen ausgetrieben wird.

3. Die Krystallwasserbestimmung durch unmittelbare Wägung des beim Erhitzen krystallwasserhaltiger Körper entweichenden Wassers.

Manche krystallwasserhaltige Metallchloride zeigen die Eigenschaft, dass sie beim Erhitzen nicht nur das Krystallwasser, sondern, unter gleichzeitiger Bildung von Metallhydroxyden, bezw. von Metalloxyden auch Chlorwasserstoff verlieren. So wird z. B. beim Erhitzen von Magnesiumchlorid, $Mg Cl_2 \cdot 6 H_2 O$, auch Magnesiumoxyd und Chlorwasserstoffsäure gebildet:

Verhalten
des Magnesium-
chlorides
beim Erhitzen.



Da diese Reaction aber nicht ausschliesslich in der angegebenen Weise verläuft, so kann eine Krystallwasser-Bestimmung eines solchen Salzes nicht durch einfaches Glühen ausgeführt werden.

Ebenso wie diese krystallwasserhaltigen Metallchloride, verhalten sich auch diejenigen krystallwasserhaltigen Silicate, welche gleichzeitig Fluor enthalten. Werden diese erhitzt, so kann mit dem Wasser auch Fluorwasserstoff fortgehen. Auch in diesem Falle kann daher das Krystallwasser nicht durch einfaches Glühen abgewogener Mengen der Substanz bis zum gleichbleibenden Gewichte ermittelt werden. Vielmehr lässt sich in solchen Fällen die Bestimmung des Krystallwassers nur so ausführen, dass man den zu analysirenden Körper mit einem andern Reagens gemischt erhitzt, welches das Entweichen des Halogenwasserstoffes verhindert. Ein derartiges Reagens ist das Bleioxyd oder das Bleichromat. Wirkt auf diese Verbindungen die beim Erhitzen der halogen- und krystallwasserhaltigen Substanz entstandene Halogenwasserstoffsäure ein, so bildet sich eine Halogenverbindung des Bleis (Bleichlorid, Bleifluorid u. s. w.) und Wasser wird wieder zurückgebildet, das entweicht, während das Halogenbleisalz als nicht flüchtig zurückbleibt. Das entweichende Wasser kann aufgefangen und gewogen werden. Im Einzelnen verfährt man hierbei folgendermaassen.

Verhalten
der fluorhaltigen
Silicate
beim Erhitzen.

In ein zunächst leer gewogenes Porzellanschiffchen bringt man die zu entwässernde feingepulverte Substanz hinein, wägt wieder und überschichtet die Substanz darauf am besten mit feingepulvertem,

Bestimmung des
Krystallwassers
durch Erhitzen im
Schiffchen.

völlig trockenem Bleichromat. (Um eine innige Berührung beider Körper herbeizuführen, kann man sie auch noch mittelst eines sauberen Platindrahtes vorsichtig durcheinandermischen.)

Sodann schiebt man das Schiffchen vorsichtig in eine beiderseits offene, etwa 45 cm lange und 2 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem böhmischen Glase bis zur Mitte hinein, und legt diese Röhre in einen kleinen Verbrennungsofen.

Der vordere Theil der Röhre wird darauf durch einen gut schließenden Kautschukpfropfen mit einer sog. Schwefelsäureschlange (s. d. Figur) verbunden, die mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohr und noch einem zweiten Chlorcalciumrohr in Verbindung steht. Das

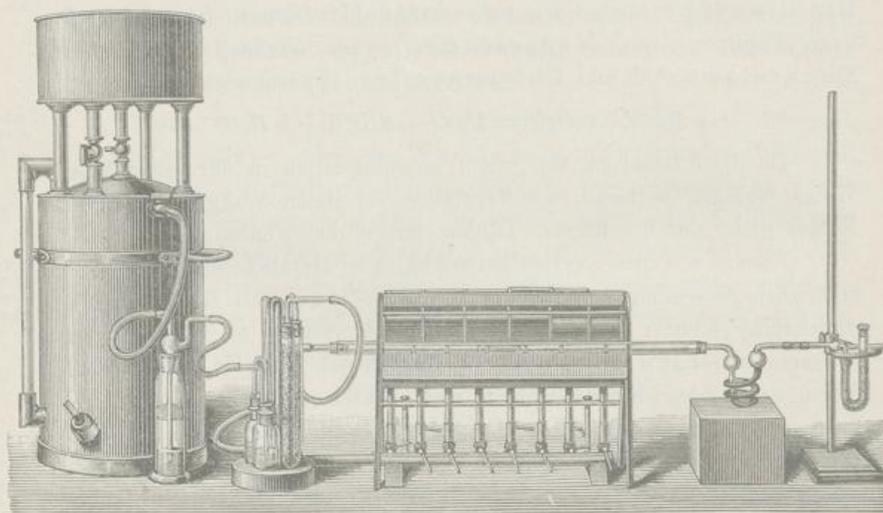


Fig. 5.

hintere Ende der Röhre wird gleichfalls durch einen Kautschukstopfen verschlossen und durch diesen eine Glasröhre hindurchgeführt, mittelst deren aus einem Gasometer ein durch ein System von Trockenflaschen geführter Luftstrom in die Röhre hineingeleitet werden kann.

Die Schwefelsäureschlange und das erste Chlorcalciumrohr dienen dazu, das beim Erhitzen der Substanz entweichende Wasser aufzufangen. Beide Apparate werden daher vor Beginn des Versuches und nach Beendigung desselben gewogen. Das zweite Chlorcalciumrohr (auf Fig. 5 nicht mehr sichtbar) wird nicht gewogen und dient nur dazu, das Eintreten von Feuchtigkeit aus der Luft in das gewogene Chlorcalciumrohr zu verhindern.

Nachdem der ganze Apparat zusammengesetzt und das Schiffchen in die Röhre eingeführt ist, lässt man einen mässig schnellen Luftstrom durch die Röhre hindurchgehen und wärmt die Röhre, um ein Springen zu vermeiden, mit kleinen Flammen von vorne nach hinten langsam vorschreitend, vorsichtig an. Sobald die Röhre völlig durchwärmt ist, kann man die Hitze allmählig verstärken und schliesslich einige Zeit noch auf schwache Rothgluth erhitzen. Die Dauer des Erhitzens hängt ab von der Beschaffenheit der Substanz, von der Menge des Krystallwassers in derselben und von der angewandten Menge der Substanz. Im Allgemeinen wird die Bestimmung in etwa einer Stunde zu Ende geführt werden können. Nach dieser Zeit dreht man die Flammen aus, lässt langsam im Luftstrom erkalten, nimmt den Apparat auseinander und wägt schliesslich die Schwefelsäureschlange und das Chlorcalciumrohr, nachdem beide Apparate etwa eine halbe Stunde im Wägezimmer gestanden haben. Die gesammte Gewichtszunahme beider Apparate ergibt die Menge des Krystallwassers in der untersuchten Substanz.

Die Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes,



Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes geschieht ausschliesslich auf volumetrischem Wege, siehe Abschnitt II, B.

Zweite Gruppe.

Die Halogene (Chlor, Brom, Jod, Fluor).

A. Die allgemeinen Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe.

Die quantitative Gewichtsbestimmung der drei ersten Halogene, (Chlor, Brom, Jod) in ihren Wasserstoffsäuren gründet sich auf die Unlöslichkeit ihrer Silbersalze in Wasser und verdünnten Säuren.

Die Bestimmungsweisen der Halogene.

Die Halogenwasserstoffsäuren können ferner auch volumetrisch bestimmt werden; vgl. dazu Abschnitt II, B.

Eine Methode zu unmittelbarer Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden gründet sich auf die Fällung als Calciumfluorid. Man beschränkt sich aber bei der Analyse von Fluoriden oder von fluorhaltigen Verbindungen (z. B. Silicaten) in der Regel auf eine mittelbare Bestimmung dieses Elementes.

B. Die besonderen Bestimmungsweisen der Halogene.

1. Chlor. $Cl = 35.45$.

1. Die Bestimmung des freien Chlors.

Die Bestimmung
des Chlors.

Die quantitative Bestimmung des freien Chlors (z. B. im Chlorwasser) geschieht stets auf volumetrischem Wege, siehe Abschnitt II, B. Ebenso kann auch das bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Superoxyde entstehende freie Chlor auf volumetrischem Wege bestimmt werden.

2. Die Bestimmung des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure und in den Metallchloriden.

Beispiele:

Natriumchlorid, $Na Cl$.

Das Salz muss vor der Analyse durch Ausglühen in einem nicht gewogenen Porzellantiegel völlig entwässert werden.

Bariumchlorid, $Ba Cl_2 \cdot 2 H_2 O$.

Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$.

Analyse
des Quecksilber-
chlorürs.

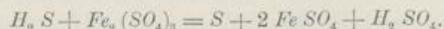
Um dieses in Wasser unlösliche Salz zu zerlegen, wird dasselbe mit völlig chlorfreiem Aetznatron oder Aetzkali längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wird das ausgeschiedene Quecksilberoxydul, $Hg_2 O$, abfiltrirt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis das Filtrat rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut, und aus dem Filtrate schliesslich nach vorsichtigem Ansäuern mit reiner Salpetersäure die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt. Das Quecksilberoxydul kann wieder in Salpetersäure gelöst und das Quecksilber nach S. 98 bestimmt werden.

Quecksilberchlorid, $Hg Cl_2$.

Analyse
des Quecksilber-
chlorides.

Um in dem Quecksilberchlorid das Chlor durch Ausfällung als Chlorsilber bestimmen zu können, muss zunächst das Quecksilber entfernt werden. Dies geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die wässrige Lösung des Salzes. Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid wird abfiltrirt und nach S. 99 weiter bestimmt.

In dem Filtrate von diesem Niederschlage wird das vorhandene Schwefelwasserstoffgas durch Versetzen der Lösung mit einer Lösung von Ferrisulfat zerstört:



Nachdem der hierbei ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt worden ist, kann endlich die in der Lösung vorhandene Chlorwasserstoffsäure durch Silbernitrat gefällt werden.

Die Bestimmungs-
weise
der Chlorwasser-
stoffsäure und der
Chloride.

Das Chlor der Chlorwasserstoffsäure und der Metallchloride kann gewichtsanalytisch durch Abscheidung und Wägung als Chlorsilber bestimmt werden. Diese Abscheidung kann bei der Chlorwasserstoffsäure und der Mehrzahl der in Wasser löslichen Metallchloride ohne weiteres durch Versetzen der betreffenden Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure vorgenommen werden.

In einzelnen Fällen aber reisst das ausfallende Chlorsilber einen Theil der in der Lösung befindlichen Metallsalze mit hernieder, so z. B. wenn Quecksilbersalze in der Lösung vorhanden sind. In solchem Falle müssen diese Metalle in geeigneter Weise aus der Lösung entfernt werden, bevor man die Ausfällung des Chlorsilbers vornehmen kann (s. oben die Analyse des Quecksilberchlorides).

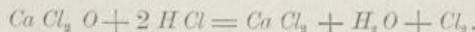
Handelt es sich aber um die Analyse eines in Wasser schwer oder unlöslichen Chlorides, z. B. des Quecksilberchlorürs, des Bleichlorides, des Silberchlorides, so müssen diese Verbindungen zunächst durch Erwärmen mit reinem Aetznatron oder Aetzkali, bezw. durch Erhitzen mit reiner Sodalösung oder durch Schmelzen mit reiner Soda zerlegt werden. Nachdem darauf das entstandene Carbonat, bezw. Metalloxyd abfiltrirt und auf das Sorgfältigste ausgewaschen worden ist, wird die Fällung der Chlorwasserstoffsäure sofort durch Silbernitrat in folgender Weise bewirkt:

Zu der Lösung, welche die Chlorwasserstoffsäure oder das Metallchlorid enthält, wird entweder in der Kälte reine Salpetersäure und Silbernitrat hinzugefügt und darauf, um ein Zusammenballen des Niederschlages herbeizuführen, die Lösung erwärmt. Oder man erwärmt die neutrale Lösung zunächst auf etwa 80°, fügt erst Silbernitrat und darauf Salpetersäure hinzu, und digerirt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Jedenfalls aber ist es nicht zulässig, eine heisse Lösung eines Chlorides mit Salpetersäure zu versetzen oder weiter zu erwärmen ohne Zusatz von Silbernitrat, weil dann Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigen kann.

Das ausgeschiedene Chlorsilber wird nach völliger Klärung der Lösung abfiltrirt und nach Seite 103 weiter behandelt.

3. Unterchlorige Säure und ihre Salze.

Die unterchlorige Säure und ihre Salze, z. B. Chlorkalk, $Ca Cl_2 O$, werden stets so analysirt, dass man sie durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das dabei ausgeschiedene Chlor volumetrisch bestimmt:



Das Nähere s. im Abschnitt II, B.

4. Chlorsäure.

Beispiel:

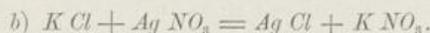
Kaliumchlorat, $KClO_3$.

Die Chlorsäure und ihre Salze werden durch Silbernitrat nicht gefällt. Da die Chlorate aber beim längeren Erhitzen ihren

Analyse der
unterchlorigen
Säure.

Bestimmungs-
weise
der Chlorate.

gesamten Sauerstoff abgeben und Chloride bilden, so gründet die quantitative Gewichtsbestimmung dieser Verbindungen sich darauf, dass man abgewogene Mengen derselben zunächst längere Zeit erhitzt, die erkaltete Schmelze in Wasser auflöst und das entstandene Chlorid wie vorhin durch Silbernitrat als Chlorsilber ausfällt:



2. Brom. *Br.* = 79·96

Die Bestimmungsweisen des Broms.

1. Das freie Brom kann wie das freie Chlor volumetrisch bestimmt werden; s. Abschnitt II, B.

2. Die Bestimmung des Broms in der Bromwasserstoffsäure und in den Metallbromiden.

Beispiel:

Natriumbromid, *Na Br.*

In Bezug auf die Vorbereitung der in Wasser nicht löslichen Bromide für die Analyse vergleiche das bei den entsprechenden Chloriden Gesagte.

Die Ausfällung des Broms aus der Bromwasserstoffsäure oder den in Wasser löslichen Bromiden geschieht in der gleichen Weise, wie bei der Chlorwasserstoffsäure und den Chloriden, durch Versetzen der betreffenden auf etwa 80° erwärmten Lösung mit Silbernitrat und reiner Salpetersäure.

Der erhaltene Niederschlag wird nach völliger Klärung der Flüssigkeit abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Das Filter wird wie bei dem Chlorsilber (s. S. 103) möglichst getrennt von dem Niederschlage im Tiegel (nicht in der Platinspirale) verbrannt, und die Filterasche nach dem Erkalten, um das theilweise reducirte metallische Silber wieder in Bromsilber zurück zu verwandeln, entweder mit einigen Tropfen Brom oder mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure übergossen. Durch vorsichtiges Erwärmen über freier Flamme (unter dem Abzuge!) wird der Ueberschuss dieser Reagentien wieder weggeraucht, und schliesslich die gesammte Menge des Bromsilbers bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

3. Jod. *J* = 126·86.

Die Bestimmungsweisen des Jods.

1. Die Bestimmung des freien Jods geschieht ausschliesslich auf volumetrischem Wege; s. Abschnitt II, B.

2. Die Bestimmung des Jods in der Jodwasserstoffsäure und in den Metalljodiden.

Beispiel:

Kaliumjodid, *KJ*.

Die Jodwasserstoffsäure und die in Wasser löslichen Jodide werden wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure durch Silbernitrat und Salpetersäure ausgefällt. Das ganze Verfahren und die Behandlung des erhaltenen Niederschlages von Jodsilber ist die gleiche wie bei jenen Bestimmungen; nur muss der Niederschlag von Jodsilber, soweit es beim Verbrennen des Filters zu Metall reducirt sein sollte, durch Behandeln mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure wieder in das Jodid zurückverwandelt werden. Das Jodsilber wird darauf zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Die in Wasser nicht löslichen Jodide werden in gleicher Weise behandelt, wie dies bei den Chloriden auf S. 167 angegeben ist.

4. Fluor. *Fl* = 19·00.

Beispiele:

Calciumfluorid, Flussspath, *Ca Fl₂*.

Kryolith, *Al Fl₃ + 3 Na Fl*.

Der Kryolith kann Spuren von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium enthalten.

Analyse
des Kryoliths.

Die freie Fluorwasserstoffsäure kann in wässriger Lösung

Die Bestimmungs-
weisen des Fluors.

1. durch Fällung mittelst Calciumchlorid als Calciumfluorid, *Ca Fl₂*, oder

2. auf maassanalytischem Wege bestimmt werden; s. Abschnitt II, B.

In den Fluoriden kann das Fluor, wenn diese Verbindungen in Wasser löslich sind:

3. gleichfalls wie bei 1 durch Abscheidung als Fluorcalcium, oder allgemein in allen Fluoriden, auch den unlöslichen,

4. dadurch mittelbar bestimmt werden, dass die Fluoride durch Abrauchen mit Schwefelsäure zersetzt werden.

Nachdem man in der erhaltenen schwefelsauren Lösung die Metalle bestimmt hat, berechnet man, wie viel Fluor mit diesen Metallen verbunden war.

Eine unmittelbare Bestimmung des Fluors gründet sich endlich auf die Zersetzung der Fluoride durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Kieselsäure.

Das hierbei nach der Gleichung:



entstandene Siliciumfluorid wird in Absorptionsröhren, in denen sich Wasser befindet, aufgefangen und dort nach der Gleichung:



zerlegt. Aus der Gewichtszunahme der Absorptionsröhren lässt sich dann die Menge des Fluors in dem Fluoride berechnen.

Diese Bestimmungsweise erfordert indessen einen ziemlich complicirten Apparat und findet nur selten Anwendung. Diese Methode ist daher auch hier nicht weiter beschrieben.

Die Bestimmung
der Flusssäure als
Calciumfluorid.

1. Die Bestimmung der freien Flusssäure durch Fällung als Fluorcalcium.

Bei der quantitativen Bestimmung einer wässrigen Lösung von freier Flusssäure ist vor Allem zu beachten, dass diese Säure Glas- und Porzellengefäße stark angreift. Die sauren Lösungen dürfen daher nur in Platingefäßen verarbeitet werden.

Zu der wässrigen Lösung der Flusssäure fügt man zunächst Sodalösung in geringem Ueberschuss, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt durch Calciumchlorid ein Gemenge von Calciumfluorid und von Calciumcarbonat. Der erhaltene Niederschlag wird nach vollständiger Klärung der Lösung zunächst durch Decantiren gereinigt, darauf auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser noch weiter nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Filter verbrannt, der Niederschlag in einem Platintiegel geglüht und nach dem Erkalten zunächst Wasser, dann überschüssige verdünnte Essigsäure in den Tiegel hineingegeben. Sodann wird der am besten in eine Platinschale hineingespülte Inhalt des Platintiegels auf dem Wasserbade wiederum zur Trockne gebracht, und das erhaltene essigsaure Calcium durch Erhitzen mit Wasser aufgelöst. Das ungelöst zurückbleibende Fluorcalcium wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Zur Controle kann das Fluorcalcium durch Abrauchen mit Schwefelsäure noch in Calciumsulfat übergeführt und als solches gewogen werden.

2. Die Bestimmung der Flusssäure auf maassanalytischem Wege siehe Abschnitt II, B.

Die Analyse der
löslichen Fluoride.

3. Die Bestimmung des Fluors in den in Wasser löslichen Fluoriden.

Wenn der Fluorgehalt eines in Wasser löslichen Fluorides ermittelt werden soll, so ist zu unterscheiden, ob die wässrige Lösung dieser Verbindung neutral oder sauer reagirt. Zeigt die Lösung neutrale Reaction, so wird durch Zusatz einer Calciumchloridlösung, in geringem Ueberschusse zu der in einer Platinschale befindlichen Lösung alles Fluor als Calciumfluorid gefällt, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Wenn die wässrige Lösung des Fluorides aber sauer reagirt, so wird zunächst Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Sollte sich dabei ein Niederschlag (eines Metallcarbonates oder Hydroxydes) bilden, so wird dieser Niederschlag abfiltrirt und in dem Filtrate in der unter 1 angegebenen Weise das Fluor als Calciumfluorid ausgefällt und bestimmt.

Entsteht jedoch bei dem Zusatze der Chloreocalciumlösung kein Niederschlag, so kann die Abscheidung des Fluors durch Calciumchlorid nach 1 sofort geschehen.

4. Die mittelbare Bestimmung des Fluors in allen Fluoriden, durch Zersetzung derselben mittelst Schwefelsäure.

Die mittelbare Bestimmung des Fluors.

Mittelbar kann das Fluor in allen Fluoriden bestimmt werden, indem man abgewogene Mengen derselben in einem Platintiegel längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (unter dem Abzuge!) erwärmt, bis keine stechend riechenden Dämpfe mehr entweichen, die Zersetzung des Fluorides also beendigt ist. Die überschüssige Schwefelsäure wird sodann im Luftbade oder über freiem Feuer (unter dem Abzuge!) völlig vertrieben und der Rückstand durch Behandeln mit Salzsäure und Wasser in Lösung gebracht.

Indem man darauf die in der Lösung enthaltenen Metalle bestimmt und diese auf Procentzahlen berechnet, ergibt sich die Menge des Fluors in dem Fluorid.

C. Die Trennung der Halogene von den Metallen und von einander.

1. Die Trennung der Halogene von den Metallen.

- a) Die Trennung des Chlors von den Metallen,
- α) in den in Wasser löslichen Metallchloriden.

Bei der Analyse der in Wasser löslichen Metallchloride kann die Trennung des Chlors von den Metallen

1. dadurch geschehen, dass man zunächst das Chlor in der auf S. 167 angegebenen Weise durch Silbernitrat als Chlorsilber

Die Trennung des Chlors von den Metallen in löslichen Metallchloriden.

ausfällt. In dem Filtrate von dem Chlorsilberniederschlage wird darauf das Silber des überschüssig zugesetzten Silbernitrate durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt, durch Filtration beseitigt und darauf die Bestimmung der vorher mit dem Chlor verbundenen Metalle vorgenommen.

Diese Trennung des Chlors von den Metallen in löslichen Metallchloriden kann in einzelnen Fällen nicht angewandt werden, weil das Chlorsilber die Eigenschaft zeigt, einzelne Metalle aus ihren Lösungen mit herniederzureissen. Diese Erscheinung beobachtet man z. B. bei der Analyse des Chromchlorides, Quecksilberchlorides, Zinnchlorides u. s. w.

In solchen Fällen muss ein anderer Weg eingeschlagen werden und die Trennung des Chlors von den Metallen

2. dadurch bewirkt werden, dass man nicht zuerst das Chlor, sondern zuerst die Metalle aus der Lösung ausfällt. Die Art dieser Abscheidung hängt ganz von der Natur des betreffenden, mit dem Chlor verbundenen Metalles ab. So fällt man z. B. bei der Analyse des Chromchlorides das Chrom zunächst durch Ammoniak als Chromhydroxyd (vgl. S. 61) und bestimmt in dem Filtrate von diesem Niederschlage in der auf S. 167 angegebenen Weise das Chlor.

Analyse
des Quecksilber-
chlorides.

Ferner ist auf S. 166 bereits angegeben, wie bei der Analyse des Quecksilberchlorides das Quecksilber zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die wässrige Lösung als Quecksilbersulfid ausgefällt werden muss, und wie in dem Filtrate von diesem Niederschlage erst nach der Beseitigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes (durch Ferrisulfat) das Chlor als Chlorsilber gefällt werden kann.

Analyse des
Zinnchlorides.

Bei der Analyse des Zinnchlorides endlich fällt man das Zinn zunächst in der auf S. 127 angegebenen Weise durch Ammoniumnitrat als Metazinnsäurehydrat, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und bestimmt im Filtrate endlich das Chlor als Chlorsilber.

In ähnlicher Weise kann bei der Analyse der meisten andern in Wasser löslichen Metallchloride (mit Ausnahme der Alkalichloride) der Bestimmung des Chlors die Abscheidung der Metalle voraufgehen.

β) Die Trennung des Chlors von den Metallen in den in Wasser nicht löslichen Metallchloriden.

Um in den in Wasser nicht löslichen Metallchloriden eine Trennung des Chlors von den Metallen zu bewirken, schlägt man

den zweiten der soeben angegebenen Wege ein, und lässt der Bestimmung des Chlors eine Ueberführung der damit verbundenen Metalle in eine andere unlösliche Form vorausgehen. Dies kann auf nassem oder auf trockenem Wege geschehen.

Die Zerlegung auf nassem Wege kann durch Behandeln des Chlorides mit Alkalihydroxyden oder mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat bewirkt werden. Dabei werden die mit dem Chlor verbundenen Metalle in unlösliche Hydroxyde, bezw. Carbonate übergeführt, die durch Filtration beseitigt werden können. In dem Filtrate kann darauf in der auf S. 167 angegebenen Weise das Chlor bestimmt werden.

Zerlegung unlöslicher Chloride durch Aetznatron.

So ist z. B. auf S. 166 angegeben, dass das Quecksilberchlorür durch Erwärmen mit reinem Aetznatron oder Aetzkali in Quecksilberoxydul, das ausfällt, und in Alkalichlorid, das in der Lösung verbleibt, umgewandelt werden kann.

Ferner würde z. B. Bleichlorid durch Erwärmen mit einer Lösung von Mononatriumcarbonat in unlösliches basisch kohlensaures Blei und in Natriumchlorid zerlegt werden können.

Zerlegung des Bleichlorides durch Mononatriumcarbonat.

Die Zerlegung der unlöslichen Chloride auf trockenem Wege geschieht durch Zusammenschmelzen derselben mit Soda oder besser einem Gemische von wasserfreier Soda und Pottasche. So wird z. B. Chlorsilber durch Zusammenschmelzen mit Natrium- und Kaliumcarbonat zerlegt.

Zerlegung unlöslicher Chloride durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten.

Dabei entsteht neben metallischem Silber Alkalichlorid. Wird dieses mit Wasser ausgelaugt, so kann in der wässrigen Lösung das Chlor in der auf S. 167 angegebenen Weise bestimmt werden.

b) Die Trennung des Broms von den Metallen.

Um das Brom in den Metallbromiden von den Metallen zu trennen, verfährt man sowohl bei den in Wasser löslichen, wie bei den unlöslichen Salzen genau so, wie dies für die Trennung des Chlors von den Metallen in den Metallchloriden oben angegeben ist.

Analyse der Bromide.

c) Die Trennung des Jods von den Metallen.

α) in den in Wasser löslichen Metalljodiden.

Um in den in Wasser löslichen Metalljodiden eine Trennung des Jods von den Metallen zu bewirken, kann man wie bei den entsprechenden Chloriden und Bromiden verfahren, d. h. zunächst das Jod durch Silbernitrat und Salpetersäure als Jodsilber ausfällen.

Analyse der in Wasser löslichen Jodide.

Nachdem in dem Filtrate von diesem Niederschlage das überschüssig zugesetzte Silber durch Salzsäure wieder ausgefällt ist, können nach Beseitigung auch dieses Niederschlages die in der Lösung verbliebenen, vorher an das Jod gebundenen Metalle bestimmt werden.

β) Die Trennung des Jods von den Metallen in den in Wasser unlöslichen Metalljodiden.

Analyse
der unlöslichen
Jodide.

In einzelnen Fällen, z. B. bei der Analyse des Jodsilbers, kann die Trennung des Jods von den Metallen auf trockenem Wege in gleicher Weise, wie dies für das Chlor und das Brom auf S. 167 und S. 172 f angeführt ist, bewirkt werden, indem man das Jodid mit entwässertem Natrium- und Kaliumcarbonat zusammenschmilzt und in der nach dem Erkalten der Schmelze erhaltenen wässrigen Lösung das Jod nach S. 169 bestimmt.

Eine allgemeine Anwendung findet aber eine zweite Methode zur Zerlegung der in Wasser unlöslichen Metalljodide, welche darauf beruht, dass eine Anzahl dieser Salze, nämlich die Jodide des Quecksilbers, Bleis, Silbers und Kupfers in einer Lösung von Natriumhyposulfit löslich sind. Versetzt man die so gewonnene Lösung mit Ammoniumsulfid (oder Kaliumsulfid beim Kupfer), so werden die vorher an das Jod gebundenen Metalle als Sulfide abgeschieden.

Nachdem dieser Niederschlag abfiltrirt ist, versetzt man die Lösung mit Aetznatron, dampft die alkalische Flüssigkeit in einer Platinschale bis zur Trockne ein und glüht den Rückstand, um das überschüssig noch vorhandene Natriumhyposulfit und das beim Auflösen des Jodides entstandene tetrathionsaure Natrium zu zerstören. Der geglühte Rückstand wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Jod auf maassanalytischem Wege durch Destillation mit Eisenchlorid bestimmt; s. Abschnitt II, B.

γ) Die Trennung des Fluors von den Metallen.

Analyse
der Fluoride

Eine unmittelbare Trennung des Fluors von den mit ihm verbundenen Metallen ist nur dann ausführbar, wenn das betreffende Fluorid in Wasser löslich ist. In diesem Falle wird in der auf S. 171 angegebenen Weise das Fluor aus der wässrigen Lösung durch Calciumchlorid als Calciumfluorid ausgefällt. In dem Filtrate von diesem Niederschlage sind dann die vorher mit dem Fluor verbundenen Metalle und das überschüssig zugesetzte Calcium als Chloride enthalten.

Die Trennung dieser Metalle von einander geschieht darauf in der bereits früher angegebenen Weise.

Wenn aber das Fluorid unlöslich in Wasser ist, so verzichtet man in der Regel auf eine unmittelbare Bestimmung des Fluors, und zersetzt die Substanz durch Schwefelsäure in der auf S. 171 angegebenen Weise, um in der so gewonnenen schwefelsauren Lösung die Metalle zu bestimmen und daraus die Menge des Fluors zu berechnen.

2. Die Trennung der Halogene von einander.

Obwohl eine ganze Reihe von Methoden zur Trennung der Halogene von einander vorgeschlagen worden ist, so gibt doch nur eine kleine Anzahl derselben zuverlässige Zahlen. In manchen Fällen tritt auch an Stelle einer wirklichen Trennung der Halogene von einander eine mittelbare Bestimmung der Halogene neben, bezw. nach einander.

Die Trennung der Halogene von einander.

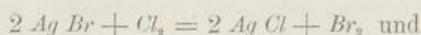
1. Die mittelbare Bestimmung des Chlors neben Brom oder Jod.

Wenn ein in Wasser lösliches Gemisch von Halogensalzen vorliegt, so kann eine wässrige Lösung dieses Gemisches ohne weiteres zu der folgenden Bestimmung verwandt werden. Wenn aber ein Gemisch in Wasser unlöslicher Halogenverbindungen zu analysiren ist, so müssen diese Verbindungen zunächst in der auf S. 167 beschriebenen Weise aufgeschlossen werden. Nachdem so die Halogensalze in eine lösliche Form übergeführt worden sind, wird in der auf die eine oder andere Weise bereiteten wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge der Substanz die gesammte Menge der Halogene durch Silbernitrat und Salpetersäure ausgefällt.

Der erhaltene Niederschlag wird nach völliger Klärung der Lösung abfiltrirt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Sodann bringt man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter herunter zunächst auf Glanzpapier, löst den Rest der auf dem Filter verbliebenen Silbersalze in heissem Ammoniak, fängt diese Lösung in einem vorher gewogenen Rose'schen Tiegel auf und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade ganz zur Trockne. Darauf bringt man die Hauptmenge des Niederschlages gleichfalls in den Tiegel hinein, erhitzt mit kleiner Flamme vorsichtig bis zum Schmelzen, lässt erkalten und wägt das Gemisch der Silbersalze. Darauf erhitzt man dieses Gemisch mit kleiner Flamme vorsichtig wieder bis zum Schmelzen, während man (unter dem Abzuge!) gleichzeitig einen trockenen Chlorstrom durch den durchbohrten Deckel des Tiegels in diesen hineinleitet. Dadurch wird das dem Chlorsilber beigemengte Bromsilber,

Die Trennungen des Chlors vom Brom und Jod. Mittelbare Bestimmung.

beziehungsweise Jodsilber in Chlorsilber umgewandelt, nach den Gleichungen:



Nach etwa 20 Minuten lässt man im Chlorstrom erkalten, lüftet den Deckel, damit das Chlorgas entweicht, und wägt den Tiegel, nachdem der Geruch nach Chlor aus dem Tiegel völlig verschwunden ist. Der Tiegel wird dann eine Gewichtsabnahme zeigen, da das Moleculargewicht des Chlorsilbers geringer als dasjenige des Bromsilbers, bezw. Jodsilbers ist. Das Erhitzen im Chlorstrom wird darauf wiederholt, bis der Tiegel keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Chlors und Broms, bezw. Jods, ergibt sich dann aus folgender Rechnung:

Die analysirte Substanz hatte beim Fällen mit Silbernitrat, a Gramm Chlorsilber und b Gramm Bromsilber (bezw. Jodsilber) ergeben. Das Gesamtgewicht beider Salze möge mit S bezeichnet werden:

$$S = a + b.$$

Bei der Umwandlung des Bromsilbers (bezw. Jodsilbers) in Chlorsilber tritt eine Gewichtsabnahme d ein, die proportional ist dem Unterschiede der Moleculargewichte des Bromsilbers (bezw. Jodsilbers) und des Chlorsilbers:

$$\text{Ag Br} = 107.93 + 79.96 = 187.89$$

$$(\text{Ag J} = 107.93 + 126.86 = 234.79) \text{ und}$$

$$\text{Ag Cl} = 107.93 + 35.45 = 143.38.$$

Mithin ist die Differenz der Moleculargewichte des Bromsilbers (bezw. Jodsilbers) und des Chlorsilbers (D , bezw. D'):

$$D = \text{Ag Br} - \text{Ag Cl} = 44.51 \text{ und}$$

$$D' = \text{Ag J} - \text{Ag Cl} = 91.41.$$

Hieraus und aus der bei dem Versuche gefundenen Gewichtsabnahme d ergibt sich dann die Menge des Broms (bezw. Jods) nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} D \quad \quad : d = \quad \text{Br} \quad : X \text{ oder} \\ (\text{Ag Br} - \text{Ag Cl}) \quad (79.96) \\ D' \quad \quad : d = \quad \text{J} \quad : Y \\ (\text{Ag J} - \text{Ag Cl}) \quad (126.86) \end{array}$$

Hat man auf diese Weise die Menge des Broms (bezw. Jods) gefunden, das in dem Gemisch enthalten war, so ergibt eine einfache Rechnung, wie viel Bromsilber (bezw. Jodsilber) dem gefundenen Halogen entsprechen würde. Zieht man diese Menge von dem Gesamtgewichte der gefundenen Silbersalze S ab, so findet man die Menge des Chlorsilbers und damit auch die des Chlors in dem Gemisch.

Diese mittelbare Bestimmung der Halogene gibt nur dann genaue Zahlen, wenn nicht zu wenig Brom, bezw. Jod, vorhanden ist (also der Werth für d nicht zu klein ausfällt).

2. Die unmittelbare Trennung des Jods vom Chlor und vom Brom.

An Stelle der soeben beschriebenen mittelbaren Methode kann zur unmittelbaren Trennung des Jods vom Chlor der folgende Weg eingeschlagen werden.

Versetzt man die Lösung eines Jodides mit einer Lösung von salpetersaurem Palladium, $Pd(NO_3)_2$, so wird ein braunschwarzer Niederschlag von Palladiumjodür, PdJ_2 , ausgeschieden, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Chloride werden dadurch nicht gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach längerem Stehen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. In dem Filtrate fällt man das Palladium durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, zersetzt den überschüssig in der Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (vgl. S. 172), filtrirt auch den hierbei ausgeschiedenen Schwefel ab, und kann nun in dem Filtrate das Chlor durch Silbernitrat ausfällen.

Die Fällung des
Jods als
Palladiumjodür.

Falls neben grossen Mengen von Chlor auch kleine Mengen von Brom vorhanden sind, kann der gleiche Weg der Trennung eingeschlagen werden. Es wird dann zuletzt durch Silbernitrat ein Gemisch von Chlorsilber und Bromsilber ausgeschieden, das in der auf S. 175 angegebenen Weise weiter behandelt wird. Man erfährt dann auch die Menge des vorhandenen Chlors und Broms.

Wenn das Jod aber nur von Brom zu trennen ist, so scheidet man in einer Lösung eines Theiles der Substanz das Jod in der beschriebenen Weise als Palladiumjodür ab, jedoch besser durch eine Lösung von Palladiumchlorür, in einem andern Theile aber bestimmt man die Gesamtmenge der Halogene durch Ausfällung mittelst Silbernitrat. Berechnet man die der gefundenen Gewichtsmenge

des Palladiumjodürs entsprechende Gewichtsmenge von Jodsilber und zieht diese von dem Gesamtgewichte der Silbersalze ab, so hinterbleibt die Menge des vorhandenen Bromsilbers.

3. Die Trennung des Fluors vom Chlor, Brom und Jod.

Die Fällung des Fluors als Fluorcalcium.

Von einer wirklichen Trennung des Fluors von den andern Halogenen kann nur dann die Rede sein, wenn nicht nur die andern Halogenverbindungen, sondern auch das Fluorid in Wasser löslich sind.

In diesem Falle kann eine Trennung des Fluors dadurch bewirkt werden, dass man in der auf S. 171 beschriebenen Weise das Fluor als Fluorcalcium, jedoch nicht durch Calciumchlorid, sondern durch Calciumnitrat abscheidet. In dem Filtrate von dem Calciumfluorid kann dann die Ausfällung des noch vorhandenen Halogens durch Silbernitrat in bekannter Weise vorgenommen werden.

4. Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure und der Chlorsäure von einander.

Trennung der Chlorwasserstoffsäure und Chlorsäure.

Es sei endlich auch noch die Trennung der Chlorwasserstoffsäure und der Chlorsäure kurz erwähnt.

Wenn die zu analysirenden Salze beider Säuren in Wasser löslich sind, so kann zunächst in der auf S. 167 beschriebenen Weise die Chlorwasserstoffsäure durch überschüssiges Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber bestimmt werden. Versetzt man darauf das Filtrat vom Chlorsilber mit schwefliger Säure und erwärmt, so wird die Chlorsäure gleichfalls zu Chlorwasserstoffsäure reducirt und Chlorsilber fällt aus.

Aus der Menge des zuerst erhaltenen Chlorsilbers ergibt sich die Menge des vorhandenen Chlorides, und aus der zweiten Gewichtsmenge Chlorsilber die Menge des vorhandenen Chlorates.

Dritte Gruppe:

Die Gruppe des Sauerstoffs (Sauerstoff und Schwefel).

1. Sauerstoff. $O = 16$.

Bestimmung des freien Sauerstoffs

Die quantitative Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemischen geschieht durch Absorption dieses Gases mittelst leicht oxydirbarer Lösungen, wie z. B. einer Chromchlorürlösung oder einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure.

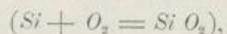
Die nähere Beschreibung dieser Bestimmungen siehe in den auf Seite 4 angeführten Werken.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in seinen Verbindungen jedoch ist durchaus nicht in allen Fällen unmittelbar möglich. Vielmehr ist man sehr häufig lediglich darauf angewiesen, auf die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung mittelbar aus der durch die Analyse bestimmten Menge des andern Bestandtheiles zu schliessen.

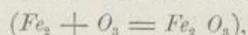
Bestimmung des Sauerstoffs in Säureanhydriden, Säuren und Metalloxyden.

Wenn man z. B. bei der Analyse eines Silicates das Silicium als Kieselsäure, $Si O_2$, und die in dem Silicate enthaltenen Metalle, z. B. Eisen, Aluminium, Calcium u. s. w. als Oxyde oder auch in irgend einer andern Form gewogen hat, so ergibt sich die Menge des Sauerstoffs aus der gefundenen Menge der eben erwähnten einzelnen Bestandtheile, indem nämlich entsprechen:

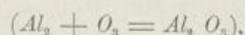
1 Atom Silicium = 2 Atomen Sauerstoff



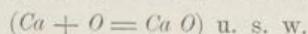
2 Atome Eisen = 3 Atomen Sauerstoff



2 Atome Aluminium = 3 Atomen Sauerstoff



1 Atom Calcium = 1 Atom Sauerstoff



In dieser Weise lässt sich die Gesamtmenge des in dem Silicate enthaltenen Sauerstoffs aus den Mengen der einzelnen Bestandtheile berechnen. Es ist aber leicht einzusehen, dass die Summe der bei den einzelnen Bestimmungen der andern Bestandtheile begangenen Fehler das Ergebniss bezüglich des Sauerstoffs unter Umständen erheblich beeinflussen muss.

Zu denjenigen Verbindungen, in welchen wie bei den soeben als Beispiel angeführten Silicaten eine Ermittlung des Sauerstoffs nur mittelbar aus der Bestimmung der andern Bestandtheile ermöglicht werden kann, gehören (soweit nicht etwa ihre Zusammensetzung zwar nicht auf analytischem, wohl aber auf synthetischem Wege hat ermittelt werden können):

Die meisten Anhydride der sauerstoffhaltigen Säuren, sowie ihre Hydrate selbst, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure u. s. w.; ferner gehören hierher alle nicht reducirbaren Metalloxyde, z. B. Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Natriumoxyd und die ihnen entsprechenden Hydroxyde, sowie auch diejenigen Metalloxyde, welche sich nicht in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung auflösen.

Bestimmung des Sauerstoffs in reducibaren Metalloxyden.

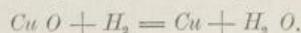
Dahingegen kann aber

1. in denjenigen Metalloxyden, welche beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt werden, der Sauerstoff auf folgende Weise bestimmt werden.

Beispiel:

Kupferoxyd, $Cu O$.

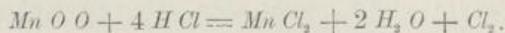
Das feingepulverte und völlig trockene Metalloxyd wird in ein kleines Porzellanschiffchen hineingewogen und dieses in eine Röhre von böhmischem Glase, wie sie auf S. 164 beschrieben worden ist, hineingeschoben. Die Röhre wird dann an ihrem vorderen Ende (wie bei der Wasserbestimmung, S. 164) mit zwei zu wägenden Absorptionsgefässen für Wasser, an dem hinteren Ende aber mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden. Sodann leitet man zunächst eine halbe Stunde völlig trockenen Wasserstoff durch das Rohr, um die Luft zu vertreiben und erhitzt darauf das Glasrohr anfangs gelinde, allmählig stärker. Man lässt sodann das Rohr so lange in Rothgluth, bis kein Wasser mehr entweicht, und lässt darauf im Wasserstoffstrom erkalten. Der Sauerstoff, z. B. des Kupferoxydes, $Cu O$, wird dabei nach folgender Gleichung in Wasser übergeführt:



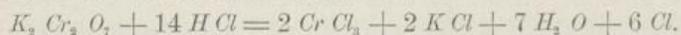
Nach dem völligen Erkalten des Apparates leitet man schliesslich noch etwa eine halbe Stunde wieder völlig trockene Luft durch die Absorptionsgefässe, um diese wieder mit atmosphärischer Luft zu füllen und wägt die Apparate. Die Gewichtszunahme derselben ergibt die Menge des bei der Reaction entstandenen Wassers, und daraus folgt dann die Menge des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffs.

Bestimmung des Sauerstoffs in den Superoxyden.

2. In denjenigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure freies Chlor entbinden, kann der Sauerstoffgehalt — theilweise oder ganz — durch die quantitative Bestimmung des bei dieser Reaction freiwerdenden Chlors bestimmt werden, z. B.:

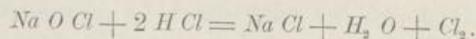


Hier wird also 1 Molecül Chlor frei, das äquivalent ist 1 Atom Sauerstoff, während allerdings in der vorliegenden Verbindung 2 Atome Sauerstoff enthalten sind, oder:



Das Kaliumpyrochromat enthält 7 Sauerstoffatome; es werden bei dieser Reaction aber nur 6 Chloratome frei, die äquivalent 3 Sauerstoffatomen sind.

Dahingegen wird bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natriumhypochlorit, $Na O Cl$, eine dem vorhandenen Sauerstoff äquivalente Menge von Chlor frei:



Das unter diesen Bedingungen ausgeschiedene freie Chlor wird stets volumetrisch bestimmt; s. Abschnitt II, B.

2. Schwefel. $S = 32.06$.

Von den Verbindungen des Schwefels sind in analytischer Hinsicht von besonderer Bedeutung der Schwefelwasserstoff, die schweflige Säure, die Schwefelsäure und die unterschweflige Säure. Die besonderen Bestimmungsweisen dieser Säuren und ihrer Salze sind daher in dem Folgenden ausführlicher besprochen.

In allen andern Verbindungen des Schwefels kann die quantitative Bestimmung dieses Elementes dadurch bewirkt werden, dass man den Schwefel durch Behandeln mit geeigneten Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Königswasser u. s. w.) in Schwefelsäure überführt und diese als Bariumsulfat wägt.

Bestimmung des Schwefels in schwefelhaltigen Verbindungen.

1. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Metallsulfide.

a) Die Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs.

Der freie Schwefelwasserstoff, z. B. im Schwefelwasserstoffwasser, wird am besten auf volumetrischem Wege bestimmt; s. Abschnitt II, B.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

b) Die Bestimmung der Metallsulfide.

A. Die Reactionen, die zur Zerlegung der Metallsulfide dienen.

Die Schwefelverbindungen der Metalle zerfallen in analytischer Hinsicht in die folgenden Gruppen:

1. Die erste Gruppe der Metallsulfide kann schon beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, zerlegt werden, nach der allgemeinen Formel:

Zerlegung der Metallsulfide durch Salzsäure.



Diese Aufschliessung wird in den wenigen überhaupt möglichen Fällen vorzugsweise nur zur Bestimmung der Metalle verwendet; der Schwefel aber nach den unten folgenden Methoden bestimmt.

Zu den in solcher Weise zerlegbaren Metallsulfiden gehören die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle; ferner

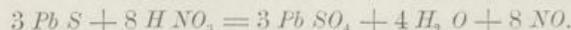
Eisensulfür, $Fe S$, Mangansulfür, $Mn S$, Zinksulfid, $Zn S$, Uranylsulfid, $U_2 O_3 S$, Cadmiumsulfid, $Cd S$, Zinnsulfür $Sn S$, Zinndisulfid, $Sn S_2$ und Antimon sesquisulfid, $Sb_2 S_3$ (Antimonpentasulfid, $Sb_2 S_5$, wird durch Chlorwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von freiem Schwefel gelöst).

Es ist aber bemerkenswerth, dass die natürlich vorkommenden Metallsulfide dieser ersten Gruppe durch Chlorwasserstoffsäure nur schwierig angegriffen werden, und dass daher bei der Analyse solcher Verbindungen die Aufschliessung statt durch Chlorwasserstoffsäure besser durch eines der folgenden Reagentien bewirkt wird.

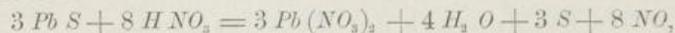
Zerlegung
der Metallsulfide
durch
Salpetersäure.

2. Die zweite Gruppe der Metallsulfide kann am besten durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure aufgeschlossen werden. Dieses Aufschliessungsmittel ist besonders dann angebracht, wenn die in dem Metallsulfide vorhandenen Metalle bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder von Königswasser schwer lösliche oder unlösliche Chloride bilden würden, wie z. B. Blei oder Silber.

Zu den durch Salpetersäure aufzuschliessenden Metallsulfiden gehört daher vor Allem der Bleiglanz, $Pb S$, welcher durch concentrirte Salpetersäure zum grösseren Theile in folgender Weise zu Bleisulfat, $Pb S O_4$, oxydirt wird:



Theilweise kann daneben aber auch die folgende Umsetzung stattfinden:



d. h. es entsteht nebenher auch etwas Bleinitrat.

Zerlegung
der Metallsulfide
durch Schmelzen
mit Soda und
Salpeter.

Wie die Salpetersäure auf nassem Wege, können ferner auch die Nitrate auf trockenem Wege zur Oxydation von Metallsulfiden benutzt werden; beim Zusammenschmelzen dieser Verbindungen mit Soda oder Pottasche und Salpeter entstehen neben Schwefelsäure die Carbonate, bezw. Oxyde der Metalle. Durch Auslaugen mit Wasser geht das schwefelsaure Alkali in Lösung, während die Metallverbindungen ungelöst zurückbleiben.

Zerlegung
der Metallsulfide
durch Halogene
und
durch Sauerstoff.

3. Die dritte sehr umfangreiche Gruppe wird von denjenigen Metallsulfiden gebildet, welche durch Chlorwasserstoffsäure entweder überhaupt nicht oder doch nur unvollständig zersetzt werden, und die sich ebenso auch durch Salpetersäure nicht glatt zerlegen lassen. Diese Gruppe, zu welcher die Mehrzahl der natürlich vorkommenden Sulfide gehört, kann durch die Einwirkung der Halogene,

Chlor oder Brom, oder auch durch die Einwirkung von Sauerstoff, bei verschieden hoher Temperatur leicht und vollständig aufgeschlossen werden.

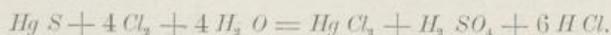
a) Die Aufschliessung der Sulfide durch Salzsäure und chlorsaures Kalium.

Die Zersetzung der Metallsulfide durch Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat ist dadurch bedingt, dass bei der Einwirkung der genannten beiden Reagentien auf einander freies Chlor entsteht:



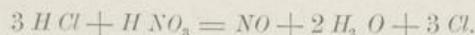
Zerlegung durch Salzsäure und Kaliumchlorat.

Das freigewordene Chlor aber wandelt die Metalle in Metallchloride um, während der Schwefel sofort zu Schwefelsäure oxydirt wird, z. B.:



b) Die Aufschliessung der Sulfide durch Königswasser.

In gleicher Weise verläuft auch die Einwirkung des Königswassers auf die Metallsulfide, da beim Vermischen von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure gleichfalls freies Chlor entsteht:



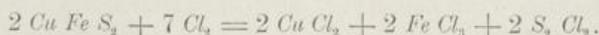
Zerlegung durch Königswasser.

Statt des Gemisches von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure kann auch Bromkönigswasser, d. h. ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure genommen werden.

Zerlegung durch Bromkönigswasser.

c) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Chlor.

Wenn man freies Chlor über ein feingepulvertes Metallsulfid hinüberleitet, so tritt alsbald unter lebhafter Erwärmung eine Umsetzung ein, indem sich Metallchloride und Halbchlorschwefel bilden, z. B.:



Zerlegung durch freies Chlor.

Wird diese Umsetzung durch Erhitzen zu Ende geführt, so wird ein Theil der entstandenen Chloride verflüchtigt und kann in einer Vorlage aufgefangen werden, während ein anderer Theil als nicht flüchtig zurückbleibt. Es wird auf diese Weise also gleichzeitig auch eine theilweise Trennung der ursprünglichen Bestandtheile des Sulfides bewirkt. In dem angeführten Falle würde z. B. der Halbchlorschwefel sich vollständig verflüchtigen, das Eisenchlorid zum

grösseren Theil, das Kupferchlorid aber als nicht flüchtig völlig zurückbleiben.

Diese Bestimmungsweise findet ganz besonders auch zur Analyse solcher Sulfide Anwendung, welche, wie die Fahlerze, eine grosse Anzahl verschiedener Bestandtheile enthalten.

d) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Brom.

Zerlegung durch
freies Brom.

In Bezug auf diese Aufschliessungsweise gilt das bei der Aufschliessung durch Chlor Gesagte: Es werden Bromide gebildet, die theilweise verflüchtigt werden, theilweise als nicht flüchtig zurückbleiben. Diese Bestimmungsweise verdient insofern vielleicht einen Vorzug vor der Aufschliessung durch Chlor, als der hierzu nöthige Bromstrom sich leichter regeln lässt als ein Chlorstrom.

e) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Sauerstoff.

Zerlegung durch
Sauerstoff.

Endlich können die Sulfide auch durch Erhitzen im Sauerstoffstrom oxydirt werden, indem dabei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt wird, die sich verflüchtigt, während die Metalle zu Metalloxyden oxydirt werden.

B. Die Ausführung der Versuche.

1. Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Chlorwasserstoffsäure.

Beispiel:

Antimonsulfid, $Sb_2 S_3$.

Cadmiumsulfid, $Cd S$.

Wenn es sich bei der Aufschliessung der durch Chlorwasserstoffsäure zerlegbaren Metallsulfide nur um die Bestimmung der Metalle handelt, so kann die Zersetzung in einer zunächst mit einem Deckglase bedeckten Porzellanschale durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vorgenommen werden. Nach beendigter Zersetzung wird die erhaltene Lösung bis zum völligen Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches auf dem Wasserbade eingedampft, und dadurch auch gleichzeitig ein etwa vorhandener Ueberschuss freier Säure entfernt. Sollte sich hierbei freier Schwefel ausgeschieden haben (z. B. bei der Analyse von Antimonpentasulfid), so kann dieser durch Zusatz von Bromwasser oder von Salpetersäure oxydirt und in Lösung gebracht werden.

Die Bestimmung und Trennung der Metalle in der erhaltenen Lösung geschieht dann in der bei den betreffenden Metallen angegebenen Weise.

Sobald aber auch der Schwefel dieser Metallsulfide quantitativ bestimmt werden soll, muss die Aufschliessung am besten nach einer der unten angegebenen Methoden vorgenommen und dadurch der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt werden, die bestimmt werden kann (s. unten).

2z. Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Salpetersäure.

Beispiel:

Bleiglanz, *PbS*.

Der Bleiglanz kann kleine Mengen von Arsen, Antimon, Silber, Kupfer, Eisen, Zink und Gangart enthalten.

Analyse
des Bleiglanz.

Wenn ein Metallsulfid durch Salpetersäure aufgeschlossen werden soll, so übergiesst man die sehr fein gepulverte und in einer bedeckten Porzellanschale befindliche Substanz vorsichtig und tropfenweise mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht = 1.4.

Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, fügt man noch etwas mehr Salpetersäure hinzu, und erwärmt auf dem Wasserbade schliesslich unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange, bis die Farbe des erhaltenen Sulfates zeigt, dass die ursprüngliche Substanz völlig oxydirt worden ist. Sodann nimmt man das Deckglas von der Schale herunter, spült es mit destillirtem Wasser sorgfältig ab und dampft auf dem Wasserbade die Flüssigkeit völlig ein. Der trockene Rückstand wird darauf mit Wasser aufgenommen und in der für jeden einzelnen Fall besonders zu überlegenden Weise weiter behandelt.

(In dem besonderen Falle der Analyse des Bleiglanzes wird der wesentlich aus Bleisulfat und Bleinitrat bestehende Rückstand in ein Becherglas gespült, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol das Blei vollständig als Bleisulfat gefällt und nach S. 101 weiter bestimmt.)

β) Die Bestimmung des Schwefels in Metallsulfiden durch Oxydation mittelst salpetersaurer Salze auf trockenem Wege.

Die
Aufschliessung
der Sulfide durch
Schmelzen mit
Kaliumcarbonat
und Kaliumnitrat.

Da bei der vorstehend beschriebenen Art der Aufschliessung — wenigstens bei Gegenwart von Blei — ein Theil des Schwefels als

Schwefelsäure an das Metall gebunden bleiben kann, so muss man, wenn es sich um eine besondere Bestimmung des Schwefels handelt, folgendermaassen verfahren:

Das fein gepulverte Sulfid wird in einem Porzellantiegel mit der mehrfachen Menge eines Gemisches von Kaliumcarbonat (2 Theile) und Kaliumnitrat (1 Theil) zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Mit der hierbei entstandenen Schwefelsäure geht ein Theil des Bleis, ferner eine kleine Menge von Kieselsäure (aus dem Porzellantiegel) in Lösung.

Zur Abscheidung des Bleis wird zunächst Kohlensäure in die Lösung eingeleitet, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat aber mit Salzsäure angesäuert und ganz zur Trockne gebracht. Dabei wird die Kieselsäure als unlöslich ausgeschieden, gleichzeitig aber auch die Salpetersäure, die bei der Bestimmung der Schwefelsäure hinderlich wirken könnte, vertrieben. Der trockene Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure abfiltrirt und in dem Filtrate schliesslich die Schwefelsäure in der auf S. 193 angegebenen Weise bestimmt.

3. Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Halogene oder durch Sauerstoff.

a) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat.

Beispiel:

Zinnober. $Hg S$.

Analyse
des Zinnobers.

Das zu analysirende Sulfid kann dadurch aufgeschlossen werden, dass man es in einer bedeckten Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure übergiesst, auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Mengen nicht zu viel festes Kaliumchlorat einträgt. Sobald die Oxydation beendet, also Alles in Lösung gegangen ist, wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der Rückstand wieder mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Sodann wird die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt und der entstandene Niederschlag von Bariumsulfat nach S. 42 weiter behandelt. Aus dem Filtrate aber fällt man das überschüssig zugesetzte Barium wieder durch Schwefelsäure aus, und bestimmt in der auch von diesem Niederschlage abfiltrirten Lösung schliesslich die vorher an den Schwefel gebundenen Metalle in der für diese Elemente bereits früher angegebenen Weise.

b) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Königswasser.

Analyse des
Kupferkies, des
Pyrits und der
Zinkblende.

Beispiele:

Kupferkies, $Cu Fe S_2$.

Schwefelkies (Pyrit), $Fe S_2$.

Zinkblende, $Zn S$.

Die Zinkblende kann Cadmium, Eisen und Kieselsäure enthalten.

Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Königswasser geschieht in der Weise, dass die sehr fein gepulverte Substanz in einer bedeckten Porzellanschale vorsichtig mit 1 Theil concentrirter Chlorwasserstoffsäure und 3 Theilen concentrirter Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis die Oxydation beendigt ist. Sodann wird das Deckglas von der Schale heruntergenommen, mit Wasser abgespült und die überschüssige Säure auf dem Wasserbade vollständig weggedampft. Der trockene Rückstand wird mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, von etwa vorhandener ungelöst bleibender Gangart abfiltrirt und aus dem Filtrate die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid ausgefällt. Die weitere Verarbeitung des (sehr sorgfältig auszuwaschenden) Niederschlages s. S. 42.

Aus dem Filtrate vom Bariumsulfat fällt man darauf das überschüssig zugesetzte Bariumchlorid wiederum durch Schwefelsäure aus, filtrirt auch diesen Niederschlag ab, und trennt endlich die noch in der Lösung verbleibenden Metalle nach den bei diesen Elementen angegebenen Methoden von einander.

Diese Bestimmungsweise erleidet nur bei der Analyse des Pyrits eine Aenderung.

Es ist nicht möglich, aus einer stark eisenhaltigen Lösung, wie sie bei der Aufschliessung des Pyrits gewonnen wird, die Schwefelsäure durch Bariumchlorid auszufällen, ohne dass nicht auch ein Theil des Eisens (wahrscheinlich als basisch schwefelsaures Salz) mit niedergeschlagen wird, und dass nicht nachher beim Glühen dieses Niederschlages ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt (Jannasch und Richards)*).

Man muss deswegen in diesem Falle — ebenso wie z. B. auch bei der Analyse des schwefelsauren Eisenoxyduls oder Eisenoxydes — erst das Eisen abscheiden, und dann erst die Schwefelsäure bestimmen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 39, 321.

Diese Abscheidung des Eisens geschieht in der Weise, dass die das Eisen (als Oxydsalz) enthaltende Lösung heiss mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt und der erhaltene Niederschlag von Eisenhydroxyd schon nach zehn Minuten etwa abfiltrirt und auf dem Filter mit siedend heissem Wasser ausgewaschen wird. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. S. 70.

In dem Filtrate vom Eisenhydroxyd kann darauf die Schwefelsäure nach vorherigem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure durch Bariumchlorid gefällt und nach S. 42 weiter bestimmt werden (Lunge*).

Analyse des Grauspiessglanz, des Rothgültigerzes, Bournonits und Fahlerzes.

c) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Chlor.

Beispiele:

Grauspiessglanz (Antimonglanz), $Sb_2 S_3$.

Das Mineral kann Arsen, Blei, Kupfer und Eisen in kleinen Mengen enthalten.

Dunkles Rothgültigerz (Antimonsilberblende), $Ag_3 Sb S_3$.

Lichtes Rothgültigerz (Arsensilberblende), $Ag_3 As S_3$.

Bournonit. $Sb_2 S_3 \cdot Cu_2 S \cdot 2 Pb S$.

Fahlerz, $M_4 Sb_2 S_7$ (und $M_4 As_2 S_7$) ($M = Hg, Ag, Cu, Fe, Zn$).

Die Fahlerze enthalten ausserdem in der Regel auch noch Gangart.

Zur Aufschliessung von Metallsulfiden im Chlorstrom dient der in Fig. 6 abgebildete Apparat.

Die Aufschliessung im Chlorstrom.

In eine trockene Röhre von böhmischem Glase, welche etwa 45 cm lang, 2—3 cm breit ist und deren Ende abwärts gebogen ist, wird ein gewogenes Porzellanschiffchen mit der fein gepulverten und abgewogenen Substanz hineingeschoben. Das vordere Ende der böhmischen Röhre, welche in eine Klammer eingespannt wird, steht mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung, das abwärts gebogene Ende der Röhre aber ist vermittelt eines gut schliessenden Korkstopfens mit einer kugelförmigen, zweifach tubulirten Vorlage verbunden. In diese Vorlage, welche zweckmässig gekühlt wird, bringt man so viel einer wässrigen Weinsäurelösung und verdünnter Salzsäure, dass die Spitze des Glasrohres eben in die Flüssigkeit eintaucht. Durch die zweite Oeffnung der kugelförmigen Vorlage wird ein einfach durchbohrter Korkstopfen hindurchgeführt, durch dessen Bohrung ein knieförmig gebogenes Glasrohr führt. Dieses letztere Rohr steht mit einem Erlenmeyer'schen Kolben in Verbindung, welcher gleichfalls mit Salzsäure und einer Weinsäurelösung etwa zu einem Drittheil

*) Taschenbuch f. Sodafabrikat., Berlin 1883, pag. 90, und Journ. f. prakt. Chem (1889) 39, 239.

angefüllt ist; und endlich ist dieser Erlenmeyer'sche Kolben mit einem offenen Becherglase verbunden, in welches Natronlauge zur Absorption des überschüssigen Chlors hineingegeben wird.

Nachdem der ganze Apparat zusammengesetzt und die Substanz in die Glasröhre eingeführt ist, beginnt man damit, einen Chlorstrom über das Sulfid in mässig schnellem Tempo hinüberzuleiten.

Die alsbald von selbst eintretende Erwärmung des Schiffchens zeigt den Beginn der Umsetzung an. Die Reaction wird schliesslich, sobald die Einwirkung des Chlors nicht mehr allzu heftig stattfindet, durch Erwärmen mit nicht zu grosser Flamme — unter Benutzung

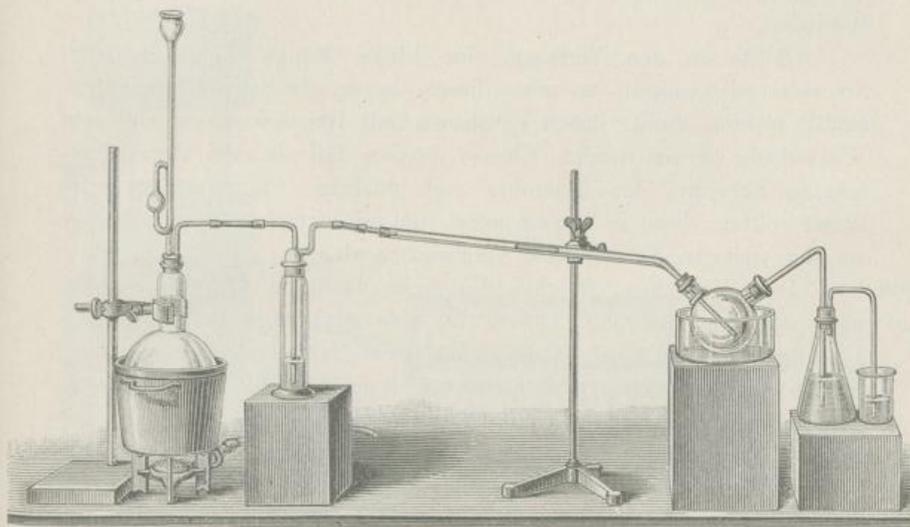


Fig. 6.

eines Bunsen'schen Brenners — zu Ende geführt. Die hierbei sich verflüchtigenden Chloride werden, so weit sie sich in der Röhre selbst festsetzen sollten, durch vorsichtiges Erwärmen fort und in die Vorlage hineingetrieben.

Dabei muss man sich in Acht nehmen, das Schiffchen nicht zu stark zu erhitzen, damit nicht ein Verspritzen der schliesslich in dem Schiffchen schmelzenden, nicht flüchtigen Metallchloride eintritt.

Sobald eine Einwirkung des Chlors nicht mehr bemerkbar ist und flüchtige Metallchloride nicht mehr entweichen, schaltet man den Chlorentwicklungsapparat aus, verbindet dafür die Trockenflasche mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate und lässt nun, während die

Die Verarbeitung
der flüchtigen
Chloride.

Röhre erkaltet, einen Kohlensäurestrom durch die Glasröhre hindurch gehen, um das Chlor völlig zu vertreiben. Schliesslich nimmt man den Apparat auseinander, vereinigt den Inhalt der kugelförmigen Vorlage und des Erlenmeyer'schen Kolbens in einem Becherglase mit einander, und fällt aus dieser Lösung die durch weitere Oxydation des verflüchtigten Chlorschwefels entstandene Schwefelsäure heiss durch Bariumchlorid aus. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages s. S. 42. In dem Filtrate von dem Bariumsulfate fällt man zunächst das überschüssig zugesetzte Bariumchlorid wiederum durch Schwefelsäure aus, und trennt schliesslich die in der Lösung noch verbleibenden Metalle nach den für jeden einzelnen Fall zu überlegenden Methoden.

(Sollte in den Vorlagen eine kleine Menge nicht oxydirten Schwefels sich zeigen, so muss dieser, bevor die Schwefelsäure ausgefällt werden kann, durch Erwärmen mit Bromwasser auf dem Wasserbade oxydirt werden. Ebenso müssen, falls in dem abwärts geneigten Schenkel der Glasröhre sich flüchtige Chloride festgesetzt haben sollten, diese in Wasser gelöst und mit dem Inhalte der Vorlage vor der weiteren Verarbeitung vereinigt werden.)

Die Verarbeitung
der
nicht flüchtigen
Chloride.

Das Schiffchen, welches die nicht flüchtigen Chloride enthält, wird aus der Glasröhre heraus in eine geräumige Porzellanschale hineingebracht, und mit Wasser und etwas Salpetersäure übergossen. Sollten kleine Mengen der nicht flüchtigen Chloride in der Röhre sich festgesetzt haben, so müssen auch diese durch Behandeln mit Salpetersäure aus der Röhre herausgebracht und in die Porzellanschale hineingebracht werden. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade werden diese Chloride bis auf etwa vorhandenes Chlorsilber in Lösung gebracht. Ebenso bleibt auch die etwa vorhandene Gangart ungelöst zurück. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, und in dem Filtrate die weitere Bestimmung vorgenommen. Das auf dem Filter etwa verbliebene Chlorsilber aber wird durch Erwärmen mit Ammoniak in Lösung gebracht, durch Filtration von der ungelöst zurückbleibenden Kieselsäure getrennt, und aus der ammoniakalischen Lösung schliesslich durch Salpetersäure wieder ausgefällt und nach S. 103 weiter behandelt.

d) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Brom.

Die
Aufschliessung
im Bromstrom.

Die Aufschliessung der Metallsulfide durch freies Brom beruht, wie schon angeführt, auf dem gleichen Principe wie die Aufschliessung im Chlorstrom. Auch ist der zu dieser Aufschliessung dienende, in

Fig. 7 abgebildete Apparat im Wesentlichen ebenso angeordnet, wie bei der Aufschliessung durch Chlor.

Ein Unterschied besteht nur darin, dass das Brom in diesem Falle nicht erst dargestellt zu werden braucht, sondern dass man flüssiges Brom in folgender Weise verwenden kann.

In eine Waschflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel wird Brom hineingegeben, und diese Waschflasche einerseits mit der Glasröhre, in welcher die Zersetzung vorgenommen werden soll, andererseits mit einer zweiten Waschflasche verbunden, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Diese zweite Waschflasche steht mit einem Luft-

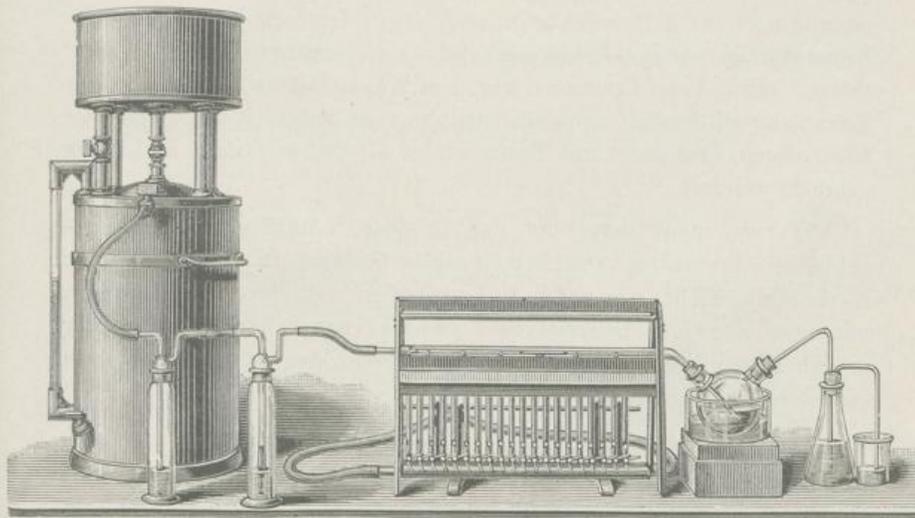


Fig. 7.

gasometer oder auch mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung.

Die Glasröhre, in welche das Porzellanschiff mit der zu analysirenden Substanz hineingeschoben wird, sowie die Vorlagen werden ebenso beschickt und mit einander verbunden, wie dies auf S. 189 bereits beschrieben ist.

Nachdem der ganze Apparat angeordnet ist, lässt man einen langsamen Luft- oder Kohlensäurestrom durch die mit Brom gefüllte Waschflasche hindurchgehen. Dieser Gasstrom wird dadurch mit Brom beladen, und das Brom wirkt nun beim Zusammentreffen mit dem Sulfide oxydirend auf dieses ein. Um den entstehenden Bromschwefel,

sowie die flüchtigen Bromide aus der Röhre zu vertreiben, wird diese am besten mit Hilfe eines kleinen Verbrennungsofens anfangs gelinde, allmählig stärker, aber nicht zu stark, erhitzt. Sobald die Zersetzung beendet ist, die nicht flüchtigen Bromide noch nicht geschmolzen sind, flüchtige Bromide aber nicht mehr entweichen, vertreibt man den Bromdampf wiederum aus dem ganzen Apparate durch Luft oder Kohlensäure, indem man einfach die mit Brom gefüllte Waschflasche aus dem Apparate ausschaltet, den Gasstrom aber noch weiter gehen lässt. Schliesslich nimmt man den Apparat auseinander, und verarbeitet den Inhalt der Vorlagen wie den Inhalt des Porzellanschiffchens ebenso, wie dies auf S. 190 angegeben ist. Dabei ist nur noch zu berücksichtigen, dass der in der Vorlage angesammelte Bromschwefel etwas schwieriger als der Chlorschwefel durch Wasser zersetzt wird. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt indessen diese Zersetzung schliesslich auch ein, und der etwa ausgeschiedene Schwefel kann durch Erwärmen mit Brom wieder als Schwefelsäure in Lösung gebracht werden.

Ferner muss man, um das in dem Schiffchen etwa zurückgebliebene Bromsilber von beigemengter Gangart zu trennen, diesen Niederschlag nicht, wie auf S. 190 angegeben, mit Ammoniak, sondern mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium behandeln. Aus der so erhaltenen Lösung kann dann das Bromsilber durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausgefällt werden.

Die
Aufschliessung
durch Erhitzen
im
Sauerstoffstrom.

e) Die Aufschliessung der Metallsulfide durch Sauerstoff.

Beispiel:
Pyrit, FeS_2 .

In ähnlicher Weise wie durch die Halogene können Metallsulfide, z. B. der Pyrit, auch durch Erhitzen im Sauerstoffstrom aufgeschlossen werden. Man kann hierzu den auf S. 191 abgebildeten Apparat benutzen, nur werden die Vorlagen statt mit Salzsäure und Weinsäure, entweder mit Bromwasser oder bequemer mit einer Wasserstoff-superoxydlösung gefüllt.

Nachdem das Schiffchen mit dem Pyrit in die Glasröhre eingeführt ist, leitet man trockenes Sauerstoffgas durch die Röhre und erhitzt diese langsam, von hinten nach vorne vorschreitend, mit allmählig verstärkten Flammen. Sollte die Reaction zu heftig werden, so müssen die Sauerstoffzufuhr und das Erhitzen gemässigt werden.

Schliesslich wird etwa eine Viertelstunde noch ziemlich stark erhitzt, und der Apparat nach dem Erkalten im Sauerstoffstrom auseinandergenommen.

In der Vorlage wird die Schwefelsäure bestimmt, der Inhalt des Schiffchens aber in Salzsäure gelöst und zur Bestimmung der Metalle verwandt.

2. Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze. Die Bestimmung der schwefligen Säure.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze wird am besten auf volumetrischem Wege bewirkt; s. Abschnitt II, B.

3. Die Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Salze.

a) Die Bestimmung der freien Schwefelsäure. Die Bestimmung der Schwefelsäure.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem Wege, wie auch auf maassanalytischem Wege geschehen. Die letztere Bestimmungsweise s. Abschnitt II, B.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure beruht auf der Abscheidung dieser Säure durch in Wasser lösliche Bariumsalze als Bariumsulfat. Bei dieser Bestimmungsweise sind im Allgemeinen die gleichen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten wie bei der umgekehrten Bestimmung des Bariums durch Schwefelsäure (siehe S. 41). Es ist also auch, um eine möglichst schnelle Klärung der Lösung zu erreichen, die Fällung in der Hitze vorzunehmen und ausserdem die Lösung durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure, bezw. Salpetersäure anzusäuern. Als Fällungsmittel benutzt man in der Regel eine Bariumchloridlösung. Nur dann, wenn neben der Schwefelsäure auch noch Halogenwasserstoffsäuren in der Lösung vorhanden sind, deren Menge gleichfalls bestimmt werden soll, oder wenn die Lösung durch Chloride fällbare Metalle, z. B. Silber, enthält, so bewirkt man die Fällung der Schwefelsäure nicht durch Bariumchlorid, sondern durch Bariumnitrat.

In beiden Fällen ist aber ein ganz besonders sorgfältiges Auswaschen des Bariumsulfates mit heissem Wasser unerlässlich, weil dieses Salz sonst erhebliche Mengen der im Ueberschuss zugesetzten Bariumsalze zurückhalten kann, und dann zu viel Bariumsulfat gefunden wird. Auf diesen Umstand ist ganz besonders namentlich dann zu achten, wenn die Fällung der Schwefelsäure aus salpeter-

saurer Lösung oder durch Bariumnitrat vorgenommen werden muss, weil dieses Salz schwieriger als das Bariumchlorid aus dem Niederschlage durch Auswaschen zu entfernen ist. Man macht es daher in diesem Falle zweckmässig auch wohl so, dass man nach völliger Klärung der Lösung zunächst die Flüssigkeit von dem ausgefallten Bariumsulfat abgiesst (durch das Filter), ohne den Niederschlag aufzurühren, den Niederschlag einige Male mit heissem Wasser übergiesst, aufkocht, absitzen lässt und dann erst den Niederschlag auf dem Filter sammelt.

Die weitere Verarbeitung des Niederschlages von Bariumsulfat siehe S. 42.

Die Analyse der Sulfate.

b) Die Bestimmung der Schwefelsäure in den Sulfaten.

In den in Wasser löslichen Sulfaten lässt sich die Schwefelsäure in der gleichen Weise, wie wenn diese Säure im freien Zustande vorhanden wäre, und unter Beobachtung der gleichen Vorichtsmaassregeln ermitteln. Nur bei der Analyse der in Wasser nicht löslichen Sulfate ist eine zuvorige Aufschliessung dieser Salze erforderlich.

Diese geschieht entweder durch Kochen des betreffenden Sulfates mit einer wässrigen Lösung von reiner Soda oder durch Schmelzen des Salzes mit reiner fester Soda.

Die Trennung der Schwefelsäure von den Halogenwasserstoffsäuren.

Die Trennung der Schwefelsäure von den Halogenwasserstoffsäuren.

Von den Halogenwasserstoffsäuren kann die Schwefelsäure getrennt werden, indem sie durch Bariumnitrat ausgefällt wird.

Der dabei entstehende Niederschlag muss indessen sehr sorgfältig ausgewaschen werden (vgl. S. 193f.). In dem Filtrate vom Bariumsulfat können nach Beseitigung des Bariumnitrates durch Schwefelsäure die Halogenwasserstoffsäuren durch Silbernitrat gefällt werden.

Oder man fällt erst die Halogenwasserstoffsäuren durch Silbernitrat, beseitigt das überschüssige Silber durch Salzsäure und fällt dann die Schwefelsäure wie vorher.

Die Analyse der unterschwefligen Säure.

4. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure, bzw. ihrer Salze, geschieht auf maassanalytischem Wege; s. Abschnitt II, B.

Vierte Gruppe:

Die Gruppe des Stickstoffs (Stickstoff und Phosphor).

1. Stickstoff. $N = 14.04$.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks, NH_3 , und der Ammoniumsalze ist bereits auf S. 31 f. beschrieben worden. Es folgt daher hier nur noch die quantitative Bestimmung der wichtigsten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs:

der salpetrigen Säure
und der Salpetersäure.

1. Salpetrige Säure, $NOOH$.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure und ihrer Salze geschieht stets auf volumetrischem Wege, indem diese Säure durch ein Oxydationsmittel von bekanntem Wirkungswerthe (Kaliumpermanganat) zu Salpetersäure oxydirt wird.

Die Analyse der salpetrigen Säure.

Das Nähere siehe im Abschnitt II, B.

2. Salpetersäure, HNO_3 .

Beispiel:

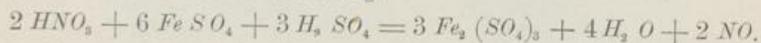
Kaliumnitrat, KNO_3 .

Die quantitative Bestimmung der freien Salpetersäure kann auf volumetrischem Wege geschehen; s. Abschnitt II, B.

Die Analyse der Salpetersäure.

Die Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen gründet sich darauf, dass die Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Eisenoxydulsalze zu Stickoxyd, NO , reducirt wird, nach der Gleichung:

Analyse der Nitrate.



Das entweichende Stickoxyd kann in einer graduirten Röhre aufgefangen, sein Volumen bestimmt und daraus die Gewichtsmenge der Salpetersäure berechnet werden.

Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat besteht aus folgenden Theilen (vgl. Fig. 8):

1. Einem Kölbchen von starkem Glase von etwa 150 cc Inhalt, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird, und in welches die zu analysirende Substanz hineingebracht wird.

Durch die eine Bohrung des Stopfens wird ein nicht zu langes unter einem Winkel von etwa 45° gebogenes Glasrohr eingeführt, das an seinem äusseren Ende vermittelt eines Kautschukschlauches mit einem etwas längeren und geraden Glasrohr in Verbindung steht. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn verschlossen werden.

Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht ein gleichfalls unter einem Winkel von etwa 45° gebogenes Glasrohr, dessen ausserhalb des Kölbchens befindlicher abwärts gebogener Schenkel etwas weiter herunterragt als die erste Röhre, und an welches sich mittelst eines Kautschukschlauches eine letzte Röhre anschliesst, über deren unteres Ende ein Kautschukschlauch zu ihrem Schutze gezogen werden kann. Der die beiden letzteren Glasröhren verbindende Schlauch ist gleichfalls durch einen Quetschhahn verschliessbar.

2. Durch die letztere Röhre kann das Kölbchen mit einem Eudiometer verbunden werden, das sich in einer Wanne (einfach

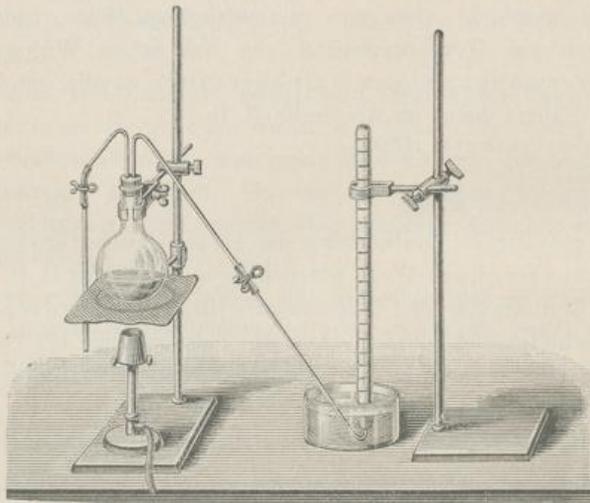


Fig. 8.

in einer standfesten grösseren Krystallisirschale) befindet. Die Wanne sowie das Eudiometer wird mit einer 10% igen Natronlauge oder einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt.

Die zur Füllung des Eudiometers dienende wässrige Lösung wird zuvor durch Auskochen von Luft vollständig befreit. Bei Beginn des Versuches wird das Eudiometer mit dieser Natronlauge gefüllt, aber noch nicht über die Entbindungsröhre gesetzt.

3. Endlich braucht man für den Versuch noch eine stark saure, nahezu gesättigte Lösung von Eisenchlorür (erhalten durch Auflösen von Eisenpulver in Salzsäure).

Diese Lösung wird in ein Becherglas hineingegeben, in welchem durch aufgeklebte Papierstreifen die Volumina von je 25 cc angegeben sind.

Man verfährt, nachdem Alles in Stand gesetzt ist, folgendermaassen:

0.1—0.2 g des zu analysirenden Nitrates werden in das Kölbchen hineingewogen und in nicht zu viel Wasser aufgelöst. Sodann kocht man, um die atmosphärische Luft völlig auszutreiben und dadurch einer späteren Oxydation des entstehenden Stickoxydes vorzubeugen, ohne die Röhren zu verschliessen, die wässrige Lösung auf, verschliesst aber nach einiger Zeit die in die Wanne führenden Röhren durch Zusammendrücken des beide verbindenden Kautschukschlauches mittelst der Finger.

Falls durch das Kochen die Luft vollständig ausgetrieben worden ist, steigt die Natronlauge in der in sie eintauchenden Röhre schnell in die Höhe.

Man verschliesst dann den an dieser Röhre befindlichen Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn, lässt aber die andere seitliche Röhre noch offen, bis die Flüssigkeit in dem Kolben auf etwa 10 cc eingedampft ist. Man unterbricht dann das Erhitzen, verschliesst die bis dahin noch offen gehaltene Röhre durch Aufsetzen eines Quetschhahnes auf den darin befindlichen Kautschukschlauch, und füllt die nach unten in die Luft ragende Glasröhre mit destillirtem Wasser. Nachdem darauf das Eudiometer über das Gasentbindungsrohr gesetzt worden ist, und in dem Kolben sich ein Vacuum gebildet hat — kenntlich an dem Zusammendrücken der Schläuche — bringt man die Eisenchlorürlösung in das mit den Marken versehene Becherglas, taucht die mit Wasser gefüllte Röhre in die Eisenchlorürlösung und öffnet den Quetschhahn.

Durch den Luftdruck wird die Lösung in den Kolben hineingetrieben. Nachdem man etwa 20 cc der Eisenchlorürlösung so in den Kolben hineingebracht hat, verschliesst man den Quetschhahn wieder und erwärmt, anfangs vorsichtig, bei noch geschlossen gehaltenen Glasröhren. Sobald die Schläuche anfangen, sich aufzublasen, wird der zum Eudiometer führende Schlauch geöffnet und das entwickelte Stickoxydgas in das Eudiometer hineingeleitet.

Zuletzt wird die Flamme verstärkt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Salzsäure anfängt, überzugehen, mit stark knatterndem Geräusch von der Natronlauge absorbirt wird, und das Gasvolumen sich nicht weiter vermehrt.

Sobald dies erreicht ist, entfernt man die Gasentbindungsröhre aus dem Eudiometer, öffnet die zweite seitliche Röhre und entfernt die Flamme.

Das Eudiometer wird darauf in einen mit kaltem Wasser gefüllten hohen Cylinder gebracht. Nach etwa einer Stunde kann das Volumen des Stickoxydes abgelesen, die Temperatur des Wassers und der Barometerstand bestimmt werden.

Das so gefundene Volumen muss auf 0° und einen Druck von 760 mm reducirt werden.

Bezeichnet V das beobachtete Gasvolumen, B den beobachteten Barometerstand und w die Tension des Wasserdampfes bei t° (der beobachteten Temperatur), so wird das reducirte Volumen, V_0 :

$$V_0 = \frac{760 (1 + 0.00367 \cdot t)}{V (B - w)}$$

Wird dieser Werth mit 0.002413, d. h. dem Gewicht von 1 cc Stickoxyd, multiplicirt, so findet man schliesslich die Gewichtsmenge des Stickoxydes in Grammen.

2. Phosphor. $P = 31.03$.

Von den Verbindungen des Phosphors ist als besonders wichtig für die Analyse hier nur die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure aufgeführt.

Die quantitative Bestimmung der Orthophosphorsäure.

Beispiele:

Dinatriumphosphat, $HNa_2PO_4 \cdot 12H_2O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Calciumphosphat, $HCaPO_4 \cdot 2H_2O$.

Apatit, $3Ca_3(PO_4)_2 + CaFl_2 (CaCl_2)$.

Analyse
des Apatits.

Der Apatit enthält ausserdem kleine Mengen von Eisen, Aluminium, Magnesium, Kalium, Natrium und Fluor.

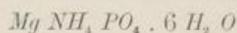
Zur Bestimmung der Metalle und der Phosphorsäure kann das Mineral durch Salzsäure aufgeschlossen werden. Zur Bestimmung des Chlors aber behandelt man den Apatit (2–3 g) mit Silbernitrat und Salpetersäure, und trennt die etwa mitausgeschiedene Kieselsäure von dem Chlorsilber durch Auflösen des letzteren in Ammoniak (vgl. S. 190). Das Fluor wird aus dem Verluste bestimmt.

Die Bestimmungs-
weisen der
Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kann entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt werden.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure s. im Abschnitt II, B.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wird die Phosphorsäure 1. als phosphorsaures Ammoniummagnesium,



gefällt und als pyrophosphorsaures Magnesium, $Mg_2 P_2 O_7$; gewogen.

Dieser Bestimmung kann

2. eine Fällung als phosphormolybdänsaures Ammonium voraufgehen, das aber nicht als solches gewogen, sondern darauf wieder nach 1 in phosphorsaures Ammoniummagnesium übergeführt wird.

1. Die Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammoniummagnesium. Die Fällung durch Magnesi-
mischung.

Wenn die Phosphorsäure oder ein in Wasser lösliches phosphorsaures Salz sich allein in der Lösung befindet, so kann die Phosphorsäure sofort auf folgende Weise ausgefällt werden. Man fügt zunächst zu der Lösung Ammoniak, bis zur deutlich ammoniakalischen Reaction, sodann Salmiak in genügender Menge (um eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd durch das Ammoniak zu verhindern) und darauf Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat. Der aus der Lösung sich ausscheidende krystallinische Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, nach S. 45 weiter behandelt und schliesslich als Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2 P_2 O_7$, gewogen.

Diese Bestimmungsweise ist nicht ohne Weiteres anwendbar, wenn irgend welche durch Ammoniak auch bei Gegenwart von Salmiak fällbare Metalle in der Lösung vorhanden sind, wie z. B. Eisen und Aluminium; oder wenn das zu analysirende Phosphat nicht in Wasser, sondern nur in Säuren löslich ist, und aus dieser sauren Lösung durch Ammoniak wieder ausgefällt wird.

In diesen Fällen muss vielmehr die Phosphorsäure zunächst durch molybdänsaures Ammonium aus saurer Lösung ausgefällt werden.

2. Die Ausfällung der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat als phosphormolybdänsaures Ammonium. Die Fällung durch Ammonium-
molybdat.

Wenn die Phosphorsäure in den soeben angeführten Fällen nicht aus ammoniakalischer Lösung durch Magnesiämischung ausgefällt werden kann, so scheidet man sie aus salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdat als gelbes phosphormolybdänsaures Ammonium aus.

Dabei dürfen keine Chloride oder freie Chlorwasserstoffsäure in der Lösung vorhanden sein, da diese reducirend auf die Molybdänsäure einwirken. Man verfährt dann folgendermaassen:

Das in Wasser nicht lösliche Phosphat wird, gleichgiltig ob noch andere durch Ammoniak fällbare Metalle, z. B. Eisen und Aluminium, zugegen sind oder nicht, durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, und die klare (wenn nöthig filtrirte) Lösung mit einer nicht zu geringen Menge von Ammoniummolybdat versetzt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade führt man die Abscheidung des phosphormolybdänsauren Ammoniums herbei, filtrirt dieses nach mehrstündigem Stehen ab, und reinigt den Niederschlag durch Auswaschen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrat.

Sodann setzt man ein reines Becherglas unter den Trichter, auf welchem sich der Niederschlag befindet, übergiesst diesen mit heissem, verdünntem Ammoniak, und bringt dadurch das phosphormolybdänsaure Ammonium wieder in Lösung. Nachdem Alles in Lösung gegangen ist, wird schliesslich die Phosphorsäure wieder in der unter 1 beschriebenen Weise als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Diese Methode der Bestimmung der Phosphorsäure findet insonderheit dann stets Anwendung, wenn phosphorsaure Erdalkalimetalle, bezw. solche Mineralien, in denen diese Salze neben andern Verbindungen vorkommen, zu analysiren sind.

Da diese Salze in Wasser nicht löslich sind, so müssen sie durch Behandeln mit Säuren in Lösung gebracht werden. Aus den so erhaltenen sauren Lösungen werden aber die Erdalkaliphosphate durch das Gruppenreagens der Eisengruppe (Ammoniak, Ammoniumchlorid und Schwefelammonium) zusammen mit dieser Gruppe wieder niedergeschlagen, und wenn es sich dann darum handelt, die Erdalkaliphosphate von den andern Verbindungen der Eisengruppe zu trennen, so scheidet man die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat aus.

Es bleibt nur noch übrig zu erwähnen, in welcher Weise die von dem phosphormolybdänsauren Ammonium abfiltrirte Lösung, in welcher sich die vorher an die Phosphorsäure gebundenen Metalle, sowie andere Verbindungen der Eisengruppe finden können, weiter verarbeitet wird.

Um das Molybdän aus der Lösung herauszuschaffen, wird die saure Lösung mit Ammoniak neutralisirt, mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Das zuerst entstandene Molybdänsulfid wird dann in Lösung gebracht, und ebenso bleiben auch die Erdalkalimetalle in Lösung, während die Metalle der Eisengruppe nun frei von Phosphorsäure als Sulfide,

die Erdmetalle aber als Hydroxyde ausgefällt, abfiltrirt und in der auf S. 89 ff. angegebenen Weise weiter verarbeitet werden.

Um in dem Filtrate von dem Schwefelammonium-Niederschlage schliesslich auch die Erdalkalimetalle zu bestimmen, säuert man diese Lösung zunächst mit Salzsäure an und scheidet dadurch das Molybdänsulfid wieder aus.

(Es ist zweckmässig, dabei nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure zur Lösung hinzuzugeben, damit das Molybdänsulfid nicht theilweise wieder gelöst wird. Sollte eine eintretende Blaufärbung der Lösung darauf hinweisen, dass eine kleine Menge von Molybdän wieder in Lösung gegangen ist, so fällt man dieses durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas aus.)

Nachdem das Molybdänsulfid durch Filtration beseitigt ist, kann schliesslich die Bestimmung der Erdalkalimetalle in der auf S. 49 ff. angegebenen Weise vorgenommen werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Halogenwasserstoffsäuren und von der Schwefelsäure. Die Trennung der Phosphorsäure von andern Säuren.

Von den Halogenwasserstoffsäuren kann die Phosphorsäure getrennt werden, indem die ersteren Säuren durch Silbernitrat aus salpetersaurer Lösung ausgefällt werden.

Ebenso geschieht die Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure, indem die letztere Säure durch Bariumchlorid aus salzsaurer Lösung zuerst ausgeschieden wird.

Fünfte Gruppe:

Die Gruppe des Bors.

Bor. $B = 11.01$.

Beispiele:

Borax, $Na_2 B_4 O_7 \cdot 10 H_2 O$.

Das Salz ist in Wasser löslich.

Boracit, $2 Mg_3 B_6 O_{15} + Mg Cl_2$.

Der Boracit enthält ausserdem Eisen.

Boronatrocalcit, $Na_2 B_4 O_7 + 2 Ca B_4 O_7 + 18 H_2 O$.

Die leichte Flüchtigkeit der Borsäure einerseits und die leichte Löslichkeit der borsaurigen Salze in andern Salzlösungen andererseits bedingen es, dass nur eine einzige brauchbare unmittelbare quantitative Bestimmungsweise der Borsäure bekannt ist. Aber auch diese Methode liefert nicht durchaus genaue Ergebnisse und kann nur eine Die Bestimmungsweise der Borsäure.

beschränkte Anwendung finden. Denn sie ist nur dann anzuwenden, wenn die Borsäure sich allein oder in Form eines Alkalisalzes in der Lösung befindet. Man wägt in diesem Falle

1. die Borsäure als Borfluorkalium, $BF_3 \cdot KFl$.

Wenn die Borsäure aber an andere Metalle gebunden war, so muss dieser Bestimmung

2. eine Ueberführung der betreffenden Borate in borsäure Alkalien voraufgehen. Diese Umwandlung geschieht durch Schmelzen des borsäuren Salzes mit Kaliumcarbonat.

3. Endlich kann die Borsäure in den Salzen anderer Metalle als der Alkalien auch mittelbar dadurch bestimmt werden, dass man die Mengen der andern Bestandtheile in dem zu analysirenden Körper feststellt, und aus dem verbleibenden Reste die Menge der Borsäure ermittelt.

1. Die Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium.

Die Ueberführung
in
Borfluorkalium.

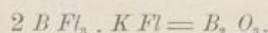
Wenn die Borsäure sich allein oder als ein Alkalisalz in der Lösung befindet, so wird diese Lösung in einer Platinschale mit einem kleinen Ueberschuss einer Lösung von reinem Kaliumhydroxyd versetzt, überschüssige reine Flusssäure (welche beim Verdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterlassen darf) hinzugefügt und die Lösung auf dem Wasserbade (unter dem Abzuge!) zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Borfluorkalium, $BF_3 \cdot KFl$, und Fluorwasserstoff-Fluorkalium, $HFl \cdot KFl$, besteht, wird mit einer Auflösung von 1 Theil Kaliumacetat in 4 Theilen Wasser übergossen, und dadurch das Fluorwasserstoff-Fluorkalium (sowie andere etwa noch vorhandene Alkalisalze) in Lösung gebracht. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und unter häufigem Umrühren wird das ungelöst zurückbleibende Borfluorkalium auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, und zunächst durch die Lösung des Kaliumacetates ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Fluoride mehr enthält, also auf Zusatz von Calciumchlorid keinen Niederschlag mehr gibt. Schliesslich wird das Kaliumacetat durch Nachwaschen des Niederschlages auf dem Filter mit Alkohol vom specifischen Gewichte 0.85 völlig verdrängt, und das Filter mit dem Borfluorkalium bei 100° getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet.

Schliesslich ist es nothwendig, das Borfluorkalium noch auf eine etwaige Verunreinigung durch Kieselfluorkalium zu prüfen. Wird

ein blaues Lackmuspapier durch den auf dem Filter befindlichen Niederschlag beim Anfeuchten mit Wasser geröthet, und findet beim Eintragen eines Theiles des Niederschlages in kalte concentrirte Schwefelsäure ein Aufbrausen (Entwicklung von Fluorwasserstoff) statt, so ist dem Borfluorkalium noch Kieselfluorkalium beigemischt. Man wägt in diesem Falle den auf dem Filter verbliebenen Rest, löst ihn in kochendem Wasser auf, und scheidet durch mehrfach wiederholtes Versetzen der Lösung mit Ammoniak, Eindampfen bis zur Trockne, Wiederauflösen in siedendem Wasser und Filtriren die Kieselsäure vollständig ab. Schliesslich wird der wieder eingedampfte Rückstand mit einer Kaliumacetatlösung übergossen, und das ungelöst bleibende Borfluorkalium wie vorhin zur Wägung gebracht.

Hat man auf diese Weise ermittelt, wie viel Kieselsäure der auf dem Filter noch verbliebenen Menge des Borfluorkaliums in Gestalt von Kieselfluorkalium beigemischt war, so ergibt sich leicht, wie viel dieses letzteren Salzes in der Gesamtmenge des Borfluorkaliums sich fand, mithin auch, wie viel reines Borfluorkalium darin enthalten war.

2 Molecüle Borfluorkalium entsprechen dann 1 Molecül Borsäureanhydrid:



2. Die Ueberführung borsaurer Salze in Kaliumborat.

Wenn in dem zu analysirenden Borate neben den Alkalien oder an Stelle derselben andere Metalle, z. B. Erdalkalimetalle, Metalle der Eisengruppe u. s. w. vorhanden sind, so schmilzt man die feingepulverte Substanz in einem Platintiegel mit etwa der vierfachen Menge von reinem Kaliumcarbonat zusammen.

Die Analyse
borsaurer Salze.

Dabei entsteht borsaures Kalium, während die genannten andern Metalle in Carbonate, bezw. in Oxyde, übergeführt werden. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so bleiben diese Verbindungen ungelöst zurück, während das borsaure Kalium in Lösung geht, und nun in der unter 1 beschriebenen Weise in Borfluorkalium übergeführt werden kann.

3. Die mittelbare Bestimmung der Borsäure.

Wenn man die Borsäure nicht selbst bestimmen will, so zersetzt man die zu analysirenden borsauern Salze durch Erhitzen mit Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure, bestimmt in der nach völliger Zersetzung der zunächst entstandenen Fluoride erhaltenen schwefelsauren Lösung alle Metalle, und berechnet die Mengen der ihnen entsprechenden Metalloxyde.

Mittelbare
Bestimmung der
Borsäure.

Bestimmt man sodann auch noch die andern etwa vorhandenen Bestandtheile, z. B. das Krystallwasser, und zieht die so gefundenen Procentzahlen von 100 ab, so erfährt man aus dem Unterschiede die Menge des Borsäureanhydrides, B_2O_3 .

Sechste Gruppe:

Die Gruppe des Siliciums (Silicium und Kohlenstoff).

1. Silicium. $Si = 28.4$.

1. Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure kann

1. als Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6 , abgeschieden und bestimmt werden.

2. Ferner kann die Kieselfluorwasserstoffsäure maassanalytisch bestimmt werden; siehe Abschnitt II, B, oder man kann

3. diese Säure auch mittelbar aus dem Gewichtsunterschiede ermitteln.

1. Die Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorkalium.

Die Bestimmung
als
Kieselfluorkalium.

Wenn die Kieselfluorwasserstoffsäure sich allein in der Lösung befindet, so kann sie durch eine wässrige Lösung von Kaliumchlorid, die in geringem Ueberschuss hinzugefügt wird, als Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6 , ausgefällt werden. Um die Abscheidung vollständig zu machen, fügt man ein gleiches Volumen Alkohol zur Lösung, und sammelt den erhaltenen Niederschlag nach mehrstündigem Stehen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter. Durch Auswaschen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser wird der Niederschlag gereinigt, und bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt.

2. Die maassanalytische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure siehe im Abschnitt II, B.

3. Die mittelbare Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Mittelbare
Bestimmung der
Kieselfluor-
wasserstoffsäure.

Eine brauchbare Methode zu unmittelbarer Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure in ihren Salzen ist zur Zeit noch nicht bekannt.

Man beschränkt sich daher bei der Analyse solcher Salze darauf, dass man eine abgewogene Menge des betreffenden Salzes durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale

zunächst auf dem Wasserbade völlig zersetzt, und in der nach dem Abrauchen des Fluorsiliciums und der Fluorwasserstoffsäure hinterbleibenden schwefelsauren Lösung die Metalle bestimmt. Durch einfache Rechnung ergibt sich dann die Menge der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche diesen Metallen entspricht.

2. Die Bestimmung der Kieselsäure in den Silicaten.

Bei der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure in den Silicaten ist in erster Linie ganz besonders darauf zu achten, dass diese Substanzen zu einem ausserordentlich feinen staubförmigen Pulver verrieben sein müssen, wenn ihre Aufschliessung glücken soll. Man muss daher sehr harte Silicate vor der Aufschliessung auch noch durch sehr feinmaschige Leinwand „beuteln“.

Vorbereitung der Silicate zur Analyse.

Trotz der beim Pulvern angewandten Sorgfalt widersetzen sich häufig die Silicate der Einwirkung auch concentrirter Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Man hat daher bei einem jeden Silicate das richtige Aufschliessungsmittel durch besondere Versuche zu wählen.

A. Die zur Aufschliessung der Silicate dienenden Reactionen.

In Bezug auf die Zersetzbarkeit durch Chlorwasserstoffsäure zerfallen die Silicate in zwei grosse Gruppen:

1. Diejenigen Silicate, welche durch Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur zerlegbar sind.

Die Aufschliessung der Silicate.

In diese Gruppe gehören vor Allem die krystallwasserhaltigen Silicate oder die Zeolithe.

Aufschliessung durch Salzsäure bei 100°.

Aber auch einige wasserfreie Silicate, z. B. einige Granate, zeigen die Eigenschaft, wenigstens nachdem sie vorher zum Schmelzen erhitzt wurden, durch Salzsäure zerlegt zu werden.

2. Eine zweite sehr grosse Gruppe von Silicaten ist dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Chlorwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck überhaupt nicht oder doch nur sehr unvollständig zerlegt werden. Die in diese Gruppe hineingehörigen Silicate sind meistens auch wasserfrei.

Um sie aufzuschliessen, kann man verschieden verfahren.

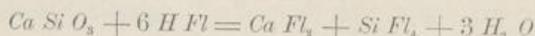
a) Nach neueren Versuchen von Jannasch*) gelingt die Aufschliessung der bei Wasserbadtemperatur gegen Chlorwasserstoffsäure widerstandsfähigen Silicate durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren auf höhere Temperatur.

Aufschliessung durch Salzsäure unter Druck.

*) Ber. 1891 (24). 273 ff.

Aufschliessung
durch Flusssäure.

b) Die Aufschliessung der durch Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur nicht zerlegbaren Silicate kann ferner durch Erhitzen mit Flusssäure geschehen. Da hierbei nach der Gleichung, z. B.:



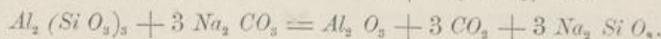
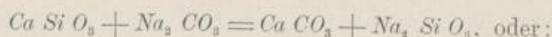
Siliciumfluorid entsteht, das gasförmig entweicht, so ergibt sich, dass die Kieselsäure nach dieser Methode nicht unmittelbar bestimmbar ist.

Die bei dieser Umsetzung ferner sich bildenden Metallfluoride müssen nach völliger Zersetzung des Silicates durch Abrauchen mit Schwefelsäure wieder zerlegt und so in die leichter löslichen Sulfate übergeführt werden:



Aufschliessung
durch
Alkalicarbonate.

c) Eine dritte Methode zur Aufschliessung der durch Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur nicht zerlegbaren Silicate besteht darin, dass man diese mit Alkalicarbonaten — am besten mit einem Gemisch von Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat — zusammenschmilzt. Dabei wird die Kieselsäure an die Alkalimetalle gebunden, und die so entstehenden Alkalisilicate sind durch Salzsäure leicht zerlegbar. Die Metalle aber, welche an die Kieselsäure gebunden waren, werden je nach ihrer Natur entweder in Carbonate oder in Oxyde umgewandelt, z. B.:



Die auf solche Weise entstehenden Carbonate oder Oxyde der Metalle sind aber sämtlich durch Salzsäure zerlegbar, bezw. in Lösung zu bringen. Wird daher die erhaltene Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur behandelt, so gehen alle Metalle als Chloride in Lösung, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt und auf einem Filter gesammelt werden kann.

Es ist also in diesem Falle eine Wägung und Bestimmung der Kieselsäure möglich.

Dafür ist hier aber selbstverständlich eine Bestimmung der Alkalimetalle nicht mehr möglich, und es muss deswegen bei den nicht leicht aufschliessbaren Silicaten, um alle Bestandtheile zu ermitteln, ein Theil durch Flusssäure aufgeschlossen, ein anderer Theil aber durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten in eine lösliche Form übergeführt werden.

B. Die Ausführung der Versuche.

1. Die Aufschliessung der Silicate durch Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur.

Beispiele:

Natrolith (Mesotyp), $Na_2 Al_2 Si_8 O_{10} + 2 H_2 O$.

Das Mineral kann auch noch Spuren von Eisen, Calcium und Kalium enthalten.

Wollastonit, $Ca Si O_3$.

Das Mineral kann auch kleine Mengen von Eisen, Mangan, Magnesium, Kohlensäure und Wasser enthalten.

Scolecit, $Ca (Al_2) Si_8 O_{10} + 3 H_2 O$.

Das krystallwasserhaltige Mineral enthält neben Aluminium und Calcium auch Spuren von Kalium und Natrium.

Stilbit (Desmin), $Ca (Al_2) Si_6 O_{16} + 6 H_2 O$.

Dieses Silicat enthält Kieselsäure, Aluminium, Calcium; ferner Spuren von Eisen, Magnesium, Kalium und Natrium, sowie Krystallwasser.

Olivin, $Mg_2 Si O_4$.

Neben dem Magnesium finden sich in diesem Mineral auch wechselnde Mengen von Eisen, sowie Spuren von Aluminium (Nickel), Mangan und Calcium.

Kieselzinkerz (Galmei), $Zn Si O_4 \cdot H_2 O$.

Der Galmei kann ausserdem Blei, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium und Kohlensäure in wechselnden Mengen enthalten.

Zur Aufschliessung der leicht zersetzbaren Silicate durch Chlorwasserstoffsäure wird das auf das Sorgfältigste feingepulverte Silicat in einer gut glasirten Porzellanschale oder besser noch in einer Platinschale mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und auf dem Wasserbade unter wiederholtem Umrühren mit einem Glasstabe oder besser einem Platindrahte zur Trockne gebracht. Um sicher eine vollständige Zersetzung des Silicates herbeizuführen, übergiesst man es darauf zum zweiten Male mit concentrirter Salzsäure, bringt wieder zur Trockne, und wiederholt dies noch ein drittes Mal, falls man beim Umrühren mit dem Glasstabe noch harte Theilchen wahrnehmen sollte. Schliesslich wird die Schale mit dem trockenen Inhalt eine Stunde in einem Lufttrockenschrank bis auf 110° erhitzt, um die ausgeschiedene Kieselsäure völlig unlöslich zu machen. Zur weiteren Trennung der Metalle von der Kieselsäure übergiesst man darauf das Gemisch derselben in der Schale mit heissem Wasser und verdünnter Salzsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Metallchloride vollständig in Lösung gegangen sind, und filtrirt die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure ab.

Analyse
des Natroliths,
Wollastonits,
Scolecits, Stilbits,
Olivins und
Kieselzinkerzes.

Aufschliessung
durch Salzsäure
bei 100° .

Nachdem dieselbe durch Auswaschen mit heissem Wasser völlig gereinigt ist, wird sie getrocknet.

Die vollständig ausgewaschene Kieselsäure muss rein weiss aussehen.

Nach dem Trocknen des Filters wird die Kieselsäure in einen Platintiegel hineingebracht, das Filter in der Platinspirale verbrannt und die Kieselsäure wiederholt, zuletzt mit der Gebläseflamme, bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt. Um festzustellen, ob die Kieselsäure völlig rein war, raucht man sie darauf mit Flusssäure auf dem Wasserbade wiederholt ab. Es darf dabei kein Rückstand im Tiegel hinterbleiben. Sollten aber der Kieselsäure noch Metalle beigemischt gewesen sein, so würden diese als Fluoride hinterbleiben. Dieselben werden dann durch Erwärmen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt, durch Behandeln mit Wasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht, und die Lösung schliesslich auf die etwa vorhandenen Metalle weiter verarbeitet.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird zweckmässig, weil kleine Mengen von Kieselsäure mit in Lösung gegangen sein können, nochmals in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der trockene Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, und eine etwa noch ungelöst zurückbleibende kleine Menge von Kieselsäure mit dem Hauptniederschlag vereinigt und verarbeitet.

In dem von der Kieselsäure völlig befreiten Filtrate werden schliesslich die vorhandenen Metalle in der früher angegebenen Weise von einander getrennt.

Aufschliessung
durch Salzsäure
unter Druck.

2a. Die Aufschliessung der Silicate durch Chlorwasserstoffsäure unter Druck.

Nach den schon angeführten Untersuchungen von Jannasch ist eine Aufschliessung solcher Silicate, welche durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur und unter gewöhnlichem Drucke nicht zerlegt werden, möglich, wenn man diese Silicate mit Chlorwasserstoffsäure (4 Vol. concentrirte Chlorwasserstoffsäure und 1 Vol. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren 10—12 Stunden auf 190 bis 210° erhitzt. Da unter diesen Bedingungen aber auch das Glasrohr angegriffen würde, so muss das äusserst feingepulverte Silicat zunächst in ein längliches Platinrohr (von 178 mm Länge und 15 mm Breite) hineingebracht werden. Darauf gibt man zu der Substanz in das Platinrohr 100 cc Chlorwasserstoffsäure von der angegebenen Concentration, verschliesst das Platinrohr durch eine (in der Mitte durch eine eingelöthete engere Platinröhre offen gehaltene)

Platinkapsel, und schiebt das Platinrohr in ein starkwandiges böhmisches Kaliglasrohr hinein. Darauf gibt man auch in dieses Rohr noch Chlorwasserstoffsäure (so dass das Platinrohr sich zur Hälfte darin befindet), vertreibt die Luft aus dem Glasrohre durch Kohlensäure und schmilzt das Glasrohr sorgfältig zu. Nachdem die Erhitzung in der beschriebenen Weise vorgenommen worden und die Röhre erkaltet ist, wird sie geöffnet, der Inhalt in eine Platinschale hineingespült und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wird wieder in Wasser und Salzsäure aufgenommen, die nicht gelöste Kieselsäure abfiltrirt, und aus dem Filtrate eine kleine Menge in Lösung gegangenen Platins durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt.

Die weitere Verarbeitung des Filtrates auf die darin vorhandenen Metalle geschieht in der sonst üblichen Weise.

Die beschriebene Methode hat vor der Aufschliessung durch Flusssäure oder derjenigen durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten den Vorzug, dass sie eine Bestimmung der Kieselsäure und der Alkalimetalle in der gleichen Menge Substanz gestattet. Ihrer allgemeineren Anwendbarkeit steht nur die nothwendige Benutzung einer besonderen und mit der Zeit anscheinend abgenutzt werdenden Platinröhre hindernd im Wege.

2 b. Die Aufschliessung der Silicate durch Flusssäure.

Beispiele:

Kalifeldspath (Orthoklas), $K_2 Al_2 Si_6 O_{14}$.

Der Feldspath kann auch kleine Mengen von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium und Natrium enthalten.

Analyse des
Kalifeldspaths,
Augits, Granats
und des Glases.

Augit, $n R Si O_3 + R_2 O_3$ ($R = Fe, Ca, Mg$; $R = Al, Fe$).

Neben den angeführten Metallen können auch noch Mangan, Kalium und Natrium vorhanden sein.

Granat, $R_2 R_2 Si_3 O_{12}$ ($R = Fe, Mn, Ca, Mg$; $R = Al, Cr, Fe$).

Der Granat kann Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, sowie auch Fluor enthalten.

Glas.

Das Glas kann ausser Kieselsäure, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium (sowie auch Blei) enthalten.

Die zur quantitativen Aufschliessung der Silicate dienende Flusssäure muss völlig rein sein, und darf beim Verdunsten in einer Platinschale keinen Rückstand hinterlassen. Andernfalls müsste sie nochmals aus einer Platinretorte destillirt werden.

Buchka, Lehrbuch der analyt. Chemie. II. Theil.

Aufschliessung
durch Flusssäure.

Die aufzuschliessende, auf das Feinste gepulverte und gebeutelte Substanz wird in eine nicht zu kleine Platinschale hineingebracht, zweckmässig mit einer kleinen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure übergossen (um die sonst zuweilen sehr heftige Einwirkung der Flusssäure zu mildern), und darauf vorsichtig und anfangs in kleinen Mengen die Flusssäure hinzugefügt. Unter einem gut ziehenden Abzuge dampft man darauf den Inhalt der Platinschale auf dem Wasserbade ganz zur Trockne, und wiederholt dieses Abrauchen mit Flusssäure noch ein- oder zweimal, um sicher zu sein, dass das Silicat völlig zersetzt worden ist.

Der Rückstand wird darauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure (in nicht zu grossem Ueberschusse!) durchfeuchtet, und so lange noch auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine stechend riechenden Dämpfe von Flusssäure mehr entweichen. Wenn die Aufschliessung durch die Flusssäure vollständig war, und auch die dabei entstandenen Fluoride völlig durch die Schwefelsäure zersetzt worden sind, so muss der Rückstand der Sulfate sich beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure völlig auflösen, es sei denn, dass in dem Silicate auch solche Metalle vorhanden waren, welche, wie z. B. das Barium, ein unlösliches Sulfat bilden.

Sollte beim Erwärmen des Inhaltes der Platinschale mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher Rückstand hinterbleiben, so ist zunächst zu versuchen, ob dieser nicht bei einem nochmaligen Behandeln mit Flusssäure und darauf mit Schwefelsäure in eine lösliche Form übergeführt werden kann. Ist das aber nicht der Fall, so muss die schliesslich erhaltene salzsaure Lösung von dem ungelösten Rückstande abfiltrirt, und dieser Rückstand, welcher unlösliche Sulfate, z. B. von Barium oder Strontium, enthalten könnte, in der bei den Sulfaten auf S. 193 angegebenen Weise weiter aufgeschlossen werden.

Die auf solche Weise erhaltene Lösung enthält alle Metalle, welche vorher an die Kieselsäure gebunden waren, und kann nun in der bei den Metallen angegebenen Weise weiter verarbeitet werden.

Es sei dabei nochmals besonders hervorgehoben, dass bei dieser Methode der Aufschliessung auch die Alkalimetalle in der Lösung bestimmt werden können.

2c. Die Aufschliessung der Silicate durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten. (Beispiele s. unter 2b auf S. 209.)

Zerlegung der
Silicate durch
Schmelzen mit
Natrium- und
Kaliumcarbonat.

Das Aufschliessen der Silicate durch Alkalicarbonate geschieht stets in einem Platintiegel. Statt nur reines entwässertes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat zu verwenden, nimmt man am besten

auf 1 Theil des äusserst feingepulverten Silicates ein Gemisch von 1 Theil reiner entwässerter Soda und 3 Theilen reiner wasserfreier Pottasche. Von diesem Gemisch wird zunächst eine kleine Menge in den Platintiegel hineingebracht. Sodann schüttet man das feingepulverte Silicat in den Tiegel, gibt den Rest der Alkalicarbonate dazu, und rührt die Substanzen mittelst eines sauberen Platindrahtes innig durcheinander. Nachdem der Platindraht darauf mit Hilfe einer kleinen Federfahne abgestäubt ist, wärmt man den Platintiegel (mit daraufgelegtem Deckel) zunächst mit der Bunsen'schen Flamme vorsichtig an, und erhält darauf das Gemisch mittelst der Gebläseflamme etwa eine halbe Stunde im Fluss. Der erkaltete Tiegel wird mit Inhalt darauf in eine geräumige und mit einem Deckglase zu bedeckende Porzellanschale hineingelegt, die Schmelze durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade zunächst aufgeweicht, und darauf vorsichtig bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung Salzsäure in kleinen Mengen in die Schale hineingegeben.

Sobald die Carbonate völlig zersetzt sind und die Schmelze sich völlig vom Tiegel abgelöst hat, nimmt man vorsichtig den Tiegel nebst Deckel aus der Schale heraus, spült beide sorgfältig mit Wasser ab, spült auch das Deckglas ab, und dampft nun die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade an einem gegen Staub geschützten Orte bis zur Trockne ein.

Um die Kieselsäure völlig unlöslich zu machen, wird der trockene Rückstand darauf nochmals mit etwas concentrirter Salzsäure durchfeuchtet, wieder zur Trockne gebracht, und schliesslich die Schale mit Inhalt noch eine Stunde in einem Lufttrockenschranke bis auf 110° erhitzt. Sodann wird der trockene Rückstand in der Schale mit Wasser und etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt, und die erhaltene Lösung der Metallechloride von der ungelöst zurückbleibenden Kieselsäure abfiltrirt.

Die auf dem Filter verbleibende Kieselsäure muss rein weiss aussehen; andernfalls ist entweder die Aufschliessung nicht vollständig gewesen, oder es sind der Kieselsäure noch basische Metallechloride beigemischt, die durch ferneres Auskochen oder Auswaschen mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser entfernt werden können.

Sobald die Kieselsäure vollständig auf das Filter gebracht und genügend ausgewaschen worden ist, trocknet man sie bei 100° , bringt die Kieselsäure darauf in einen Platintiegel, verbrennt das Filter in der Platinspirale, und erhitzt die Kieselsäure auf freiem Feuer bis zum gleichbleibenden Gewichte. Schliesslich ist es zweckmässig, auch

hier nicht ein Abrauchen der Kieselsäure mit Flusssäure zu unterlassen, um sich von der Reinheit der Kieselsäure zu überzeugen.

Sollte in Folge nicht genügend feinen Pulverns oder zu kurzen Erhitzens mit dem Alkalicarbonate die Aufschliessung unvollständig geblieben sein, und die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure daher auch durch längeres Auskochen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nicht rein weiss werden, so bleibt nichts Anderes übrig, als den Niederschlag zu trocknen, das Filter in der Platinspirale zu verbrennen, und die Schmelze mit den Alkalicarbonaten nochmals in der gleichen Weise vorzunehmen wie vorhin. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung werden die in dem betreffenden Silicate enthaltenen Metalle in der nachstehend angegebenen Weise von einander getrennt.

3. Die Verarbeitung der Lösung, in welcher sich die vorher an die Kieselsäure gebundenen Metalle befinden.

Die Trennung der Metalle von einander.

Die Bestimmung und Trennung der Metalle von einander in der Lösung, welche nach Filtration der durch Salzsäure ausgeschiedenen Kieselsäure oder nach dem Abrauchen des Silicates mit Flusssäure und Schwefelsäure erhalten worden war, geschieht im Allgemeinen nach den gleichen Methoden, welche auch sonst zur Trennung der Metalle von einander benutzt werden.

Nur wird man im Allgemeinen auf die Metalle der Arsen- und Kupfergruppe in dieser Lösung keine Rücksicht zu nehmen haben, und die Eisengruppe sogleich entweder durch Ammoniak, Ammoniumchlorid und Schwefelammonium, oder wenn nur Eisen und Aluminium vorliegen, nach vorheriger Oxydation durch Salpetersäure, durch Ammoniak und Chlorammonium ausfällen können.

Im Uebrigen werden von der Eisengruppe im Allgemeinen nur Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan und Zink zu berücksichtigen sein; von den Erdalkalimetallen in der Regel nur Calcium und Magnesium, und von den Alkalimetallen Kalium und Natrium. Ausserdem findet sich in einigen selteneren Silicaten, z. B. im Lithionglimmer, auch noch Lithium.

Die Trennung dieser Metalle von einander ergibt sich aus dem bei diesen Gruppen im Einzelnen Gesagten.

Etwas verwickelter gestaltet sich nur noch die Analyse der Silicate, wenn in diesen Mineralien auch noch Fluor, Borsäure, Titansäure oder phosphorsaure Erdalkalimetalle vorhanden sind, oder endlich, wenn auch noch festzustellen ist, ob das

vorhandene Eisen als Oxydulsalz oder als Oxydsalz vorlag, bzw. wie viel Eisen als Oxydulsalz und wie viel Eisen als Oxydsalz vorhanden war. Diese Fälle müssen wegen ihrer Wichtigkeit für die Analyse der Silicate hier noch kurz besprochen werden.

1. Die Analyse fluorhaltiger Silicate.

Beispiel:

Apophyllit, $4 (H_2 Ca Si_2 O_6 + H_2 O) + K Fl$.

Das Mineral ist durch Salzsäure aufschliessbar.

Analyse des
Apophyllits.

Bei der Analyse fluorhaltiger Silicate begnügt man sich in der Regel damit, die Bestimmung der Kieselsäure und der mit dieser verbundenen Metalle auszuführen, das Fluor aber nur qualitativ nachzuweisen, und seine Menge mittelbar dadurch zu bestimmen, dass man feststellt, wie viel Theile nach Berechnung der Kieselsäure und der Metalloxyde in Procentzahlen noch an 100 Theilen fehlen.

Bestimmung der
Metalle in fluor-
haltigen Silicaten.

Zur Bestimmung der Metalle können die fluorhaltigen Silicate wie sonst auch aufgeschlossen werden, d. h. wenn sie durch Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zerlegbar sind, so können sie in der auf S. 207 beschriebenen Weise aufgeschlossen werden. Andernfalls werden sie durch Flusssäure zerlegt und nach S. 209 weiter behandelt.

Sobald es sich aber auch um die Bestimmung der Kieselsäure handelt, ist Rücksicht darauf zu nehmen, dass beim Erwärmen solcher fluorhaltiger Silicate mit Chlorwasserstoffsäure — wenn sie überhaupt durch diese Säure angegriffen werden — ein Theil des Siliciums sich mit dem Fluor verbinden und als Siliciumfluorid, $Si Fl_4$, fortgehen kann. Man erleidet dann also einen Verlust an Silicium.

Bestimmung der
Kieselsäure
in fluorhaltigen
Silicaten.

In diesem Falle verfährt man zur Bestimmung der Kieselsäure nach *Hampe**) am besten folgendermaassen:

Man schmilzt das fluorhaltige Silicat (0.5–1 g) mit der acht- bis zehnfachen Menge von entwässertem Borax zusammen, und erhält etwa 20 Minuten im Schmelzfluss. Die geschmolzene Masse wird darauf in eine Platinschale geschüttet, mit dem Tiegel bedeckt, und nach dem Erkalten mit heissem Wasser behandelt, bis die Schmelze (nach einigen Tagen) völlig zerfallen ist. Darauf wird der Inhalt der Platinschale mit halb so viel Salmiak versetzt, als man Borax angewandt hatte, und erwärmt, bis Ammoniak durch den Geruch nur noch schwach wahrnehmbar ist. Dadurch wird die Kieselsäure gefällt, und dieser

*) „Chem. Zeitg.“ 1891, pag. 1521 f.

Niederschlag mit dem gleichfalls ungelöst gebliebenen borsäuren Aluminium (und borsäurem Calcium) auf einem Platin- oder Kautschuktrichter abfiltrirt und gut ausgewaschen. Das Filtrat, das noch kleine Mengen von Kieselsäure enthalten kann, wird in der Platinschale zur Trockne gebracht, etwas über 100° erhitzt, und nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Ammoniumcarbonat aufgenommen. Die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure wird wiederum abfiltrirt, und das Filtrat nochmals in gleicher Weise wie vorhin behandelt, bis keine Kieselsäure mehr zurückbleibt.

Die auf dem Filter gesammelten Niederschläge werden nach dem Trocknen und Verbrennen der Filter mit der vierfachen Menge Soda zusammengeschmolzen, und die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt und eingedampft.

Der trockene Rückstand wird wiederum mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, und die nun hinterbleibende reine Kieselsäure schliesslich auf einem Filter gesammelt und nach S. 208 weiter behandelt.

2. Die Analyse borhaltiger Silicate.

Beispiel:

Datolith, $H_2 Ca_2 B_2 Si_2 O_{10}$.

Das Mineral kann ausserdem Aluminium und Magnesium enthalten.

Analyse
des Datoliths.

Zerlegung bor-
haltiger Silicate.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Metalle werden die borhaltigen Silicate, so weit sie überhaupt durch Chlorwasserstoffsäure zerlegbar sind, durch diese Säure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zersetzt. Beim Eindampfen zur Trockne verflüchtigt sich schon ein Theil der Borsäure mit den Wasserdämpfen. Der trockene Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure abfiltrirt und nach S. 208 weiter behandelt.

Bestimmung des
Aluminiums
in borhaltigen
Silicaten.

Wird aus dem Filtrate das Aluminium durch Ammoniak ausgefällt, so fällt gleichzeitig auch die noch in Lösung gebliebene Borsäure aus. Um diese von dem Aluminium zu trennen, erwärmt man den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag nach dem Verbrennen des Filters in einer Platinschale mit Flusssäure und Schwefelsäure. Dabei verflüchtigt sich das Bor als Borfluorid, während das Aluminium als Sulfat zurückbleibt. Dieses kann nochmals gelöst, das Aluminium durch Ammoniak gefällt und der erhaltene Niederschlag nach S. 56 f. weiter behandelt werden.

Um auch die Borsäure zu bestimmen, wird ein anderer Theil des Silicates mit Kaliumcarbonat (der vierfachen Menge) zusammen geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt und dadurch Kieselsäure und borsaures Kalium in Lösung gebracht.

Bestimmung der Borsäure in borhaltigen Silicaten.

Aus der von den nebenher entstandenen Metallcarbonaten und Metalloxyden abfiltrirten Lösung wird zunächst die Kieselsäure durch Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak (einer Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak) ausgefällt, das Filtrat aber in einer Platinschale mit Flusssäure eingedampft, und die Borsäure schliesslich nach S. 202 als Borfluorkalium bestimmt.

3. Die Bestimmung der Titansäure in den Silicaten.

Beispiel:

Frischschlacke.

Analyse der Frischschlacke.

Die Frischschlacke kann Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium, Magnesium, ferner Phosphorsäure, sowie auch Titansäure enthalten.

Die Aufschliessung der titanhaltigen Silicate geschieht in der gleichen Weise wie sonst. Wenn das Silicat, wie die Frischschlacke, durch Salzsäure zerlegbar ist, so wird die feingepulverte Substanz in einer Porzellan- oder Platinschale mit Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zersetzt und nach S. 207 weiter behandelt.

Zerlegung titanhaltiger Silicate.

Andernfalls kann die Substanz zunächst durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen und nach S. 210 weiter behandelt werden. Mit der Kieselsäure zusammen bleibt die Titansäure ungelöst zurück. Um beide Säuren von einander zu trennen, wird dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters in einem Platintiegel mit saurem, schwefelsaurem Kalium zusammengeschmolzen

Laugt man nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus, so geht die Titansäure (und eine vielleicht noch vorhandene kleine Menge von Eisen und Aluminium) in Lösung, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt.

Die letztere wird nach S. 211 weiter behandelt.

Um die Titansäure aus der Lösung auszufällen (und wenn dies noch nöthig, von Eisen und Aluminium zu trennen) wird die schwefelsaure Lösung zunächst zur Reduction des vorhandenen Eisens mit schwefliger Säure versetzt. Darauf erhitzt man die Lösung zum Sieden, und fällt die Titansäure durch längeres Kochen der Lösung, am besten unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäuregas und unter stetem Ersatz des verdampften Wassers, aus.

Abscheidung der Titansäure.

Die ausgeschiedene Titansäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und schliesslich als Titansäureanhydrid, TiO_2 , gewogen.

Trennung der
Titansäure vom
Aluminium und
Eisen.

Zweckmässig schmilzt man auch noch den aus dem Filtrate durch Natriumacetat ausgeschiedenen Niederschlag von basisch essigsaurem Aluminium und Eisen mit saurem, schwefelsaurem Kalium zusammen, um eine kleine, anfangs in Lösung verbliebene, und dann mit dem Eisen und Aluminium ausgeschiedene Menge von Titansäure in gleicher Weise wie vorhin von diesen Metallen zu trennen.

4. Die Bestimmung der phosphorsauren Erdalkalimetalle in den Silicaten.

Zerlegung
phosphorsäure-
haltiger Silicate.

Nachdem die Aufschliessung des phosphorsäurehaltigen Silicates ganz so wie die Beschaffenheit des Silicates dies sonst erfordert haben würde, vorgenommen, und die Eisengruppe durch Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium ausgefällt worden ist, wird der Niederschlag der Eisengruppe nicht wie sonst in Chlorwasserstoffsäure, sondern in Salpetersäure gelöst, und die erhaltene Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Zu der salpetersauren Lösung wird darauf Ammoniummolybdat in nicht zu geringer Menge hinzugefügt, und durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade die Phosphorsäure als gelbes phosphormolybdänsaures Ammonium ausgefällt. Die weitere Verarbeitung des Niederschlages wie der Lösung geschieht dann in der bereits auf S. 200 angegebenen Weise.

Ausfällung
der
Phosphorsäure.

5. Die Bestimmung der Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze in den Silicaten.

Bestimmung der
Gesamtmenge
des Eisens.

Wenn es sich darum handelt, zu ermitteln, wie viel des in einem Silicate vorhandenen Eisens als Oxydulsalz und wie viel als Oxydsalz vorhanden war, so schliesst man zunächst einen Theil des Silicates nach einer der bereits beschriebenen Methoden auf, und bestimmt in der von der Kieselsäure befreiten Lösung die Gesamtmenge des Eisens, nachdem es von den andern Metallen getrennt worden ist, in der auf S. 70 angegebenen Weise.

Bestimmung des
Eisenoxyduls im
Silicate.

Darauf wird die Menge des vorhandenen Eisenoxydulsalzes in folgender Weise ermittelt.

Zerlegung durch
Schwefelsäure.

Wenn das Silicat durch Schwefelsäure aufschliessbar ist, so erhitzt man eine abgewogene Menge des Silicates in einem zugeschmolzenen Rohre von böhmischen Glase mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 190—200°. Nach dem Erkalten wird die Glasröhre

geöffnet, der Inhalt mit Hilfe von ausgekochtem und dadurch von Luft befreitem Wasser in einen Kolben hineingespült, und darauf die Menge des vorhandenen Eisenoxydulsalzes auf volumetrischem Wege mit Hilfe einer Kaliumpermanganatlösung in der im Abschnitt II, B angegebenen Weise bestimmt.

Ist so die Gesamtmenge des Eisens und darauf die Menge des Eisenoxydulsalzes ermittelt worden, so ergibt sich ohne Weiteres auch die Menge des vorhandenen Eisenoxydes.

Wenn aber das Silicat nicht durch Schwefelsäure aufschliessbar ist, so zersetzt man das Mineral zunächst nach einer der bereits angegebenen Methoden, und bestimmt die Gesamtmenge des vorhandenen Eisens.

Darauf schliesst man einen zweiten Theil des Silicates durch Flusssäure unter Ausschluss der Luft in folgender Weise auf.

Zerlegung durch Flusssäure unter Ausschluss von Luft.

Das feingepulverte Silicat wird in eine Platinschale hineingewogen, auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure und Flusssäure übergossen, und eine zweifach tubulirte Glocke (die obere Hälfte einer Woulff'schen Flasche, deren Boden abgesprengt worden) darüber gesetzt. Durch die eine Oeffnung der Glocke wird Kohlensäureanhydrid eingeleitet, durch die andere Oeffnung wieder abgeleitet und nun die Zersetzung des Silicates in der auf S. 209f. beschriebenen Weise vorgenommen.

Da die Luft hierbei ausgeschlossen ist, so kann eine Oxydation des vorhandenen Eisenoxydulsalzes nicht stattfinden. Werden daher nach beendigter Zersetzung, erst des Silicates und dann des Fluorides, die erhaltenen Sulfate in Wasser gelöst, so kann das Eisenoxydulsalz wiederum auf volumetrischem Wege durch Kaliumpermanganat bestimmt werden.

Das vorhandene Eisenoxydsalz ergibt sich schliesslich wieder aus dem Unterschiede.

2. Kohlenstoff. $C = 12.0$.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs in den kohlenstoffhaltigen Verbindungen geschieht im Allgemeinen immer gleichzeitig mit der Bestimmung des Wasserstoffs in diesen Körpern durch Erhitzen derselben mit einem sauerstoffabgebenden Mittel (Kupferoxyd oder Bleichromat). Dabei wird der Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid, CO_2 , der Wasserstoff aber zu Wasser, H_2O , oxydirt.

Bestimmungsweise des Kohlenstoffs.

Indem man diese Verbrennungsproducte wägt, erfährt man, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff in der analysirten Verbindung enthalten war.

Die näheren Bedingungen für die Ausführung dieser Bestimmungen sind hier nicht weiter zu besprechen (vgl. dazu Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe. Leipzig und Wien 1891).

Für zahlreiche kohlenstoffhaltige Verbindungen sind ausser dieser allgemein anwendbaren Methode aber auch noch besondere Bestimmungsweisen bekannt, und insbesondere gilt dies auch für diejenigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, welche für die Analyse der unorganischen Körper irgend eine Bedeutung besitzen. Die zur quantitativen Bestimmung dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen dienenden Bestimmungsweisen sind in dem Nachfolgenden noch kurz beschrieben.

a) Die Kohlensäure.

Bestimmung
freier Kohlen-
säure.

Die Bestimmung des freien Kohlensäureanhydrids, CO_2 , kann auf volumetrischem Wege durch Absorption eines bestimmten Gasvolumens mittelst Barytwasser von bekannter Concentration, und Titration des hierbei nicht verbrauchten Bariumhydroxydes durch Oxalsäure bewirkt werden. Das Nähere s. Abschnitt II, B.

Die Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten gründet sich darauf, dass diese entweder durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Einwirkung anderer stärkerer Säuren zerlegt werden. In ersterem Falle wird die Menge der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste einer abgewogenen Menge des Carbonates beim Glühen ermittelt; im zweiten Falle kann die Bestimmung in entsprechender Weise oder auch unmittelbar so vorgenommen werden, dass man die bei der Einwirkung der stärkeren Säure auf das Carbonat entweichende Kohlensäure in geeigneten Absorptionsgefässen auffängt und wägt.

Zerlegung der
Carbonate durch
Glühen.

1. Die Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten durch Glühen.

Beispiel:

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, vgl. S. 44.

Verhalten der
Alkalicarbonate.

Da nicht alle Carbonate beim Glühen die Kohlensäure verlieren, so ist diese Methode nur von beschränkter Anwendbarkeit. Die Alkalicarbonate z. B. sind feuerbeständig, und ebenso werden auch das Bariumcarbonat und das Strontiumcarbonat beim Glühen nur unvollständig zerlegt.

Dahingegen wird das Calciumcarbonat beim Glühen vollständig in Calciumoxyd übergeführt. In diesem Falle kann daher die Kohlensäurebestimmung so ausgeführt werden, dass man eine abgewogene Menge des völlig trockenen Carbonates in einem Platintiegel mittelst der Gebläseflamme bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt.

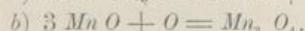
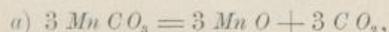
Verhalten des Calciumcarbonates.

Die Gewichtsabnahme entspricht dann der Menge der Kohlensäure in dem Carbonate.

Ebenso wie das Calciumcarbonat verhält sich auch das Magnesiumcarbonat, das beim Glühen in Magnesiumoxyd übergeführt wird.

Bei andern Metallcarbonaten hat man wiederum zu berücksichtigen, dass diese beim Glühen zwar Kohlensäureanhydrid verlieren, dass andererseits aber die hierbei entstehenden Metalloxyde beim Erhitzen an der Luft eine weitere Veränderung erleiden. So wird z. B. das Mangancarbonat, $MnCO_3$, beim Glühen zunächst in Manganoxydul, MnO , umgewandelt; dieses oxydirt sich dann aber beim Erhitzen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff zu Manganoxyduloxyd, Mn_2O_4 :

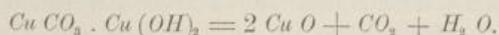
Verhalten des Mangancarbonates.



Diese Umsetzungsgleichungen zeigen, dass der Gewichtsverlust, welchen die 3 Molecüle Mangancarbonat erleiden, nicht 3 Molecülen CO_2 , sondern 3 Molecülen CO_2 , vermindert um 1 Atom Sauerstoff, entspricht.

Endlich kann diese Bestimmungsweise auch dadurch noch eine gewisse Einschränkung erfahren, dass manche (basische) Carbonate beim Glühen mit dem Kohlensäureanhydrid gleichzeitig auch Wasser verlieren. Wenn z. B. Malachit oder basisch kohlen-saures Kupfer, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, bis zum gleichbleibenden Gewichte erhitzt wird, so verflüchtigt sich mit der Kohlensäure gleichzeitig auch Wasser:

Verhalten des Malachits.



Man kann daher in diesem und in ähnlichen Fällen aus dem beim Glühen abgewogener Mengen eintretenden Gewichtsverluste nicht ohne Weiteres auf die Menge der Kohlensäure schliessen. Man muss dann vielmehr einen der beiden folgenden Wege einschlagen.

Entweder bestimmt man zunächst den gesammten Gewichtsverlust abgewogener Mengen beim Glühen in der beschriebenen Weise, und ermittelt darauf nach der unter 2 angegebenen Methode, wie viel

Mittelbare Bestimmung der Kohlensäure.

Kohlensäureanhydrid durch stärkere Säuren aus dem Carbonate ausgeschieden wird. Der Unterschied zwischen dem gesammten Gewichtsverluste und der Menge der Kohlensäure ergibt dann gleichzeitig auch die Menge des Wassers (vgl. S. 162).

Unmittelbare Bestimmung der Kohlensäure.

Oder man glüht eine abgewogene Menge des Carbonates in einem Porzellanschiffchen in einer böhmischen Glasröhre in einem trockenen und von Kohlensäure freien Luftstrom, und leitet die entweichenden Gase von Wasser und Kohlensäure zunächst durch ein mit Schwefelsäure gefülltes Absorptionsrohr, dann durch eine mit Natronkalk gefüllte Glasröhre (zur Anordnung des Apparates vgl. Fig. 5 auf S. 164). In der Schwefelsäure wird das Wasser, in dem Natronkalk aber die Kohlensäure zurückgehalten, und die Menge dieser beiden Verbindungen ergibt sich dann unmittelbar aus der Gewichtszunahme der entsprechenden Absorptionsapparate.

2. Die Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten durch Schmelzen mit Boraxglas.

Beispiel:

Spatheisenstein, $FeCO_3$, vgl. S. 69.

Zerlegung der Carbonate beim Schmelzen mit Boraxglas.

Die Austreibung der Kohlensäure aus den Carbonaten durch Glühen wird erleichtert, wenn man die Carbonate mit Boraxglas zusammen auf Rothgluth erhitzt. Man verfährt dabei folgendermaassen:

In einem vorher leer gewogenen Platintiegel erhitzt man Borax (4 Theile auf 1 Theil des Carbonates) zum Schmelzen, lässt, nachdem das Salz gleichmässig geschmolzen, unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Sodann bringt man das feingepulverte Carbonat in den Tiegel hinein, wägt wieder und erhitzt darauf mit anfangs kleiner, allmählig verstärkter Flamme zur Rothgluth.

Sobald die ganze Masse wieder gleichmässig schmilzt, lässt man erkalten und wägt wieder. Die Gewichtsabnahme ergibt die Menge des Kohlensäureanhydrides in dem Carbonate.

Bei dieser Bestimmungsweise sind folgende Punkte noch zu beachten:

Erstens ist diese Methode, wie leicht einzusehen, nur anwendbar bei solchen Carbonaten, welche beim Glühen mit der Kohlensäure nicht auch noch andere Bestandtheile, z. B. Wasser, verlieren.

Verhinderung der Oxydation der Carbonate beim Glühen.

Zweitens muss darauf Rücksicht genommen werden, dass auch hier, wie beim Glühen der Carbonate, für sich allein eine theilweise weitere Veränderung (Oxydation) der zuerst entstandenen Metalloxyde eintreten kann. Dies würde z. B. beim Spatheisenstein, $FeCO_3$,

eintreten können. In solchem Falle kann man eine höhere Oxydation des erhaltenen Metalloxydes dadurch verhindern, dass man den im Platintiegel geschmolzenen und nach dem Erkalten gewogenen Borax sogleich nach dieser Wägung wieder zum Schmelzen erhitzt, das feingepulverte Carbonat aus einem vorher gewogenen Röhrchen auf den geschmolzenen Borax schüttet, und darauf das Röhrchen zurückwägt. Es wird dadurch erreicht, dass das Carbonat in dem geschmolzenen Borax alsbald untersinkt, und so gegen eine weitere Oxydation an der Luft geschützt wird.

Drittens ist bei dieser Bestimmungsweise der Kohlensäure noch zu berücksichtigen, dass bei sehr starkem Erhitzen (vor dem Gebläse) der Borax theilweise sich verflüchtigen kann. Es darf daher nicht stärker als bis zur Rothgluth erhitzt werden.

3. Die Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten durch Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure.

Zersetzung der Carbonate durch Salzsäure.

Beispiele:

Soda, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$.

Spatheisenstein, $FeCO_3$.

Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ u. s. w.

Während die erste Methode der Bestimmung der Kohlensäure in den Carbonaten, wie ausgeführt wurde, nur in beschränktem Maasse anwendbar ist, kann die folgende Methode zur Analyse aller Carbonate Anwendung finden.

In einem vorher gewogenen Apparate wird eine abgewogene Menge des Carbonates durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das aus dem Carbonate ausgeschiedene Kohlensäureanhydrid durch vorsichtiges Erwärmen völlig ausgetrieben, nach dem Erkalten der Apparat wieder mit atmosphärischer Luft gefüllt und gewogen. Die Gewichtsabnahme des Apparates zeigt dann die Menge der Kohlensäure in dem Carbonate an.

Zu dieser Bestimmungsweise der Kohlensäure ist eine ganze Anzahl verschiedenartig angeordneter Apparate empfohlen worden. Einer der einfachsten und am bequemsten zu handhabenden ist der in Fig. 9 abgebildete Apparat von Bunsen.

Man verfährt bei Benutzung dieses Apparates folgendermaassen:

Zunächst muss der Apparat für die Kohlensäurebestimmung in Stand gesetzt werden. Zu dem Zwecke nimmt man den aus drei Theilen: dem Zersetzungskölbchen, dem Kugelrohr und dem Chlorcalciumrohr bestehenden Apparat auseinander.

Das Kölbchen, in welchem die Zersetzung des Carbonates vorgenommen werden soll, sowie das Kugelrohr wird sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Anordnung
des Apparates.

In das Chlorcalciumrohr füllt man erst etwas Glas- oder Baumwolle, dann völlig entwässertes (geschmolzenes) Chlorcalcium in kleinen Stücken, darauf wieder etwas Glas- oder Baumwolle, und verschliesst das Röhrchen am besten mittelst eines durchbohrten guten Korkstopfens. Durch die Bohrung des Stopfens wird ein beiderseits offenes Glasröhrchen hindurchgeführt, und der Stopfen mit einer nicht zu dicken Schicht von Siegellack überzogen. Da das Chlorcalcium kleine Mengen von Aetzkalk enthalten kann, wodurch die bei der Zersetzung des Carbonates ausgetriebene Kohlen-

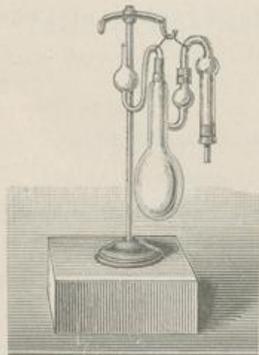


Fig. 9.

säure wieder gebunden und im Apparate zurückgehalten werden kann, so ist es erforderlich, durch das frisch mit Chlorcalcium gefüllte Röhrchen zunächst etwa eine halbe Stunde lang einen trockenen Kohlensäurestrom hindurchzuleiten, und dadurch das etwa vorhandene Calciumoxyd in Calciumcarbonat umzuwandeln. Nachdem die Kohlensäure wieder durch atmosphärische Luft, die etwa ebenso lange hindurchgeleitet wird, aus dem Röhrchen vertrieben worden ist, ist das Chlorcalciumröhrchen für die Analyse bereit.

Man wägt inzwischen die sehr feingepulverte Substanz in einem Wägeröhrchen, das so eng sein muss, dass es sich bequem in den Hals des Zersetzungskölbchens hineinschieben lässt, und schüttet darauf 0.3—0.5 g der Substanz möglichst unmittelbar auf den Boden des Zersetzungskölbchens.

Durch Zurückwägen des Röhrchens erfährt man genau, wie viel Substanz in das Kölbchen hineingebracht ist.

Anführung
des Versuches.

Sodann bringt man in der Weise etwa 5%ige Salzsäure in das Kugelrohr hinein, dass man dieses Rohr umkehrt, das kurze Ende mit dem kugelförmigen Ansatz in die in einem kleinen Becherglase befindliche verdünnte Salzsäure eintaucht, an dem langen Ende ansaugt und die Salzsäure etwa zu zwei Dritttheilen die Kugel erfüllen lässt. Das Rohr wird dann schnell umgedreht, äusserlich mit Fliesspapier

sauber abgetrocknet, und mit dem Kölbchen durch einen tadellos schliessenden Kautschukstopfen verbunden. Nachdem auch das Chlorcalciumrohr auf den Apparat gesetzt ist, werden die beiden offenen Enden des Apparates durch Kautschukschläuche verschlossen, die ihrerseits am andern Ende durch einen kurzen Glasstab abgeschlossen sind.

Der ganze Apparat wird darauf mittelst einer Schlinge von Platindraht an einem Gestell aufgehängt, in das Wägezimmer gestellt und nach etwa einer Stunde, sobald er die Temperatur des Wägezimmers angenommen hat, nach Entfernung der beiden Kautschukverschlüsse gewogen. Sodann lässt man, indem man an dem offenen Ende des Chlorcalciumrohres ansaugt, die Salzsäure in das Kölbchen hineingelangen. Die Zersetzung des Carbonates beginnt alsbald, und die ausgeschiedene Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr, dort die etwa mit fortgerissene Feuchtigkeit zurücklassend. Sobald die Einwirkung der Salzsäure auf das Carbonat anfängt träger zu werden, erwärmt man gelinde mit kleiner Flamme, und lässt schliesslich, indem man den Apparat am oberen Ende zwischen den Fingern hält, die Flüssigkeit zum Sieden kommen, um so das Carbonat völlig zu zersetzen und die von der wässrigen Lösung der Salzsäure absorbierte Kohlensäure wieder auszutreiben. Sobald der Apparat so heiss wird, dass man ihn nicht mehr zwischen den Fingern halten kann, unterbricht man das Erhitzen, weil bei zu lange fortgesetztem Sieden die Wasserdämpfe nicht völlig von dem Chlorcalciumrohr zurückgehalten werden. Nachdem der Apparat erkaltet ist, verbindet man ihn an beiden Enden mit einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche, und leitet mittelst einer Wasserstrahlpumpe etwa 20 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurch.

Auf diese Weise wird der Apparat wieder mit atmosphärischer Luft gefüllt und kann, nachdem er verschlossen worden, nach etwa einstündigem Stehen im Wägezimmer wieder gewogen werden.

Die Gewichtsabnahme, welche der Apparat dann zeigt, entspricht der Menge der Kohlensäure in dem Carbonat.

Um ganz sicher zu sein, dass nicht etwa ein Fehler bei dieser Bestimmung dadurch begangen wird, dass eine kleine Menge Wasser unabsorbirt durch das Chlorcalciumrohr hindurchgeht, kann man während der ganzen Bestimmung den Apparat mit einem zweiten gleichfalls vorher und nachher zu wägenden, und in gleicher Weise wie oben angegeben beschickten Chlorcalciumrohr verbinden. Zeigt

dieses Rohr nach Beendigung des Versuches eine Gewichtszunahme, so ist dies ein Zeichen dafür, dass mit der Kohlensäure auch etwas Wasser aus dem Apparate entwichen ist. Die Gewichtszunahme dieses zweiten Chlorcalciumrohres muss dann von dem gesammten Gewichtsverluste des Hauptapparates abgezogen werden, um die wahre Menge der aus dem Carbonate ausgetriebenen Kohlensäure zu finden.

Unmittelbare
Bestimmung der
Kohlensäure.

Die gleiche Bestimmungsweise kann in der folgenden Form endlich auch zu einer unmittelbaren Bestimmung der Kohlensäure benutzt werden.

Der wie vorhin angeordnete und auch mit einem zweiten Chlorcalciumrohr verbundene Apparat wird mit zwei vor dem Versuche und nach Beendigung desselben zu wägenden, mit Natronkalk gefüllten Röhren verbunden. Der Versuch wird darauf in der beschriebenen Weise ausgeführt. Die ausgeschiedene Kohlensäure wird von dem Natronkalk zurückgehalten, und die Gewichtszunahme der beiden mit Natronkalk gefüllten Röhren ergibt dann unmittelbar die Menge der Kohlensäure in dem Apparate. Damit die ausgetriebene Kohlensäure sicher sich vollständig in den Natronkalkröhren ansammelt, ist es nur erforderlich, etwas länger atmosphärische Luft durch den Apparat hindurchzuleiten.

b) Die Oxalsäure, $H_2 C_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$.

Von besonderen Bestimmungsweisen der Oxalsäure sind zu erwähnen:

1. Die Fällung durch Calciumchlorid, aus ammoniakalischer Lösung, und
2. die volumetrische Bestimmung.

Die letztere Bestimmungsweise siehe im Abschnitt II, B.

Die Bestimmung der Oxalsäure als Calciumoxalat.

Fällung der Oxal-
säure durch
Calciumchlorid.

Die Oxalsäure kann durch Ausfällung mittelst Calciumchlorid aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung als Calciumoxalat, $Ca C_2 O_4 \cdot H_2 O$, ausgeschieden und das erhaltene Calciumoxalat darauf durch Glühen bis zum gleichbleibenden Gewichte in Calciumoxyd, $Ca O$, übergeführt werden (vgl. S. 44).

1 Molecül Calciumoxyd entspricht 1 Molecül Oxalsäure.

Die Bestimmung der an die Oxalsäure gebundenen Metalle wird am besten in einem besonderen Theile der Substanz vorgenommen.

c) Die Essigsäure, $C_2 H_4 O_2$.

Bestimmung der
Essigsäure und
der Acetate.

Die quantitative Bestimmung der freien Essigsäure wie der essigsauren Salze geschieht am besten auf maassanalytischem Wege, im

letzteren Falle, nachdem die Acetate zuvor durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegt und die übergehende Essigsäure in einer geeigneten Vorlage aufgefangen worden.

Das Nähere siehe Abschnitt II, B.

d) Die Cyanwasserstoffsäure, HCN .

Die quantitative Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege erfolgen. Im ersteren Falle wird die Cyanwasserstoffsäure oder das in Wasser gelöste Cyanid durch überschüssiges Silbernitrat und etwas verdünnte Salpetersäure als Silbercyanid, $AgCN$, ausgefällt. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters durch scharfes Glühen (unter einem gut ziehenden Abzuge!) in metallisches Silber übergeführt, das gewogen wird.

Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.

1 Atom Silber entspricht 1 Molecül Cyanwasserstoffsäure.

Die vorher an das Cyan gebundenen Metalle können in dem Filtrate von dem Cyansilber bestimmt werden, nachdem das überschüssige Silbernitrat zuvor durch Ausfällung mittelst Salzsäure entfernt worden ist.

Die volumetrische Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure siehe Abschnitt II, B.

e) Die Rhodanwasserstoffsäure.

Die Rhodanwasserstoffsäure wird auf volumetrischem Wege bestimmt, durch Ausscheidung als Rhodansilber, s. Abschnitt II, B.

Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure.

B. Die Maassanalyse.

Die in dem nachfolgenden Abschnitte beschriebenen wichtigsten Methoden der Maassanalyse umfassen eine Anzahl von Bestimmungen der verschiedenartigsten Elemente, welche nicht nur ihrer Genauigkeit und schnellen Ausführbarkeit wegen, sondern auch in Rücksicht auf ihre vielfache praktische Anwendbarkeit eine grosse Bedeutung besitzen.

Der Unterschied der Methoden der Maassanalyse und der Gewichtsanalyse, auf welchen schon an einer früheren Stelle (vgl. S. 1—5) hingewiesen wurde, besteht kurz in Folgendem:

Unterschied der Gewichts- und Maassanalyse.

Bei der Gewichtsanalyse wird aus den zu untersuchenden Lösungen — nur von solchen Bestimmungen soll hier die Rede sein, bei denen es sich um Reactionen auf nassem Wege handelt — der zu bestimmende einfachere Bestandtheil dadurch ausgefällt und in eine wägbare Form übergeführt, dass man eine solche Lösung eines andern

Methode der Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

Körpers zu der ersten Lösung hinzufügt, welche die Bildung eines unlöslichen Niederschlages herbeiführen kann.

Dabei ist es nicht erforderlich, den Gehalt der zweiten Lösung an dem wirksamen Reagens genau zu kennen. Damit aber sicher der zu ermittelnde Bestandtheil vollständig ausgefällt wird, gibt man stets einen mehr oder weniger grossen Ueberschuss des Fällungsmittels zu der ersten Lösung hinzu.

So scheidet man z. B. zur Bestimmung des Chlorgehaltes eines in Wasser gelösten Metallchlorides durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber ab, der, abfiltrirt und gewogen, die Menge des vorhandenen Chlors ergibt.

Methoden der
Maassanalyse.

Bei den maassanalytischen Bestimmungen geschieht die Ermittlung der in einem zusammengesetzten Körper enthaltenen Mengen einfacherer Bestandtheile auf anderem Wege. Zur Ermittlung der letzteren versetzt man die zu untersuchende Lösung mit der Lösung eines andern Körpers von genau bekanntem Gehalte, und fügt von dieser zweiten Lösung zu der zu untersuchenden Lösung keinen Ueberschuss, sondern nur so viel hinzu, dass die gewünschte Umsetzung — die nicht nothwendig eine Fällungsreaction sein muss — gerade zu Ende geführt wird. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass irgend ein charakteristischer Niederschlag sich bildet oder eine auffällige Farbenreaction sich zeigt. Um das letztere herbeizuführen muss häufig, aber nicht immer, noch ein weiterer Körper — Indicator — der zu untersuchenden Lösung hinzugefügt werden. Ueberhaupt aber können zu maassanalytischen Bestimmungen nur solche Reactionen gewählt werden, bei denen das Ende der Umsetzung sich in der einen oder andern angegebenen Weise scharf ermitteln lässt.

Indicatoren.

So kann in dem oben angeführten Beispiele die Chlorbestimmung auch so ausgeführt werden, dass man zu der Lösung des Chlorides Kaliumchromat, K_2CrO_4 , und darauf so viel einer Silberlösung von bekanntem Gehalte hinzufließen lässt, bis alles Chlor als Chlorsilber ausgefällt ist, und auf weiteren Zusatz von Silbernitrat ein brauner Niederschlag von chromsaurem Silber entsteht. In diesem Falle dient mithin das Kaliumchromat als Indicator.

In andern Fällen hingegen, z. B. bei der volumetrischen Bestimmung der Eisenoxydulsalze durch Kaliumpermanganat ist ein besonderer Indicator nicht erforderlich. Denn sobald die gesammte Menge des Eisenoxydulsalzes oxydirt worden ist, nimmt die Flüssigkeit auf weitem Zusatz der Kaliumpermanganatlösung eine violett-rothe Färbung an, welche einige Minuten von Bestand ist.

Endlich verfährt man bei manchen maassanalytischen Bestimmungen, um das Ende der Umsetzung zu erkennen, so, dass man der zu untersuchenden Lösung die andere Lösung von bekanntem Gehalte allmählig hinzufügt, und von Zeit zu Zeit einzelne Tropfen der ersteren Lösung herausnimmt und auf irgend einer Unterlage, z. B. auf einer Porzellanplatte, mit einem Indicator zusammenbringt, bis das Ende der Reaction sich dort anzeigt (Tüpfelprobe).

Tüpfelprobe.

Bei allen maassanalytischen Bestimmungen wird also zwar auch ein Ueberschuss, aber nur ein ausserordentlich geringer Ueberschuss von demjenigen Reagens verbraucht, welches die gewünschte Umsetzung herbeiführen soll. Eine maassanalytische Bestimmung ist mithin um so genauer, je schärfer die Endreaction sich erkennen lässt und je weniger von dem betreffenden Reagens der zu untersuchenden Lösung im Ueberschuss hinzugefügt werden muss.

Die bei diesen Bestimmungen gebrauchten Flüssigkeitsmengen werden gemessen (volumetrische Analyse), und wenn der Gehalt der einen Lösung bekannt ist, aus dem verbrauchten Volumen der letzteren berechnet, wie viel Gramm des zu ermittelnden Körpers sich in der andern Lösung befindet. Der Gehalt der Lösung heisst ihr Titer (Titrimethode).

Das Messen der Flüssigkeiten.

Als Volumeneinheit beim Messen von Flüssigkeiten dient das sog. Mohr'sche Liter, d. h. derjenige Raum, welcher von 1000 g Wasser bei $+17.5^{\circ}\text{C}$. erfüllt wird*).

Zum Abmessen der Flüssigkeiten dienen zwei verschiedene Arten von Messgefässen:

1. Die auf Einguss berechneten Messgefässe, welche genau so viele Kubikcentimeter Flüssigkeit fassen, als ihre Marke angibt. Beim Entleeren solcher Gefässe wird also eine geringere Menge Flüssigkeit wieder ausfliessen, als der Marke entspricht, weil ein Theil der Flüssigkeit an der Gefässwandung zurückbleibt. Wenn anders dies zulässig ist, so muss daher, um das gesammte gemessene Volumen

Messgefässe auf
Einguss (Liter-
kolben u. s. w.).

*) Ein vor einiger Zeit von H. Ost gemachter sehr bemerkenswerther Vorschlag, statt des Mohr'schen Liters das wahre Liter, d. h. dasjenige Volumen als Maasseinheit zu Grunde zu legen, welches von Wasser bei $+4^{\circ}\text{C}$. erfüllt wird, hat bisher allgemeine Anerkennung noch nicht gefunden. Vgl. Chem. Ztg., 1890, p. 1747.

der Flüssigkeit aus dem Messkolben herauszubringen, mit Wasser nachgespült werden.

Zu diesen Messgefäßen gehören die sog. Literkolben, Halb-, Viertelliterkolben u. s. w.

Messgefäße auf Ausguss (Pipetten und Büretten).

2. Die auf Ausguss berechneten Messgefäße fassen um eben so viel mehr Flüssigkeit als die Marke angibt, wie durch Adhäsion an den Gefäßwandungen zurückgehalten wird. Aus ihnen fließt mithin genau das durch die Marke angegebene Flüssigkeitsvolumen aus, und ein Nachspülen dieser Messgefäße mit Wasser ist daher nicht zulässig.

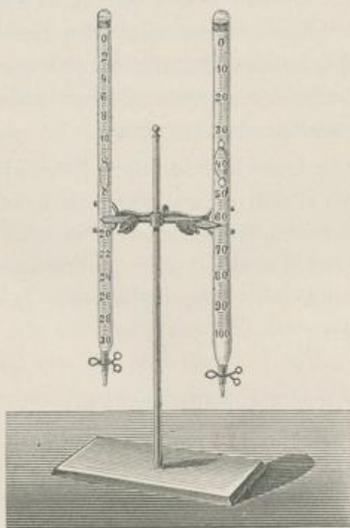


Fig. 10.



Fig. 11.

Zu diesen Messgefäßen gehören die Pipetten und die Büretten. Besonders die letzteren Messgefäße finden bei der Maassanalyse die ausgedehnteste Anwendung. Von den zahlreichen verschiedenen Formen der Büretten, welche gegenwärtig benutzt werden, sind in Fig. 10 und Fig. 11 zwei der einfachsten abgebildet worden, an denen der wesentliche Unterschied der verschiedenen Arten von Büretten klar wird.

Die beiden in Fig. 10 abgebildeten Büretten sind an ihrem unteren Ende mit Kautschukschläuchen versehen, in welche eine Glasröhre mit feiner Mündung hineingeschoben ist, und welche durch einen Quetschhahn verschlossen werden. An Stelle des Schlauches mit Quetschhahn kann auch ein eingeschliffener Glashahn zum Verschluss dienen.

Die in Fig. 11 abgebildete sog. Gay-Lussac'sche Bürette ist aus einem Stück gefertigt, und dient zur Aufnahme solcher Flüssigkeiten, welche wie die Kaliumpermanganatlösung durch alle organischen Substanzen, also auch durch Kautschukschläuche, zerstört werden. Durch Neigen der in einen Holzfuss einzusetzenden Bürette bewirkt man ein Ausfliessen der Flüssigkeit aus dem seitlich angebrachten engeren Rohre.

Gay-Lussac'sche
Bürette.

Bevor man aus einem dieser Messgefässe eine Flüssigkeit ausfliessen lässt, und nachher, muss man den Stand der Flüssigkeit in dem Messgefässe ablesen. Dies geschieht bei Messgefässen auf Einguss, nachdem man genau so viel Flüssigkeit in den Messkolben hineingebracht hat, dass der untere Meniscus der Flüssigkeit mit der Marke des Messkolbens zusammenfällt.

Bei Pipetten wird ebenso verfahren, und bei Büretten geschieht das Ablesen in gleicher Weise.

Es ist aber bei Büretten nicht erforderlich, dass sie bis zu einer bestimmten Marke aufgefüllt werden, sondern man liest denjenigen Theilstrich der auf den Büretten angebrachten Scala ab, welcher mit dem unteren Meniscus der Flüssigkeit zusammenfällt. Nachdem man ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit aus der Bürette hat ausfliessen lassen, wartet man etwa drei Minuten, bis die an den oberen Theilen der Bürette noch haftende Flüssigkeit wieder zusammengeflossen ist, und liest den Stand der Flüssigkeit nochmals ab. Das verbrauchte Volumen der Lösung wird aufgezeichnet.

Bei Büretten kann man sich das Ablesen der Flüssigkeiten, besonders bei gefärbten Lösungen, z. B. Kaliumpermanganatlösung, dadurch erleichtern, dass man einen sog. Erdmann'schen Schwimmer, einen inwendig hohlen und mit etwas Quecksilber gefüllten cylindrischen Glaskörper, welcher in der Mitte einen runden Kreisstrich trägt, in die Flüssigkeit hineintaucht.

Man liest dann denjenigen Theilstrich der Scala ab, welcher mit dieser Marke des Schwimmers zusammenfällt.

Die Normallösungen.

Wie schon ausgeführt wurde, wendet man bei maassanalytischen Bestimmungen Lösungen verschiedener Reagentien an, deren Gehalt bekannt ist. An sich würde es nun keinen Unterschied machen, wenn man den Lösungen eine beliebige Concentration gäbe, wenn nur diese Concentration bekannt und der Gehalt der Lösungen kein zu grosser wäre.

Concentration der
Lösungen.

Es erleichtert die Berechnung der Analysen jedoch ganz wesentlich, wenn die Concentration der Lösungen in einem gewissen Verhältnisse zu dem Moleculargewichte der in ihnen gelösten Verbindungen oder zu dem Atomgewichte des wirksamen Bestandtheiles in ihnen steht. Aus diesem Grunde verwendet man nur in Einzelfällen, z. B. bei der Bestimmung der Phosphorsäure, Lösungen von empirischer Stärke; in den meisten andern Fällen aber benutzt man die sog. Normallösungen.

Begriff der Normallösungen.

Als Normallösungen bezeichnet man solche Lösungen, welche in der Volumeneinheit (1 Liter) diejenige Menge des gelösten Körpers in Grammen enthalten, welche für sich oder durch ihren Wirkungswerth einem Molecül oder 36, 45 g HCl äquivalent ist*).

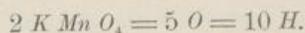
Demnach muss also eine Normallösung Kaliumhydroxyd die dem Moleculargewichte dieser Verbindung entsprechende Gewichtsmenge in Grammen, also 56, 25 g KOH im Liter, enthalten. Eine Normallösung einer zweibasischen Säure, wie z. B. der Oxalsäure, jedoch darf im Liter nur die dem halben Moleculargewichte dieser Verbindung entsprechende Gewichtsmenge in Grammen, d. h.

$$\frac{126}{2} = 63 \text{ g } H_2 C_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$$

gelöst enthalten. Denn 1 Molecül KOH ist äquivalent 1 Molecül HCl ; dahingegen entspricht aber nur $\frac{1}{2}$ Molecül Oxalsäure 1 Molecül HCl .

Während bei diesen und andern basischen oder sauren Verbindungen eine dem ganzen oder halben Moleculargewichte entsprechende Gewichtsmenge in Grammen zur Bereitung einer Normallösung im Liter gelöst sein muss, berechnet sich bei andern Verbindungen, z. B. beim Kaliumpermanganat, die für 1 Liter einer Normallösung erforderliche Gewichtsmenge nach dem Wirkungswerthe der betreffenden Verbindung.

Der Wirkungswerth des Kaliumpermanganates beruht auf der Menge des Sauerstoffs, welchen diese Verbindung abzugeben vermag. Nun werden in schwefelsaurer Lösung aus 2 Molecülen Kaliumpermanganat 5 Sauerstoffatome frei. 5 Sauerstoffatome entsprechen aber 10 Atomen Wasserstoff:



Demnach sind also $\frac{2}{10} K Mn O_4$ oder $\frac{1}{5} K Mn O_4$ äquivalent 1 Atom Wasserstoff oder 1 Molecül HCl , und zur Bereitung eines Liters

*) Vgl. Tollens, Zeitschrift für analytische Chemie, 25, 364 f.

einer Normallösung wird man mithin $\frac{1}{6}$ Molecül $K Mn O_4 = 31.616$ g abzuwägen und im Liter zu lösen haben.

In gleicher Weise lässt sich für alle Normallösungen berechnen, wie viel Gramm der betreffenden Verbindung abzuwägen und in einem Liter zu lösen sind.

Im Allgemeinen verwendet man aber, um nicht mit zu concentrirten Lösungen zu arbeiten, nicht Normallösungen, sondern verdünntere Lösungen, z. B. $\frac{1}{10}$ Normallösungen oder auch $\frac{1}{100}$ Normallösungen, welche z. B. 3.65 g HCl oder 1.2686 g Jod u. s. w. im Liter enthalten.

Die Bereitung der Normallösungen.

Bei der Bereitung der Normallösungen muss man von einer Verbindung ausgehen, welche sich abwägen lässt, und von der daher eine gewogene Menge in der Volumeneinheit gelöst werden kann.

Grundlagen der Normallösungen.

Für die erste Gruppe der volumetrischen Bestimmungen, die alkali- und acidimetrischen Bestimmungsweisen, ist eine Reihe verschiedener Verbindungen als Urmaass vorgeschlagen worden, von denen nur die krystallisirte Oxalsäure, der Kalkspath, wasserfreies Natriumcarbonat und saures weinsaures Kalium genannt sein mögen.

Die Ansprüche, welche an eine als Urmaass für die Titration dienende Verbindung gestellt werden müssen, sind kurz folgende:

Die betreffende Verbindung muss leicht in chemisch reinem Zustande zu erhalten sein, und sie darf sich nicht leicht an der Luft, z. B. durch Abgabe von Krystallwasser oder durch Anziehen von Feuchtigkeit verändern. Je nachdem diese Bedingungen durch den einen oder den andern der erwähnten Körper vollständiger erfüllt werden, ist der betreffende Körper in grösserem Maasse als andere Verbindungen zu dem erwähnten Zwecke verwendbar.

Eigenschaften der als Urmaass dienenden Verbindungen.

Von einem andern Gesichtspunkte aus aber empfiehlt sich die krystallisirte Oxalsäure, welche auch leicht rein zu erhalten ist und nicht zu schnell verwittert, zur Verwendung als Urmaass.

Verwendung der Oxalsäure als Urmaass.

Es ist dies der Umstand, dass die Mehrzahl aller andern Normallösungen unmittelbar oder mittelbar mit der Oxalsäurelösung in Beziehung gesetzt werden kann.

Beziehungen der Normallösungen untereinander.

Mit Hilfe einer Normal-Oxalsäurelösung kann man zunächst eine Normal-Kalilauge bereiten, und auf diese wiederum eine Normal-Salzsäure oder Schwefelsäure einstellen.

Ferner kann man die Normal-Oxalsäure benutzen, um den Titer einer Normal-Kaliumpermanganatlösung zu ermitteln (s. S. 243 f.), und auf eine Kaliumpermanganatlösung endlich kann eine Normal-Jodlösung eingestellt werden (s. S. 256).

Andererseits kann man die Normal-Salzsäure verwenden, um eine Normal-Silberlösung zu bereiten, und auf diese kann wiederum eine Normal-Natriumchloridlösung oder Normal-Rhodanammoniumlösung eingestellt werden (s. S. 261—264).

Auf diese Weise kann die Mehrzahl der zu den verschiedenen maassanalytischen Bestimmungen dienenden Normallösungen unmittelbar oder mittelbar mit der Normal-Oxalsäurelösung in Beziehung gesetzt werden.

Nur die zur Bestimmung der Phosphorsäure dienende Uranyl-salzlösung erhält nicht eine Concentration, welche in Beziehung zur Normal-Oxalsäure steht; sondern es wird hier aus praktischen Gründen eine solche Concentration gewählt, dass 1 Liter der Uranylsalzlösung gerade 5 g $P_2 O_5$ entspricht.

Systematische u.
empirische Maass-
flüssigkeiten.

Die Normallösungen der ersten Gruppen unterscheidet man als systematische Maassflüssigkeiten auch wohl von der zur Titration der Phosphorsäure dienenden und ähnlichen Lösungen als empirischen Maassflüssigkeiten.

Eintheilung der
volumetrischen
Bestimmungs-
weisen.

Die verschiedenen volumetrischen Bestimmungsweisen theilt man am besten folgendermaassen ein:

1. Alkalimetrische und acidimetrische Bestimmungen.

Zu dieser Gruppe von Bestimmungsweisen gehören alle Bestimmungen freier Basen und Säuren, so weit dieselben auf Neutralisationsvorgängen beruhen.

2. Oxydationsbestimmungen.

Diese Gruppe umfasst die Bestimmung aller derjenigen Körper, welche durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydirt werden. Vor Allem gehört hierher die volumetrische Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat; ferner die Bestimmung der Oxalsäure, der salpetrigen Säure, des Wasserstoffsperoxyds und endlich des Manganoxydulsulfates.

3. Jodometrische Bestimmungen.

Zu den jodometrischen Bestimmungen gehört in erster Linie die volumetrische Bestimmung des Jods durch Natriumhyposulfit. Zu dieser Gruppe gehört ferner aber auch eine grosse Anzahl von

Bestimmungen, bei denen unmittelbar oder mittelbar durch Einwirkung anderer Halogene aus Jodkaliumlösungen Jod freigemacht wird, das wiederum durch Natriumhyposulfit bestimmt werden kann, oder endlich eine Anzahl von Reactionen, bei denen das Jod auf verschiedene Körper oxydirend wirkt.

Die jodometrischen Bestimmungen haben ihrer vielfachen praktischen Anwendung wegen eine grosse Bedeutung.

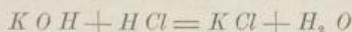
4. Fällungsanalysen.

Die letzte Gruppe von volumetrischen Bestimmungen umfasst eine Anzahl verschiedenartiger, unter sich nur theilweise zusammenhängender Bestimmungsweisen, die nur das gemeinsam haben, dass ihnen sämtlich Fällungsreactionen zu Grunde liegen. Hierher gehören die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Silbers, sowie ferner die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Phosphorsäure.

1. Alkalimetrische und acidimetrische Bestimmungen.

Die alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen beruhen auf dem Vorgange der Neutralisation zwischen Säuren und Basen, da nach der Gleichung:

Volumetrische
Bestimmung
von Basen und
Säuren.



an der eintretenden Neutralität das Ende der Umsetzung zwischen beiden Verbindungen erkannt werden kann. Wenn die Menge der angewandten Säure aber bekannt ist, so ergibt sich daraus ohne Weiteres die Menge des entsprechenden Alkalis, und umgekehrt.

Als Normalsäuren finden $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure, $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure und $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure Verwendung, während als Normal-Alkali in der Regel $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak oder $\frac{1}{20}$ Normal-Barytwasser benutzt werden.

Zur Bereitung der Normalsäuren und Normallaugen kann man entweder so verfahren, dass man eine abgewogene Menge Calciumcarbonat (Kalkspath) oder Natriumcarbonat durch eine gemessene Menge einer Säure, oder eine abgewogene Menge saures weinsaures Kalium durch eine abgemessene Menge einer Base neutralisirt und danach berechnet, wie weit ein abgemessenes Volumen dieser Säure oder Base mit Wasser verdünnt werden muss, um eine Normallösung zu erhalten. Oder man verfährt so, dass man die für 1 Liter einer $\frac{1}{20}$ Normallösung berechnete Menge Oxalsäure genau abwägt, in Wasser auflöst,

Bereitung der
Normalsäuren und
Normallaugen.

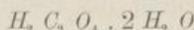
bis auf 1 Liter verdünnt und auf diese Lösung eine $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge einstellt.

Die hierzu benutzte Oxalsäure muss zunächst einer Reinigung unterworfen werden.

Die Reinigung der Oxalsäure.

Entfernung der Verunreinigungen aus käuflicher Oxalsäure.

Da die Oxalsäure des Handels häufig durch kleine Mengen von Kaliumsalzen verunreinigt ist, muss sie vor der Verwendung zu Normallösungen durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dies geschieht, indem man sich eine heiss gesättigte Lösung von Oxalsäure bereitet, einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzufügt, um das etwa vorhandene Kalium in das leichter lösliche Kaliumchlorid umzuwandeln, worauf die Lösung, wenn dies nöthig erscheint, schnell filtrirt wird. Die abfiltrirte klare Lösung lässt man unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe schnell erkalten, so dass die Oxalsäure sich als ein feines Krystallpulver ausscheidet, aber keine grossen Krystalle entstehen, welche Mutterlauge in sich einschliessen könnten. Nach dem Erkalten der Lösung wird die ausgeschiedene Oxalsäure mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe schnell abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung der Salzsäure nachgewaschen, scharf abgesaugt und an einem nicht zu warmen Orte, gut bedeckt, an der Luft getrocknet. Sobald die erhaltene krystallinische Oxalsäure, welche die Formel



besitzt, sich völlig trocken anfühlt und, ohne zu haften, über glattes Papier rollt, kann sie in ein gut schliessendes Wägeröhrchen eingefüllt und zur Bereitung der Normallösung verwendet werden. Jedenfalls ist es aber nicht zulässig, die Oxalsäure durch Erwärmen oder unter dem Exsiccator zu trocknen, da dann ein Theil des Krystallwassers mit der anhaftenden Feuchtigkeit fortgehen kann.

Prüfung der Oxalsäure auf anorganische Verunreinigungen.

Schliesslich kann man die Reinheit der Oxalsäure noch dadurch controliren, dass man eine abgewogene Menge (10 g) der Säure in einem gleichfalls vorher gewogenen Platintiegel (unter einem gut ziehenden Abzuge!) durch Erhitzen mit anfangs kleiner, allmählig verstärkter Flamme völlig zersetzt. Wenn die Oxalsäure rein war, so darf kein nichtflüchtiger Rückstand hinterbleiben.

Die Bereitung der Oxalsäurelösung.

Gehalt der $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäurelösung.

Das Moleculargewicht der krystallwasserhaltigen Oxalsäure, $H_2 C_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$, ist = 126. Es sind mithin für 1 Liter $\frac{1}{10}$ Normal-

lösung 6.3 g der Säure auf einem Uhrglase abzuwägen und in einem Liter Wasser zu lösen.

Dies geschieht, indem die abgewogene Säure von dem Uhrglase herunter durch destillirtes Wasser in einen zweckmässig mit einem Trichter versehenen Literkolben hineingespült wird. Der Literkolben wird vorläufig noch nicht mit Wasser bis zur Marke, sondern besser zunächst nur zur Hälfte etwa aufgefüllt, durch einen Stopfen verschlossen, zur Seite gestellt und häufig umgeschüttelt, bis die Oxalsäure völlig in Lösung gegangen ist. Sobald dies geschehen ist, wird der Literkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die Lösung gut durchgeschüttelt und die Flüssigkeit in ein trockenes Standgefäss hineingegeben.

Die Indicatoren.

Als Indicatoren benutzt man bei alkali- und acidimetrischen Bestimmungen die folgenden Lösungen:

1. Lackmuslösung, die in der Weise bereitet wird, dass man die Lackmuskügelchen des Handels mit Weingeist auskocht. Dadurch wird ein violetter, wenig empfindlicher Farbstoff aufgelöst. Die alkoholische Lösung gibt man fort und den Rückstand übergiesst man mit Wasser. Das Wasser löst dann den Lackmusfarbstoff mit rein blauer Farbe auf. Die Lösung wird abfiltrirt, zur Neutralisation einer in ihr vorhandenen kleinen Menge von Alkali mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure vorsichtig bis zur violetten Färbung versetzt, und dann in einem durch einen Wattepfropfen lose verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Verwendung von
Lackmuslösung
als Indicator.

Die Lösung muss auf Zusatz eines Tropfens Säure roth, durch einen Tropfen einer alkalischen Lösung aber sofort blau gefärbt werden.

Lackmustinctur ist bei allen Säuren und Basen anwendbar, wird jedoch auch durch Kohlensäure verändert.

2. Phenolphthaleinlösung.

Das Phenolphthalein ist ein Körper, welcher beim Zusammenschmelzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid (und Zinntetrachlorid) entsteht, und der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Man verwendet eine alkoholische Lösung, welche 1 Theil Phenolphthalein in 100 Theilen Alkohol gelöst enthält. Diese Lösung muss selbst farblos sein, durch einen Tropfen einer alkalischen Lösung aber deutlich violettroth gefärbt werden. Auf Zusatz überschüssiger Säure wird die violette Lösung wieder entfärbt.

Phenolphthalein
als Indicator.

Phenolphthaleinlösung kann bei allen Säuren angewendet werden. Die Lösung wird aber auch durch Kohlensäure verändert, und sie kann

keine Verwendung finden beim Titriren mit Ammoniak, weil dieses sich mit dem Phenolphthaleïn anderweitig umsetzt.

3. Cochenilletinctur.

Cochenilletinctur
als Indicator.

Diese Lösung soll 3 g gepulverte Cochenille in 50 cc Alkohol und 200 cc Wasser gelöst enthalten.

Die filtrirte rothgelbe Lösung wird durch Alkalien und Alkalicarbonate violettroth gefärbt, auf Zusatz überschüssiger Säure aber wieder gelbroth.

Die Cochenilletinctur ist unempfindlich gegen Kohlensäure, und kann daher bei der Titration von Alkalicarbonaten Verwendung finden.

4. Methyloangelösung.

Methyloange als
Indicator.

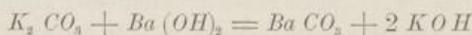
Die Lösung enthält 1 Theil des käuflich zu habenden Methyloange (Orange III) in 1000 Theilen Wasser. Sie wird durch Säuren purpurroth, durch Alkalien wieder gelb gefärbt. Die Lösung ist unempfindlich gegen Kohlensäure, und kann daher zur Titration von Carbonaten dienen; sie ist aber auch wenig empfindlich gegen Oxalsäure, und kann deswegen bei Verwendung dieser Säure gleichfalls nicht benutzt werden.

Die Bereitung der Normal-Kalilauge.

Reinigung des
Aetzkalis für
Normallösungen.

Zur Bereitung der Normal-Kalilauge verwendet man reines Aetzkali des Handels. Da dieses aber stets mehr oder weniger grosse Mengen von Kaliumcarbonat enthält, so muss es vor der Benutzung zu volumetrischen Bestimmungen einer Reinigung unterworfen werden. Denn die Anwesenheit des Kaliumcarbonates in dem Aetzkali bedingt es, dass beim Neutralisiren einer solchen Kalilauge durch irgend eine Säure Kohlensäure abgeschieden wird, welche verändernd auf den Indicator einwirken und dadurch die Analyse stören kann.

Zur Entfernung des Kaliumcarbonates löst man das Aetzkali — wenn man sich 1 Liter $\frac{1}{10}$ Normallösung bereiten will, etwa 10 g — in möglichst wenig Wasser in einem Kolben auf, erhitzt zum Sieden und fällt aus der siedenden Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Bariumhydroxyd die Kohlensäure als Bariumcarbonat aus. Wie die Gleichung:



zeigt, wird dabei das Kaliumcarbonat in eine äquivalente Menge von Kaliumhydroxyd zurückverwandelt. Man fährt mit dem tropfenweisen Zusatz des Barytwassers so lange fort, bis der Niederschlag sich nicht

weiter zu vermehren scheint, und filtrirt dann eine kleine Probe schnell durch ein schon vorher bereit gehaltenes Filter. Einen Theil dieser Probe versetzt man nochmals mit einigen Tropfen Barytwasser, und überzeugt sich, ob in der That alles Kaliumcarbonat zerlegt ist. Falls das Bariumhydroxyd wieder eine Fällung hervorrufen sollte, so muss die ganze Menge der Lösung nochmals vorsichtig mit einer kleinen Menge von Bariumhydroxyd versetzt, und eine Probe wiederum filtrirt werden.

Sobald die filtrirte Lösung auf weiteren Zusatz von Barytwasser sich nicht mehr trübt, macht man die Gegenprobe auf etwa in der Lösung vorhandenes überschüssiges Bariumhydroxyd, indem man einen Theil der Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sollte hierdurch eine Trübung hervorgerufen werden, so muss das überschüssig in der Lösung vorhandene Bariumhydroxyd wiederum durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von Kaliumcarbonat ausgefällt werden. Sobald eine abfiltrirte Probe der Lösung weder durch Barytwasser noch auch durch Schwefelsäure gefällt wird, filtrirt man den ausgeschiedenen Niederschlag von Bariumcarbonat schnell ab, verdünnt die abfiltrirte Lösung mit destillirtem Wasser bis zu einem Liter, und bewahrt die so bereitete verdünnte Kalilauge möglichst unter Ausschluss der Luft auf. Der Gehalt der Lösung an Kaliumhydroxyd wird darauf in der auf S. 239 angegebenen Weise durch die $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure ermittelt und die Lösung darauf, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt. Sodann wird sie nochmals mit der Oxalsäure verglichen.

Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure oder $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure.

Wenn man in der oben beschriebenen Weise eine $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge dargestellt hat, kann man mit Hilfe derselben folgendermaassen eine $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure oder $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure bereiten. Man nimmt ein bestimmtes Volumen einer zunächst beliebig verdünnten wässrigen Lösung von Salzsäure oder Schwefelsäure, versetzt diese Lösung mit einem Indicator, und lässt darauf die $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaction hinzufließen. Man liest dann ab, wie viel Kubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zur Neutralisation des abgemessenen Volumens der verdünnten Säure erforderlich waren. Erweist sich die untersuchte Säure nach mehreren Controlbestimmungen als zu concentrirt, so berechnet man, wie viel Wasser zu einem bestimmten Volumen dieser Säure hinzu-

gefügt werden muss, um eine Lösung zu erhalten, welche in ihrer Concentration der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge entspricht. Hat man z. B. zur Neutralisation von 5 cc der verdünnten Säure 8 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge verwendet, so muss man zu je 5 cc der verdünnten Säure je 3 cc Wasser, also z. B. zu 500 cc der Säure 300 cc Wasser hinzufügen. Nachdem die Säure in dieser Weise verdünnt worden ist, vergleicht man diese Lösung nochmals in der gleichen Weise wie vorhin mit der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge. Wenn die erste Bestimmung richtig ausgeführt und die berechneten Volumina der Säure und des Wassers richtig abgemessen waren, müssen sich nunmehr gleiche Volumina der Säure und des Alkalis neutralisiren.

Die Bestimmung des Gehaltes saurer Lösungen an freier Säure.

Acidimetrische Bestimmungen.

Mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge lässt sich der Gehalt einer jeden wässrigen Lösung einer freien Säure oder eine jede concentrirte freie Säure selbst, sowie auch ein jedes sauer reagirendes saures Salz volumetrisch bestimmen.

Die wässrigen Lösungen der freien Säuren können ohne Weiteres oder nachdem ein bestimmtes Volumen derselben in gemessener Weise mit Wasser verdünnt worden ist, zur Bestimmung verwendet werden; von den concentrirten Säuren muss eine vorher abgewogene oder abgemessene Menge mit einem abgemessenen Volumen Wasser verdünnt werden, bevor die Bestimmung mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge ausgeführt werden kann. Auf diese Weise können alle Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren: Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluorwasserstoffsäure, ferner Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Essigsäure u. a. m., volumetrisch bestimmt werden.

Volumetrische Bestimmung saurer Salze.

Von den sauren Salzen lassen sich nur diejenigen volumetrisch bestimmen, welche, wie z. B. das saure weinsaure Kalium, auch saure Reaction zeigen, während Salze, wie z. B. das Dinatriumphosphat, $HNa_2PO_4 \cdot 12H_2O$, welches, obwohl ein saures Salz, doch alkalische Reaction zeigt (rothes Lackmuspapier bläut), auf diese Weise nicht bestimmt werden können.

In allen angegebenen Fällen verfährt man so, dass man ein abgemessenes Volumen der sauer reagirenden Lösung mit einem Indicator und darauf bis zur alkalischen Reaction mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge versetzt.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge 0.003645 g HCl , oder 0.008096 g HBr , oder 0.012786 g HJ , oder 0.002 g HFl , oder 0.004903 g H_2SO_4 , oder 0.006304 g HNO_3 , oder 0.01264 g H_2SiFl_6 , oder 0.006 g $C_2H_3O_2$, oder 0.018814 g saurem, weinsaurem Kalium, $C_4O_5H_3K$.

Die Bestimmung des Gehaltes alkalischer Lösungen an freiem Alkali.

Um das freie Alkali in einer Lösung zu ermitteln, misst man ein Volumen dieser Lösung ab, versetzt die Lösung mit einem Indicator, und lässt eine Normalsäure bis zur beendigten Neutralisation einfließen. 1 cc $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure, oder $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure entspricht dann 0.0056 g KOH , oder 0.0017 g NH_3 , oder 0.001575 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ u. s. w.

Alkalimetrische Bestimmungen.

Die Bestimmung der Ammoniumsalze auf volumetrischem Wege.

Die volumetrische Bestimmung der Ammoniumsalze gründet sich auf ihre Zerlegung beim Erhitzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd und Titration des hierbei frei werdenden Ammoniaks durch eine Normalsäure.

Ammoniakbestimmungen.

Zur Ausführung dieser Bestimmung dient der gleiche Apparat, welcher zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen benutzt wird, und auf Seite 32 abgebildet ist.

Eine abgewogene Menge des Ammoniumsalzes wird in den Destillationskolben hineingebracht und überschüssiges Alkali hinzugefügt, nachdem vorher in die Vorlage ein abgemessenes Volumen einer Normalsäure hineingegeben worden ist. Die Destillation wird darauf in der auf S. 32 beschriebenen Weise ausgeführt, und nach beendigter Destillation der Inhalt der Vorlage in ein Becherglas hineingespült. Nach Zusatz eines Indicators wird die noch vorhandene freie Säure mittelst einer Normallauge volumetrisch bestimmt und dadurch festgestellt, wie viel Kubikcentimeter der Normalsäure zur Bindung des freigewordenen Ammoniaks verbraucht worden sind.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure, bzw. 1 cc $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure oder 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure u. s. w., 0.0017 g NH_3 .

Die volumetrische Bestimmung der Alkalicarbonate.

Die volumetrische Bestimmung der Alkalicarbonate durch Normalsäuren wird in der gleichen Weise ausgeführt wie die der Alkalihydroxyde, d. h. man gibt zu einem abgemessenen Volumen der

Analyse der Alkalicarbonate.

Lösung des Alkalicarbonates einen Indicator, und lässt darauf die Normalsäure bis zur alkalischen Reaction einfließen. Dabei ist nur darauf zu achten, dass auch die hierbei freiwerdende Kohlensäure selbst schon verändernd auf viele Indicatoren einwirken kann, z. B. auf Lackmustrinctur und Phenolphthaleïn.

Die Lösung des Carbonates nimmt in Folge dessen bei dieser Bestimmung schon eine saure Reaction an, wenn noch lange nicht die gesammte Menge des Carbonates neutralisirt worden ist. Man muss in diesem Falle daher die aus dem Carbonate ausgeschiedene Kohlensäure durch Erhitzen vertreiben, sobald die Lösung scheinbar saure Reaction angenommen hat, z. B. bei Verwendung von Lackmustrinctur als Indicator sich roth gefärbt hat, oder bei Benutzung von Phenolphthaleïn entfärbt worden ist. Man sieht dann nach kurzer Zeit, falls noch nicht alles Carbonat neutralisirt worden war, die alkalische Reaction wiederkehren und fährt mit dem Zusatz weiterer Mengen von Säure und Erhitzen so lange fort, bis die Lösung bleibend saure Reaction zeigt, also auch bei einem mehrere Minuten dauernden Erhitzen die Farbe nicht mehr verändert. (Bei Titrationen mit einer flüchtigen Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, darf nicht zu stark erhitzt werden, damit sich nicht freie Säure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann.) Die in der Lösung vorhandene freie Säure wird darauf durch eine $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zurücktitrirt und dadurch festgestellt, wie viel Kubikcentimeter der Säure durch das Alkalicarbonat verbraucht worden sind.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure oder 1 cc $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure 0.014306 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, oder 0.006914 g K_2CO_3 .

Da nicht alle Indicatoren durch Kohlensäure (und überhaupt durch schwächere Säuren) verändert werden, so kann die Bestimmung aber auch so ausgeführt werden, dass man zu einem abgemessenen Volumen der Lösung des Alkalicarbonates einen gegen Kohlensäure nicht empfindlichen Indicator, z. B. Methylorange, setzt, und darauf bis zum Eintritt der sauren Reaction (Rosafärbung der vorher gelben Lösung) die Normalsäure hinzufliessen lässt. Man erfährt dann aus dem verbrauchten Volumen der Säure sofort, wie viel Gramm des Alkalicarbonates in der untersuchten Lösung enthalten waren.

Bei dieser Bestimmungsweise darf indessen nicht eine Oxalsäurelösung verwendet werden, da das Methylorange auch gegen die Oxalsäure nur wenig empfindlich ist; wohl aber kann $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure oder $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure gebraucht werden.

2. Oxydationsbestimmungen.

Die Oxydationsmethoden der volumetrischen Analyse gründen sich auf die starke oxydirende Wirkung, welche Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung auf die verschiedensten Verbindungen: Eisenoxydulsalze, Oxalsäure, salpetrige Säure, Wasserstoffsperoxyd, Manganoxydulsalze u. s. w. ausübt.

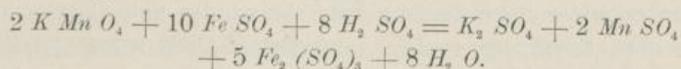
Oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats.

Von diesen Bestimmungsweisen besitzt vor Allem die Titration des Eisens eine besondere Bedeutung.

1. Die Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat.

Volumetrische Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat.

Eisenoxydulsalze werden in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung zu Eisenoxysalzen oxydirt:



Auf diese Umsetzung gründet sich eine wichtige volumetrische Bestimmung des Eisens, welche sich insofern von der Mehrzahl der andern volumetrischen Bestimmungsweisen überhaupt unterscheidet, als in diesem Falle die gleiche Lösung, welche die Umsetzung herbeiführt, auch als Indicator dient. Denn sobald die gesammte Menge des Eisenoxydulsalzes vollständig zum Eisenoxysalz oxydirt worden ist, nimmt die Lösung eine deutliche violettrothe Färbung an, welche einige Minuten von Bestand ist.

Zur Ausführung dieser Bestimmung bedarf man einer $\frac{1}{50}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung. Denn nach S. 230 entsprechen 2 Molecüle $K Mn O_4$ 10 Atomen H ; und aus der oben angeführten Umsetzungsgleichung ergibt sich weiter, dass 2 Molecüle $K Mn O_4 = 10$ Atomen Eisen oder $\frac{1}{50}$ Molecül $K Mn O_4 = \frac{1}{10}$ Atom Eisen ist.

Die Bereitung der Kaliumpermanganatlösung.

Zur Darstellung eines Liters einer $\frac{1}{50}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung wägt man 3.1616 g reines Kaliumpermanganat ab, löst diese Menge in reinem, destillirtem Wasser auf, und verdünnt diese Lösung bis zum Liter.

Titer der Kaliumpermanganatlösung.

Nach sorgfältigem Durchschütteln wird die Lösung in ein gut schliessendes Standgefäss mit Glasstöpsel eingefüllt, und an einem dunklen Orte aufbewahrt. Da das Kaliumpermanganat ein nicht sehr beständiger Körper ist, so ist es zweckmässig, vor der Verwendung der in der angegebenen Weise bereiteten Lösung ihren Gehalt durch eine besondere Prüfung festzustellen. Dies kann auf verschiedene

Methoden der Einstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Weise geschehen; nämlich *a*) durch Auflösen einer abgewogenen Menge reinen Eisendrahtes in verdünnter Schwefelsäure und Oxydation der erhaltenen Ferrosulfatlösung durch das Kaliumpermanganat; *b*) durch Oxydation einer schwefelsauren Lösung einer abgewogenen Menge von reinem Ferroammoniumsulfat durch das Kaliumpermanganat, und endlich *c*) durch Oxydation eines abgemessenen Volumens einer $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäurelösung.

a) Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung durch reinen Eisendraht.

Einstellung der Kaliumpermanganatlösung durch metallisches Eisen.

Zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung wird am besten möglichst feiner, sog. Claviersaitendraht verwendet. Derselbe darf nicht angerostet sein. Nachdem etwa 0.1 g des Drahtes abgewogen und in verdünnter reiner Schwefelsäure aufgelöst worden sind, lässt man die in der oben beschriebenen Weise bereitete Kaliumpermanganatlösung unter beständigem Umrühren zur Eisenlösung hinzuffliessen, bis die bis dahin immer noch wieder entfärbte Lösung schliesslich eine deutliche violettrothe Färbung annimmt, welche einige Minuten von Bestand bleibt.

Man liest dann ab, wie viel Kubikcentimeter der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation der abgewogenen Menge des Eisendrahtes verbraucht worden sind, und erfährt daraus, wie viel Gramm Eisen einem Kubikcentimeter der Kaliumpermanganatlösung entspricht.

Beim Auflösen des Eisendrahtes kann eine kleine Menge von Kohlenstoff ungelöst zurückbleiben. Dieselbe beträgt in der Regel etwa $\frac{1}{2}\%$ und kann, wenn der Kohlenstoffgehalt des Eisendrahtes durch einen besonderen Versuch (durch Bestimmung des Eisens im Drahte auf gewichtsanalytischem Wege) ermittelt worden ist, von der gewogenen Menge des Eisens abgezogen werden.

Vorsichtsmaassregeln beim Auflösen des Eisens.

Damit beim Auflösen des Eisens das entstandene Eisenoxydsalz nicht durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, nimmt man die Lösung in einem kleinen Kölbchen vor, das in folgender Weise verschlossen wird: Das Kölbchen wird mit einem gut schliessenden Korkstopfen versehen, durch dessen Bohrung ein feines, beiderseits offenes, an einem Ende zu einer Capillaren ausgezogenes Glasröhrchen führt. Oder man führt durch die Bohrung des Stopfens eine beiderseits offene kurze Glasröhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Kautschukschlauch versehen ist, dessen Ende durch einen Glasstab verschlossen wird. Damit der beim Auflösen des Eisens in der verdünnten Schwefelsäure sich entwickelnde Wasserstoff entweichen kann, wird

mittelst eines scharfen Federmessers ein kurzer Schnitt in dem Schlauch angebracht. Der frei gewordene Wasserstoff verdrängt die Luft aus dem Kölbchen, und verhindert die Oxydation des entstandenen Ferrosalzes. Noch sicherer kann dies erreicht werden, wenn man beim Auflösen des Eisendrahtes in der verdünnten Schwefelsäure gleichzeitig auch einige Krystalle von Mononatriumcarbonat in die Lösung hineinwirft. Durch die dabei ausgeschiedene Kohlensäure wird dann die Luft vollends aus dem Kölbchen ausgetrieben.

Nachdem die Oxydation des Ferrosulfates in der oben beschriebenen Weise beendet und dadurch der Wirkungswerth der Kaliumpermanganatlösung ermittelt worden ist, kann man zur Controle das entstandene Eisenoxydsalz durch Zusatz von reinem, metallischem Zink nochmals reduciren und, sobald ein Tropfen der Lösung beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung (auf einem Porzellandeckel) keine Rothfärbung mehr zeigt, die Oxydation nochmals vornehmen.

b) Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Ferroammoniumsulfat.

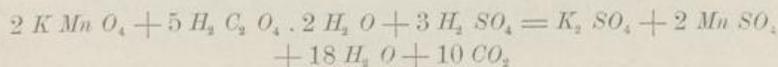
Von den leicht oxydirbaren Eisenoxydsalzen ist nur das einigermassen beständige Ferroammoniumsulfat oder Mohr'sche Normalsalz, $Fe SO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2 O$, zur Einstellung der Kaliumpermanganatlösung verwendbar. Will man dieses Salz zu dem genannten Zwecke verwenden, so muss man einen vollständig klaren, nicht verwitterten und nicht oxydirten Krystall aussuchen, diesen abwägen und unter Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in einem, wie vorhin beschrieben, beschickten Kölbchen unter gelindem Erwärmen in Lösung bringen. Die Oxydation des Ferrosulfates wird darauf wie vorhin ausgeführt.

Einstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Eisenoxydsalze.

c) Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Oxalsäure.

Kaliumpermanganat wirkt auch auf Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung leicht oxydirend ein, indem die Oxalsäure nach folgender Gleichung zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbrannt wird:

Einstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Oxalsäure.



Diese Umsetzung kann gleichfalls zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung benutzt werden.

Man misst zu dem Zwecke etwa 20 cc einer $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäurelösung ab, versetzt diese Lösung in einem Becherglase mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure, und erhitzt zum Sieden. (Wenn keine $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure zur Verfügung steht, so kann diese Titerstellung auch in der Weise ausgeführt werden, dass man etwa 0.1 g reine Oxalsäure abwägt, auflöst und in der beschriebenen Weise weiter behandelt.)

Sobald die Lösung bis zum Sieden erhitzt ist, hebt man sie vom Feuer und lässt aus einer Bürette unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe die Kaliumpermanganatlösung einfließen.

Zunächst bleibt die Oxalsäurelösung beim Zusatz des Kaliumpermanganats einen Augenblick roth gefärbt; dann aber entfärbt sich die Flüssigkeit, und jeder weitere einfallende Tropfen der Kaliumpermanganatlösung wird schnell entfärbt, so lange noch Oxalsäure in der Lösung enthalten ist. Gleichzeitig gibt sich die stattgehabte Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure durch eine Gasentwicklung zu erkennen. Sobald die Oxalsäure vollständig oxydirt worden ist, nimmt die Lösung eine violettrothe Färbung an, welche einige Minuten von Bestand sein muss. Man hört dann mit dem Zusatz der Kaliumpermanganatlösung auf und liest ab, wie viel Kubikcentimeter dieser Lösung verbraucht worden sind.

Da, wie die oben angeführte Gleichung zeigte, 2 Moleküle Kaliumpermanganat 5 Molekülen Oxalsäure entsprechen, so ist 1 cc $\frac{1}{20}$ Normal-Oxalsäure = 0.0031616 g $KMnO_4$, oder weiter = 0.0056 g Fe .

Die Ausführung der Titration von Eisenlösungen durch Kaliumpermanganat.

Analyse der Eisenoxydsalze.

Wenn Eisenlösungen durch Kaliumpermanganat volumetrisch bestimmt werden sollen, so ist die erste Bedingung, dass das Eisen als Eisenoxydsalz in der Lösung vorhanden ist. Falls daher Eisenoxydsalze vorliegen, so müssen diese reducirt werden, bevor die Titration vorgenommen werden kann.

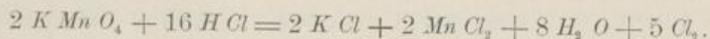
Diese Reduction geschieht in dem bereits auf S. 242 beschriebenen Kölbchen durch Zusatz von reinem, metallischem Zink. Sobald das Zink, wenn nöthig, zuletzt unter gelindem Erwärmen völlig gelöst worden ist, und eine herausgenommene Probe der Eisenlösung sich auf Zusatz einer Rhodankaliumlösung nicht mehr oder nur noch ganz schwach röthet, lässt man die Kaliumpermanganatlösung hinzufließen, bis die Lösung sich violettroth färbt und diese Färbung einige Minuten von Bestand bleibt. Man liest wiederum ab, wie viel Kubik-

centimeter der Kaliumpermanganatlösung verbraucht worden sind, und erfährt, wenn der Wirkungswerth der Kaliumpermanganatlösung vorher festgestellt worden war, daraus die Menge des Eisens in der untersuchten Lösung.

Zur Controle kann das oxydirte Eisen darauf durch Zusatz von metallischem Zink nochmals reducirt und die Bestimmung wie vorhin wiederholt werden.

Am besten wird diese Bestimmung, wie die Titerstellung in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Unzulässig ist es, diese Titration ohne besondere Vorsichtsmaassregeln in salzsaurer Lösung auszuführen, da die Chlorwasserstoffsäure sich mit dem Kaliumpermanganat unter Bildung von freiem Chlor umsetzt, das theilweise entweicht:

Titration des Eisens in salzsaurer Lösung.



Nach den Untersuchungen von Zimmermann*) ist es jedoch möglich, die volumetrische Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat auch in salzsaurer Lösung oder bei Gegenwart von Metallchloriden auszuführen, wenn man vorher zur Lösung des Eisens eine Lösung von Mangansulfat setzt.

Endlich muss selbstverständlich darauf geachtet werden, dass die Lösung keine andern durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte oxydirbaren Verbindungen enthalten darf.

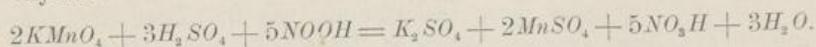
Dabei sei noch hervorgehoben, dass das Kaliumpermanganat sich auch mit Mangansulfat, in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell, unter Bildung von Mangansuperoxyd umsetzen kann. Da nun, wie die oben angeführten Umsetzungsgleichungen zeigen, bei der Oxydation des Eisens durch Kaliumpermanganat die letztere Verbindung zu Mangansulfat reducirt wird, so bildet sich bei diesem Vorgange selbst eine Verbindung, welche sich mit überschüssigem Kaliumpermanganat noch weiter umsetzen kann. Da indessen diese Umsetzung, wie angeführt, in der Kälte nur langsam vor sich geht, so wird hierdurch die Genauigkeit der Bestimmungen nicht beeinflusst, wenn man nur darauf achtet, die Titration des Eisens nicht in heissen Lösungen vorzunehmen, und wenn man ferner mit dem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung aufhört, sobald die eingetretene violettrothe Färbung einige Minuten von Bestand bleibt. Gleichzeitig erklärt sich hierdurch aber auch das allmälige Wiederverschwinden dieser Rothfärbung beim Stehen der Lösung.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 779.

2. Die Bestimmung der salpetrigen Säure durch Kaliumpermanganat.

Volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure.

Die stark oxydirende Wirkung der Kaliumpermanganatlösung kann auch zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in ihren Salzen und in verdünnten Lösungen benutzt werden. Die salpetrige Säure wird dabei nach folgender Gleichung zu Salpetersäure oxydirt:



Das Ende der Reaction wird auch hier daran erkannt, dass die Lösung durch überschüssiges Kaliumpermanganat violettroth gefärbt wird.

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine abgewogene Menge eines Nitrites in Wasser gelöst und diese Lösung so weit verdünnt, dass beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure jedenfalls kein Entweichen von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Zu dem Zwecke darf höchstens etwa 1 g des salpetrigsauren Salzes in 1 Liter Wasser gelöst sein.

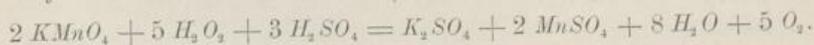
Von dieser Lösung misst man ein bestimmtes Volumen ab, fügt vorsichtig verdünnte Schwefelsäure hinzu, und lässt die Kaliumpermanganatlösung einfließen, bis die Lösung eine violettrothe Färbung zeigt, welche einige Minuten von Bestand ist.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung 0.002352 g $NOOH$, oder 0.001902 g N_2O_3 .

3. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes durch Kaliumpermanganat.

Volumetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Wasserstoffsuperoxyd wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Wasser reducirt, indem gleichzeitig auch das Kaliumpermanganat eine Reduction zum Manganoxydulsalz erleidet und Sauerstoff frei wird:



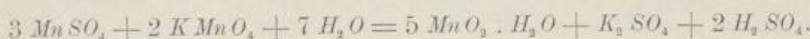
Zur Bestimmung des Gehaltes einer wässrigen Lösung an Wasserstoffsuperoxyd misst man daher ein bestimmtes Volumen dieser Lösung ab, verdünnt es stark mit Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und lässt die Kaliumpermanganatlösung einfließen, bis die Lösung eine violettrothe Färbung zeigt, welche einige Minuten von Bestand ist.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung 0.0017 g H_2O_2 .

4. Die Bestimmung der Manganoxydulsalze durch Kaliumpermanganat.

Auch auf Manganoxydulsalze wirkt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und bei Gegenwart nicht oxydirbarer, stark basischer Metalloxyde, wie z. B. Zinkoxyd, oxydirend, indem das Manganoxydulsalz zu Mangansuperoxyd, das ausfällt, oxydirt, das Kaliumpermanganat aber gleichzeitig zu derselben Verbindung reducirt wird:

Volumetrische Bestimmung der Manganoxydulsalze.



Die Mangansulfatlösung, deren Gehalt bestimmt werden soll, wird mit reiner Zinkvitriollösung und etwas Salpetersäure versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und so lange Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis die über dem braunen Niederschlage sich klärende Lösung violettroth gefärbt ist. Sollte Eisen zugegen sein, so wird dieses Metall — das als Oxydsalz vorliegen muss — vor dem Ansäuern mit Salpetersäure durch einen Schlamm von reinem Zinkoxyd als Eisenhydroxyd ausgefällt, und durch Filtration beseitigt.

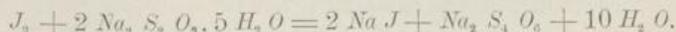
Die Lösung darf keine Salzsäure und keine Chloride enthalten.

Man kann zu dieser Bestimmung die $\frac{1}{50}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung benutzen; oder man löst 7.55 g $Mn SO_4$ im Liter auf, ferner 5.5 g $K Mn O_4$ gleichfalls im Liter, und stellt die letztere Lösung auf die erste ein. Es entspricht dann 1 cc Kaliumpermanganatlösung 0.00755 g $Mn SO_4$.

3. Jodometrische Bestimmungen.

Die volumetrische Bestimmung des Jods gründet sich auf die Umsetzung dieses Körpers mit Natriumhyposulfit, $Na_2 S_2 O_3 \cdot 5 H_2 O$, welche unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium nach folgender Gleichung verläuft:

Bestimmung des freien Jods durch Natriumhyposulfit



Als Indicator dient bei dieser Reaction eine Stärkelösung, welche mit freiem Jod eine intensiv blaue Färbung gibt.

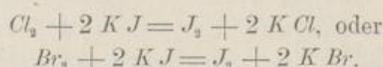
Diese volumetrische Bestimmung des Jods ist sehr mannigfacher Anwendungen fähig.

1. Zunächst kann mit Hilfe einer Lösung von Natriumhyposulfit von bekanntem Gehalte eine jede freies Jod enthaltende Lösung volumetrisch bestimmt werden, und ebenso mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalte eine Natriumhyposulfitlösung von unbekannter Concentration.

Anwendungen der Jodometrie. Bestimmung von freiem Jod.

Bestimmung der freien Halogene.

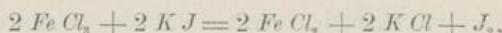
2. Ferner können auf diese Weise die andern freien Halogene, Chlor und Brom, z. B. im Chlorwasser und Bromwasser bestimmt werden. Denn lässt man freies Chlor oder Brom auf eine Jodkaliumlösung einwirken, so wird eine äquivalente Menge von Jod frei:



Indem aber das so ausgeschiedene freie Jod wiederum durch Natriumhyposulfit bestimmt wird, erfährt man die Menge des vorhandenen gewesenen freien Chlors oder Broms.

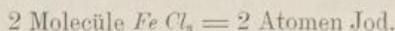
Bestimmung von Eisenoxysalzen.

3. Da auch das Eisenchlorid sich mit Jodkalium unter Abscheidung von freiem Jod nach folgender Gleichung umsetzt:



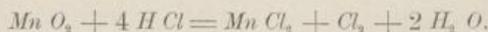
so kann durch Ermittlung der Menge des hierbei ausgeschiedenen freien Jods die Menge des Eisens in der untersuchten Lösung bestimmt werden.

Es entsprechen:

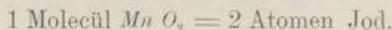


Bestimmung der Superoxyde.

4. Auf die vorstehend besprochene Bestimmung der freien Halogene gründet sich ferner auch die volumetrische Bestimmung aller derjenigen Verbindungen, welche beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure freies Chlor bilden. Zu solchen Verbindungen gehören in erster Linie die Superoxyde der Metalle, z. B. das Mangansuperoxyd, $Mn O_3$, das sich mit Chlorwasserstoffsäure nach folgender Gleichung umsetzt:

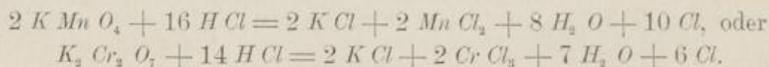


Bringt man das hier ausgeschiedene freie Chlor wieder mit einer Jodkaliumlösung zusammen, so lässt sich durch Ermittlung der Menge des ausgeschiedenen Jods wiederum die Menge des Mangansuperoxydes bestimmen:

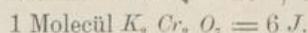
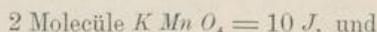


Bestimmung des Kaliumpermanganats u. Kaliumbichromats.

Ebenso wie durch die Superoxyde der Metalle wird ferner die Chlorwasserstoffsäure auch durch Kaliumpermanganat, $K Mn O_4$, und durch Kaliumbichromat, $K_2 Cr_2 O_7$, unter Freiwerden von Chlor zerlegt:



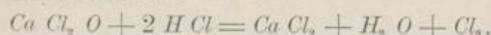
Auch hier kann wiederum durch Zusammenbringen des ausgeschiedenen Chlors mit einer Jodkaliumlösung eine dem freien Chlor entsprechende Menge von Jod freigemacht und dieses durch Natriumhyposulfit volumetrisch bestimmt werden:



Ein Unterschied besteht bei diesen Reactionen nur in der Leichtigkeit, mit welcher die Reduction durch die Chlorwasserstoffsäure stattfindet.

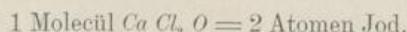
Während zur schnellen Zerlegung des Mangansuperoxydes und des Kaliumbichromates durch Chlorwasserstoffsäure eine höhere Temperatur, und dem entsprechend auch ein besonderer Apparat erforderlich ist, findet die Reduction des Kaliumpermanganates durch Chlorwasserstoffsäure auch in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte schon leicht und vollständig statt (s. unten).

Zu den auf solche Weise durch Chlorwasserstoffsäure reducirbaren Verbindungen gehören endlich auch die unterchlorigsäuren Salze, insonderheit auch der Chlorkalk, welcher sich mit Salzsäure nach folgender Gleichung umsetzt:



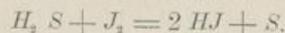
Auch hier findet die Umsetzung schon in der Kälte in verdünnter wässriger Lösung statt. Lässt man das freigewordene Chlor wiederum auf Kaliumjodid einwirken, so kann man aus der dabei gefundenen Menge des freien Jods einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Chlorkalks machen.

Es entspricht:

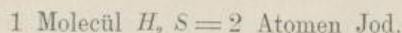


5. Eine andere Art von Umsetzungen umfasst diejenigen Reactionen, bei welchen freies Jod oxydirend auf irgend welche Körper einwirkt. Indem man diese Oxydation durch überschüssiges Jod bewirkt, und das dabei nicht verbrauchte Jod durch unterschwefligsaures Natrium zurücktitrirt, erfährt man, wie viel Jod zu dem gewünschten Oxydationsvorgange verbraucht worden ist. In diese Gruppe von Umsetzungen gehören die folgenden Bestimmungsweisen:

a) Schwefelwasserstoff, $H_2 S$, setzt sich mit freiem Jod unter Abscheidung von freiem Schwefel nach folgender Gleichung um:



Es ist also:



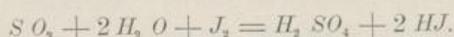
Bestimmung des
Chlorkalks.

Oxydirende
Wirkung des Jods.

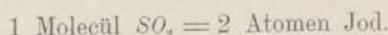
Bestimmung des
Schwefelwasser-
stoffs.

Bestimmung der
schwefligen Säure.

b) Ferner wird schweflige Säure auch in verdünnter wässriger Lösung leicht und vollständig durch freies Jod zu Schwefelsäure oxydirt:

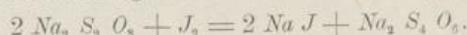


Es ist also:



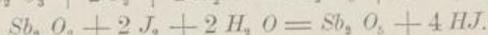
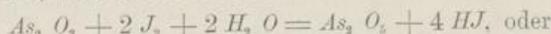
Bestimmung der
unterschwefligen
Säure.

c) In diese Gruppe von Umsetzungen gehört auch die Reaction zwischen dem Natriumhyposulfit und freiem Jod, auf welche sich die volumetrische Bestimmungsweise des Jods überhaupt gründet:



Bestimmung der
arsenigen und
antimonigen
Säure.

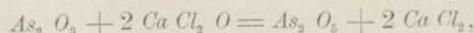
d) Ebenso wie die schweflige Säure können ferner auch arsenige Säure und antimonige Säure höher oxydirt werden, indem Arsensäure, bezw. Antimonsäure entstehen:



Es entsprechen also:



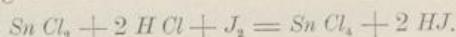
Da arsenige Säure aber auch durch andere Verbindungen, z. B. durch Chlorkalk, leicht höher oxydirt wird, nach der Gleichung:



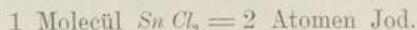
so können solche Verbindungen mittelbar auf die Weise durch Jod bestimmt werden, dass man diese Verbindungen durch überschüssige arsenige Säure zerlegt, die nach beendigter Umsetzung noch vorhandene freie arsenige Säure aber durch Jodlösung zurücktitrirt.

Bestimmung des
Zinnchlorürs.

e) Zu den durch freies Jod oxydirbaren Verbindungen gehört endlich auch das Zinnchlorür, das durch freies Jod in salzsaurer Lösung in Zinntetrachlorid umgewandelt wird:



Es entspricht also:



Da aber durch eine Zinnchlorürlösung eine Eisenchloridlösung nach folgender Gleichung reducirt wird:



so kann auch eine Bestimmung des Eisens in einer salzsaurer Lösung mittelbar durch eine Jodlösung ausgeführt werden, indem man die Eisenchloridlösung durch überschüssige Zinnchlorürlösung reducirt, den

Ueberschuss der letzteren Lösung aber durch eine Jodlösung volumetrisch bestimmt.

Die Bereitung der Jodlösung.

Da das Jod des Handels durch kleine Mengen von Chlor oder Brom verunreinigt sein kann, so muss es für die Verwendung zu maassanalytischen Bestimmungen zuvor gereinigt werden. Dies geschieht, indem man es mit einer kleinen Menge von Jodkalium verreibt, und zwischen Uhrgläsern vorsichtig der Sublimation unterwirft. Das dem Jod etwa beigemengte Chlor oder Brom setzt sich dann mit dem Jodkalium unter Abscheidung einer äquivalenten Menge von freiem Jod um. Das auf solche Weise gereinigte Jod wird in einem Stöpselglase aufbewahrt, und kann zur Bereitung der Normal-Jodlösungen Verwendung finden.

Reinigung des
Jods.

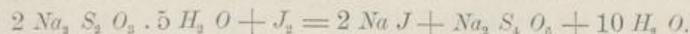
Bei den jodometrischen Bestimmungen verwendet man entweder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normallösungen. Die letzteren Lösungen sind ausserordentlich gut noch verwendbar, da die bei diesen Bestimmungen als Indicator benutzte Stärkelösung auch mit der kleinsten Menge von Jod noch eine deutliche Blaufärbung gibt. Zudem ist bei verdünnteren Lösungen die Gefahr um so geringer, dass ihr Gehalt durch Verdampfen kleiner Mengen von Jod sich ändern könnte.

Die für die gewünschte Normallösung berechnete Menge Jod (12.686 bzw. 1.2686 g) wird zwischen zwei Uhrgläsern auf das Genaueste abgewogen, und darauf in folgender Weise in Lösung gebracht:

Zur Lösung benutzt man eine 10%ige wässrige Lösung von reinem Jodkalium, von welcher das Jod auch schon in der Kälte leicht und vollständig gelöst wird, während es in Wasser nur in sehr geringem Maasse löslich ist. Mittelst dieser Lösung spült man die abgewogene Menge des Jods in einen Messkolben hinein, füllt den Kolben zunächst etwa nur bis zu einem Drittel mit Flüssigkeit auf, verschliesst ihn mit einem Korkstopfen und wartet, bis das Jod in der Kälte nach wiederholtem Umschütteln sich vollständig gelöst hat. Sodann füllt man den Messkolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf, schüttelt gut durch und bewahrt die Jodlösung in einem gut verschliessbaren Stöpselglase auf.

Die Bereitung der Lösung des unterschwefligsauren Natriums.

Zur Titration des freien Jods dient das unterschwefligsaure Natrium oder Natriumhyposulfit, das sich mit dem Jod, wie schon früher angeführt, nach der Gleichung umsetzt:



Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass die mit der Stärkelösung versetzte Lösung des unterschwefligsauren Natriums durch einen Tropfen überschüssiger Jodlösung sofort stark gebläut wird.

Zur Bereitung einer $\frac{1}{10}$ Normallösung gebraucht man 24.824 g des Natriumhyposulfites.

Einstellung der Lösung des Natriumhyposulfits.

Da dieses Salz aber stark hygroskopisch ist, so ist es nicht zweckmässig, die $\frac{1}{10}$ Normallösung durch Abwägen der angegebenen Menge des Salzes und Auflösen in einer bestimmten Menge von Wasser zu bereiten. Vielmehr verfährt man zweckmässiger so, dass man auf einer Tarirwage eine etwas grössere Menge als berechnet von dem möglichst reinen und lufttrockenen Salze abwägt, und in einer bestimmten Menge Wasser auflöst. Von dieser Lösung nimmt man sodann ein bestimmtes Volumen, z. B. 10 cc, versetzt diese Lösung mit einigen Tropfen Stärkelösung, und lässt darauf die Jodlösung bis zur eintretenden Bläuung einfliessen.

Verbraucht man dabei eine verhältnissmässig grössere Menge der Jodlösung, bei Benutzung einer $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung in dem angegebenen Falle mehr als 10 cc, oder bei Verwendung einer $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung mehr als 100 cc, so ist die Lösung des Natriumhyposulfites noch zu concentrirt, und es muss ein abgemessenes Volumen dieser Lösung mit einer berechneten und abgemessenen Menge Wasser verdünnt werden.

Sind z. B. zur vollständigen Umsetzung von 10 cc Natriumhyposulfid 11.5 cc einer $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, oder 115 cc einer $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung erforderlich, so müssen zu je 10 cc der Natriumhyposulfidlösung noch je 1.5 cc Wasser, also z. B. zu 1000 cc dieser Lösung noch 150 cc Wasser hinzugefügt werden, um diese Lösung auf eine der Concentration der Jodlösung genau entsprechende Verdünnung zu bringen.

Nachdem die Natriumhyposulfidlösung in der angegebenen Weise verdünnt worden ist, macht man einen Controlversuch und ermittelt, ob nunmehr beide Lösungen genau auf einander eingestellt sind.

Ist dies der Fall, so kann auch die so bereitete Natriumhyposulfidlösung in ein Standgefäss eingefüllt und an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Im Allgemeinen ist es, was noch besonders hervorgehoben werden mag, bei dieser Einstellung der Lösung wie bei allen folgenden Bestimmungen zweckmässiger, wenn man zu der mit einer Stärkelösung versetzten Lösung des Natriumhyposulfites die Jodlösung hinzufliessen lässt, bis die blaue Färbung sich zeigt, nicht aber umgekehrt

die durch Stärkelösung blau gefärbte Jodlösung mit der Lösung des unterschwefligsauren Natriums bis zur Entfärbung versetzt. Denn es ist leichter und mit grösserer Schärfe das Eintreten einer bestimmten Färbung als ihr Verschwinden zu erkennen.

Die Bereitung der Stärkelösung.

Die bei den jodometrischen Bestimmungen als Indicator verwendete Stärkelösung wird in der Weise bereitet, dass man 1 g Stärke mit etwa 100 Theilen Wasser allmählig verreibt, die Lösung unter Umrühren zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Da die Stärkelösung nicht sehr haltbar ist, so muss man vor jedesmaligem Gebrauche sich überzeugen, ob sie mit Jodlösung noch eine deutliche Blaufärbung gibt. Sollte die Färbung grünlich sein, so kann die Lösung nicht mehr benutzt werden.

Stärkelösung als Indicator.

Die Anwendungen der volumetrischen Bestimmung des Jods durch Natriumhyposulfit.

Bei den im Nachstehenden beschriebenen Anwendungen der Jodometrie verfährt man im Allgemeinen so, dass man ein abgemessenes Volumen der zu bestimmenden, freies Jod haltenden Lösung nach Zusatz einiger Tropfen der Stärkelösung mit überschüssigem Natriumhyposulfit versetzt, und darauf den Ueberschuss des letzteren durch $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung zurücktitrirt. Die verbrauchte Menge der Jodlösung wird von der angewendeten Menge des Natriumhyposulfites abgezogen und aus der noch übrig bleibenden Menge der verwendeten Natriumhyposulfitlösung die Menge des zu bestimmenden Körpers berechnet.

Allgemeines Verfahren bei jodometrischen Bestimmungen.

1. Die Bestimmung von freiem Chlor oder Brom.

Um freies Chlor oder Brom in wässriger Lösung zu bestimmen, lässt man ein abgemessenes Volumen des Chlor- oder Bromwassers in eine Jodkaliumlösung hineinfließen, versetzt die durch das ausgeschiedene Jod gelbgefärbte Lösung mit einer Stärkelösung und bestimmt die Menge des freien Jods durch Natriumhyposulfit.

Bestimmung freier Halogene.

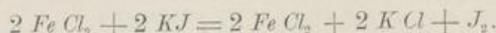
Es entspricht:

1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung = 0.003545 g Chlor oder 0.007996 g Brom.

2. Die Bestimmung des Eisens im Eisenchlorid mittelst einer Jodkaliumlösung.

Bestimmung des Eisens auf jodometrischem Wege.

Beim Erwärmen einer Eisenoxydsalzlösung mit Jodkalium bei Gegenwart von freier Salzsäure wird das Eisenoxydsalz zum Eisenoxydulsalz reducirt, indem gleichzeitig Jod frei wird:



Das ausgeschiedene Jod kann darauf durch Natriumhyposulfit volumetrisch bestimmt werden.

Bei der Ausführung dieser Bestimmung ist darauf zu achten, dass die Lösung freie Salzsäure, aber keine andere freie Säure enthalten soll. Ferner muss das Eisen als Oxydsalz vorliegen. Sollte daher ein Oxydulsalz vorhanden sein, so muss dieses zuvor durch Erwärmen der Lösung mit Salzsäure und chloresäurem Kalium oxydirt, das überschüssige Chlor durch Erwärmen aber vollständig vertrieben werden.

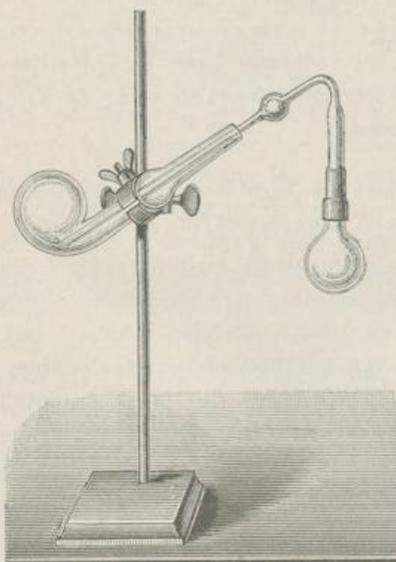


Fig. 12.

Die auf solche Weise bereitete Eisenoxydsalzlösung wird in eine durch einen gut schliessenden Glasstöpsel verschliessbare Flasche hineingebracht, durch Zusatz einiger Krystalle von Mononatriumcarbonat zu der Lösung eine schwache Kohlensäureentwicklung herbeigeführt, und dadurch die Luft aus der Flasche vertrieben. Sodann fügt

man eine zur völligen Umsetzung genügende Menge von Jodkaliumlösung hinzu, verschliesst die Flasche und erwärmt eine Stunde lang im Wasserbade auf etwa 50—60°. Sodann lässt man erkalten, öffnet den Stöpsel, fügt Stärkelösung hinzu und lässt die Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfärbung hinzufliessen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{11}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.0056 g Eisen.

3. Die Bestimmung des Mangansuperoxydes durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure.

Destillation des Braunsteins mit Salzsäure.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Braunsteins an Mangansuperoxyd unterwirft man eine abgewogene Menge des Braunsteins

der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure, und fängt das hierbei freier werdende Chlor in einer 10%igen Lösung von reinem Jodkalium auf. Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist in Fig. 12 abgebildet.

Die abgewogene Menge des Braunsteins wird in das völlig trockene, mit einem kurzen Halse versehene Kölbchen hineingewogen. Sodann gibt man in eine Retorte von der aus der Abbildung ersichtlichen Form so viel Jodkaliumlösung hinein, dass die Retorte etwa zu einem Drittheil mit Flüssigkeit erfüllt ist, und spannt die Retorte umgekehrt in eine Klammer ein.

Darauf gibt man zu dem in dem Kölbchen befindlichen Braunstein so viel concentrirte Chlorwasserstoffsäure, dass das Kölbchen etwa zur Hälfte damit erfüllt ist, verbindet sofort mittelst eines tadellos schliessenden Kautschukschlauches ohne Naht das Kölbchen mit einer Gasentbindungsröhre, schiebt das untere Ende der letzteren in die mit der Jodkaliumlösung gefüllte Retorte hinein, und erhitzt die Flüssigkeit in dem Kölbchen zum Sieden.

Das freigewordene Chlor entweicht und wird von der Jodkaliumlösung absorbirt, indem sofort eine äquivalente Menge von Jod sich ausscheidet. Da aber mit dem Chlor auch die in dem Kölbchen befindliche Luft ausgetrieben wird, so drängt diese die Flüssigkeit aus der Retorte in den Hals der letzteren hinein. Sollte die Flüssigkeit zu hoch steigen, so muss man daher, aber ohne die Flamme unter dem Kölbchen zu entfernen, durch vorsichtiges Neigen der Retorte die in dem Bauche derselben angesammelte Luft austreten lassen, und darauf die Retorte wieder in die ursprüngliche Lage bringen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, und die sich verflüchtigende Salzsäure mit knatterndem Geräusche von der Flüssigkeit in der Vorlage verschluckt wird. Alsdann zieht man, wiederum ohne die Flamme unter dem Kölbchen zu entfernen, das Kölbchen sammt dem Gasentbindungsrohr aus der Retorte heraus, entfernt dann erst die Flamme vom Kölbchen, und löst die Verbindung zwischen Kölbchen und Gasentbindungsrohr.

Vorsichtsmaassregeln bei Ausführung der Bestimmung.

Das letztere wird innen und aussen sorgfältig ab gespült, und der Inhalt der Retorte nach vollständigem Erkalten in ein genügend grosses Becherglas hineingebracht. Sodann lässt man überschüssige $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfidlösung zu der jodhaltigen Lösung bis zur Entfärbung hinzufließen, und titirt den Ueberschuss der Natriumhyposulfidlösung nach Zusatz von Stärkelösung durch $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung zurück.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.004347 g Mangansuperoxyd, oder 0.003645 g wirksamem Chlor.

Da bei dieser Bestimmung eine sehr grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure in die Jodkaliumlösung hineindestillirt, so wird auch eine grosse Menge von Jodwasserstoffsäure frei. Damit die letztere nun nicht durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von freiem Jod oxydirt werden kann, ist es zweckmässig, vor der Destillation sowohl in das Kölbchen wie auch in die Retorte Kohlen säureanhydrid einzuleiten, und dadurch die Luft auszutreiben.

4. Die Bestimmung des Kaliumpermanganates durch Umsetzung mit Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium.

Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung durch Jodlösung.

Der Gehalt einer Kaliumpermanganatlösung, die vor Allem zur Bestimmung des Eisens Verwendung findet (s. S. 241 ff), kann auch auf folgende Weise durch Beziehung auf eine Jodlösung, bezw. eine Natriumhyposulfitlösung von bekanntem Gehalte ermittelt werden.

Ein abgemessenes Volumen der Kaliumpermanganatlösung wird zu einem gleichen Volumen einer 10%igen Jodkaliumlösung gesetzt, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und das ausgeschiedene freie Jod durch Natriumhyposulfit fortgenommen.

Sodann fügt man Stärkelösung hinzu, und titrirt den Ueberschuss der Natriumhyposulfitlösung durch $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung wieder zurück.

Nach Abzug der verbrauchten Menge Jodlösung entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.0031616 g Kaliumpermanganat, oder weiter 0.0056 g Eisen.

5. Die Bestimmung des Chlorkalks auf jodometrischem Wege.

Volumetrische Bestimmung des Chlorkalks.

Zur Bestimmung des Chlorkalks wägt man eine Menge desselben auf der Tarirwage mit möglichster Genauigkeit ab, verreibt den Chlorkalk mit Wasser in einer Reibschale, und spült die trübe Flüssigkeit allmählig in einen Messkolben hinein, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und lässt den gut verschlossenen Kolben eine Zeit lang stehen.

Sodann nimmt man mit Hilfe einer Pipette ein bestimmtes Volumen der Lösung heraus, ohne den Niederschlag aufzurühren, und lässt diese Lösung in ein gleiches Volumen einer 10%igen Jodkaliumlösung hineinfließen. Zu dieser Lösung fügt man ein gleiches Volumen verdünnter Salzsäure hinzu, versetzt die durch das ausgeschiedene Jod braun gefärbte Lösung mit einer $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfärbung, und titrirt den Ueberschuss der letzteren

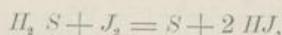
Lösung nach Zusatz von Stärkelösung durch $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung zurück. Nach Abzug der verbrauchten Jodlösung ergibt die Menge der angewendeten Natriumhyposulfitlösung die Menge des aus dem abgemessenen Volumen der Chlorkalklösung gewonnenen freien Chlors.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.003545 g wirksamen Chlors.

Aus der hierbei gefundenen Zahl ergibt sich dann weiter die Menge des wirksamen Chlors in der ganzen abgewogenen Menge des Chlorkalks

6. Die volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung.

Da der Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung durch Jod nach folgender Gleichung zersetzt wird:



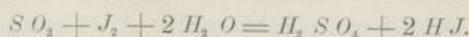
Die Umsetzung
des Schwefel-
wasserstoffs mit
Jod.

so kann eine quantitative Bestimmung dieser Verbindung auf jodometrischem Wege ausgeführt werden. Man verfährt zweckmässig dabei so, dass man mit verdünnten Lösungen arbeitet, ein abgemessenes Volumen des Schwefelwasserstoffwassers mit Stärkelösung, und darauf mit überschüssiger Jodlösung versetzt, um den Ueberschuss der letzteren durch unterschwefligsaures Natrium zurückzutitriren.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.001703 g Schwefelwasserstoff.

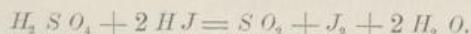
7. Die Bestimmung der schwefligen Säure durch Jodlösung.

Schweflige Säure wird nur in sehr verdünnten Lösungen durch Jod vollständig zu Schwefelsäure oxydirt nach der Gleichung:



Die Umsetzung
der schwefligen
Säure mit Jod.

In concentrirten Lösungen kann die entgegengesetzte Reaction eintreten und schweflige Säure wieder zurückgebildet werden:



Erfahrungsgemäss soll daher die Lösung der schwefligen Säure soweit verdünnt sein, dass 100 cc dieser Lösung nicht mehr als 12.5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung verbrauchen*).

Sollte die Lösung der schwefligen Säure concentrirter sein, so muss sie zuvor durch ausgekochtes und dadurch von Luft befreites destillirtes Wasser verdünnt werden.

*) Bunsen, Liebig's Ann. 86, 265.

Buchka, Lehrbuch der analyt. Chemie. II. Theil.

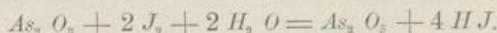
Handelt es sich um die Analyse eines schwefligsauren Salzes, so wird die verdünnte wässrige Lösung desselben zunächst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte angesäuert.

Zu der auf solche Weise bereiteten Lösung der schwefligen Säure oder des schwefligsauren Salzes fügt man Stärkelösung, und lässt die Jodlösung bis zur Blaufärbung einfließen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung 0.0032 g SO_2 .

8. Die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung.

Die arsenige Säure wird durch Jod in Gegenwart von überschüssigem Mononatriumcarbonat zu Arsensäure oxydirt:



Die Oxydation
der arsenigen
Säure zu Arsen-
säure durch Jod.

Da das Arsenigsäureanhydrid in Wasser nur sehr wenig löslich ist, so muss es zur Bereitung einer Arsenigsäurelösung durch Erwärmen mit Natronlauge in Lösung gebracht werden. Zu der alkalischen Lösung fügt man darauf verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction, und neutralisirt die freie Säure durch Mononatriumcarbonat. (Die Lösung darf weder überschüssige Natronlauge noch neutrales Natriumcarbonat enthalten, da beide Verbindungen sich mit dem freien Jod umsetzen, also einen Mehrverbrauch an Jodlösung bedingen würden.)

Da 1 Molecül $As_2 O_3$ 4 Atomen Jod entspricht, so wird ein Liter einer Arsenigsäurelösung, welche in ihrer Concentration einer $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung entsprechen soll, $\frac{1}{40}$ des Moleculargewichtes des Arsenigsäureanhydrids oder 4.95 g $As_2 O_3$ enthalten müssen.

Zur Einstellung der Arsenigsäurelösung auf die Jodlösung gibt man zu einem abgemessenen Volumen der Arsenigsäurelösung einige Tropfen Stärkelösung, fügt noch einige Kubikcentimeter einer Lösung von Mononatriumcarbonat hinzu, und lässt die Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung hinzuffliessen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung = 0.0049 g $As_2 O_3$.

Sollte die Arsenigsäurelösung noch zu concentrirt sein, so ist sie in entsprechender Weise mit Wasser zu verdünnen.

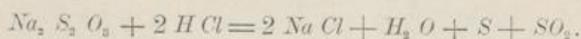
Die Bestimmung des Chlorkalks durch arsenige Säure.

Volumetrische
Bestimmung des
Chlorkalks durch
arsenige Säure.

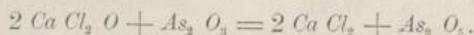
Zur Bestimmung des Gehaltes von Chlorkalk an wirksamem Chlor wird der Chlorkalk in der auf Seite 256 beschriebenen Weise abgewogen und in Lösung gebracht.

Gibt man ein abgemessenes Volumen der so gewonnenen Lösung zu einer 10⁰/₁₀igen Jodkaliumlösung und fügt verdünnte Salzsäure hinzu, so kann das dabei ausgeschiedene freie Jod durch eine ¹/₁₀ Normal-Arsenigsäurelösung nach Zusatz von Stärkelösung volumetrisch bestimmt werden.

Diese Bestimmungsweise hat vor der auf S. 256 beschriebenen Bestimmungsweise mittelst Natriumhyposulfit den Vorzug, dass die in der Lösung des freien Jods enthaltene freie Salzsäure nicht verändernd auf die Arsenigsäurelösung einwirken kann, wie dies bei der Natriumhyposulfitlösung möglich ist, da Natriumhyposulfit in concentrirten Lösungen oder bei längerem Stehen durch Salzsäure in folgender Weise zerlegt werden kann:



Man kann zur Bestimmung des Chlorkalks aber auch so verfahren, dass man, ohne eine Jodkaliumlösung als Chlorüberträger zu verwenden, ein abgemessenes Volumen der Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von Arsenigsäurelösung und Mononatriumcarbonat zusammenbringt. Es findet dann die folgende Umsetzung statt:

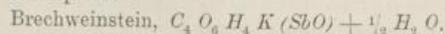


Um die Anwesenheit eines Ueberschusses von Arsenigsäurelösung zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf ein Jodkaliumstärkepapier, bis dieses seine Farbe nicht mehr ändert, also aller Chlorkalk umgesetzt ist. Der Ueberschuss der Arsenigsäurelösung wird darauf durch ¹/₁₀ Normal-Jodlösung zurücktitriert und dadurch festgestellt, wie viel Kubikcentimeter der Arsenigsäurelösung zur Umsetzung des Chlorkalks verbraucht worden sind.

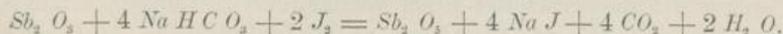
Es entspricht 1 cc ¹/₁₀ Normal-Arsenigsäurelösung 0.0080 g Sauerstoff oder 0.003545 g wirksamen Chlors.

9. Die Bestimmung der antimonigen Säure durch Jodlösung.

Beispiel:



Das Antimonoxyd, bezw. die antimonige Säure wird durch Jod in weinsaurer Lösung und bei Gegenwart von Mononatriumcarbonat zu Antimonsäure oxydirt:



Eine Lösung von Brechweinstein kann nach Zusatz von überschüssigem Mononatriumcarbonat ohne Weiteres durch Jod volu-

Volumetrische Bestimmung der antimonigen Säure.

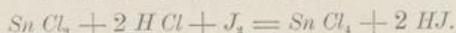
metrisch bestimmt werden. Andere Lösungen von Antimonoxydverbindungen müssen zuvor mit Mononatriumcarbonat im Ueberschuss und mit einer Weinsäurelösung versetzt werden. Zu dieser Lösung fügt man Stärkelösung, und lässt die Jodlösung schliesslich bis zur Blaufärbung hinzufließen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumhyposulfitlösung 0.007215 g Antimonoxyd, oder 0.016622 g Brechweinstein.

10. Die Bestimmung des Zinns, bezw. des Zinnchlorürs durch Jodlösung.

Volumetrische Bestimmung des Zinns.

Die volumetrische Bestimmung des Zinns, bezw. einer Zinnchlorürlösung durch Jod, beruht auf der leichten Ueberführbarkeit der ersteren Verbindung in Zinntetrachlorid:



Man kann zu dieser Bestimmung die $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung verwenden, deren Bereitung auf S. 251 beschrieben worden ist. Die Zinnchlorürlösung wird durch Auflösen von metallischem Zinn in Chlorwasserstoffsäure bereitet.

Die Lösung kann freie Salzsäure, aber nicht in allzu grossem Ueberschuss enthalten. Wenn die Zinnlösung eine der Concentration einer $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung entsprechende Stärke besitzen soll, so muss sie $\frac{1}{2}$ Atom Zinn = 59.05 g metallisches Zinn im Liter enthalten. Zweckmässig bereitet man aber zunächst eine concentrirtere Zinnchlorürlösung, und stellt diese auf eine $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung ein. Zu dem Zwecke gibt man ein abgemessenes Volumen der Zinnchlorürlösung in ein Becherglas hinein, fügt Stärkelösung hinzu, und lässt die Jodlösung bis zur Blaufärbung einfließen.

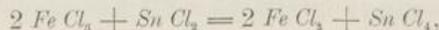
Sollte die Zinnchlorürlösung sich dabei als noch zu concentrirt erweisen, so ist sie in entsprechender Weise zu verdünnen.

Es entspricht 1 cc einer $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung 0.005905 g Zinn.

Die Bestimmung des Eisens durch Zinnchlorürlösung.

Titration des Eisens durch Zinnchlorür.

Da Eisenchloridlösungen durch Zinnchlorür leicht und schnell reducirt werden nach der Gleichung:



so kann man mit Hilfe der, wie vorstehend beschrieben, bereiteten Lösung von Zinnchlorür das Eisen volumetrisch bestimmen. Hauptbedingung ist dabei, dass das Eisen als Eisenoxydsalz in der Lösung vorhanden sein muss, und dass keine andern Reagentien zugegen sind, welche oxydirend auf das Zinnchlorür einwirken könnten.

Falls daher metallisches Eisen oder Eisenoxydulverbindungen vorliegen, so muss man dieselben durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung bringen, darauf aber so lange erhitzen, bis das Kaliumchlorat völlig zersetzt und der Chlorgeruch gänzlich verschwunden ist. In die noch heisse Eisenoxydsalzlösung lässt man darauf die Zinnchlorürlösung einfließen, bis die Lösung entfärbt ist, kühlt die Lösung ab, fügt Stärkelösung hinzu, und titriert den Ueberschuss der Zinnchlorürlösung durch Jodlösung zurück.

Vorbereitung der Eisenlösungen.

Es entspricht 1 cc einer $\frac{1}{1000}$ Normal-Zinnlösung 0.0056 g Eisen.

4. Fällungsanalysen.

Zu der letzten Gruppe volumetrischer Bestimmungen gehört eine Reihe von Titrationen, bei denen die Umsetzung, deren Verlauf messend verfolgt wird, von der Bildung eines Niederschlages begleitet ist. Diese Gruppe umfasst die folgenden Bestimmungen:

Volumetrische Fällungsbestimmungen.

1. die Bestimmung des Silbers durch Natriumchlorid oder durch Rhodanammonium,
2. die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure durch Silbernitrat und
3. die Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranyl-salzlösungen.

1a) Die Bestimmung des Silbers durch Natriumchloridlösung.

Die volumetrische Bestimmung des Silbers durch Natriumchlorid gründet sich auf die bekannte Umsetzung der löslichen Silbersalze mit löslichen Chloriden und ferner darauf, dass die Silbersalze auch durch neutrales oder sog. gelbes Kaliumchromat, K_2CrO_4 , unter Bildung von Silberchromat, Ag_2CrO_4 , gefällt werden. Lässt man nun eine Lösung von Silbernitrat zu einer Lösung von Natriumchlorid hinzuffliessen, zu welcher man eine kleine Menge einer Kaliumchromatlösung gefügt hat, so wird zunächst das Natriumchlorid unter Abscheidung von Chlorsilber zerlegt, und erst nachdem alles Chlor ausgefällt worden ist, bildet sich braunes Silberchromat, bezw. wenn sich vorübergehend schon eine kleine Menge dieses Salzes gebildet hat, so wird es so lange immer wieder zerlegt, bis alles Natriumchlorid verschwunden ist. Eine dauernde Braunfärbung der vorher nur gelbgefärbten Lösung zeigt das Ende der Umsetzung an.

Titration des Silbers durch Kochsalz.

Man braucht also zu dieser Bestimmung:

1. eine $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung,
2. eine $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung und
3. eine Kaliumchromatlösung als Indicator.

Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung s. S. 263.

Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung.

Gehalt der
Kochsalzlösung.

Zur Bereitung dieser Lösung löst man 5·851 g des völlig reinen und durch schwaches Ausglühen entwässerten Salzes in 1 Liter Wasser auf, und vergleicht die $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung mit dieser Lösung, indem man ein abgewogenes Volumen der Natriumchloridlösung mit so viel Kaliumchromatlösung versetzt, dass jeder später einfallende Tropfen Silbernitratlösung vorübergehend eine braune Fällung hervorruft. Nöthigenfalls ist mithin während der Bestimmung selbst noch etwas Kaliumchromat nachzuführen. Darauf lässt man die Silbernitratlösung unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe einfließen, bis eine deutliche Braunfärbung nicht wieder verschwindet. Wenn beide Lösungen die richtige Concentration besitzen, so muss man von beiden Lösungen ein gleich grosses Volumen verbrauchen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung 0·010793 g Silber, oder 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 0·003545 g Chlor.

Die Bereitung der Kaliumchromatlösung.

Als Indicator dient bei dieser Bestimmung das neutrale oder gelbe Kaliumchromat, K_2CrO_4 . Man verwendet eine Lösung von 1 Theil des Salzes in 20 Theilen Wasser.

Anwendungen dieser Bestimmungsweise.

Diese Bestimmungsweise kann zur Ermittlung des Silbergehaltes einer Lösung benutzt werden, indem man das Silber zunächst durch einen Ueberschuss der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung ausfällt, und diesen Ueberschuss nach Hinzufügen der Kaliumchromatlösung durch die $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung zurücktitriert. Zieht man die verbrauchte Menge der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung von der gesammten verbrauchten Menge der Natriumchloridlösung ab, so erfährt man, wie viel Natriumchlorid zur Ausfällung der zu bestimmenden Silberlösung verbraucht worden ist.

Ebenso kann man mit Hilfe dieser Methode sowohl in Wasser lösliche Chloride wie auch Bromide oder Jodide bestimmen.

1b) Die Bestimmung des Silbers durch Rhodan-
ammonium.

Wenn zu einer Lösung von Silbernitrat Rhodanammo-
nium, NH_4SCN , hinzugefügt wird, so scheidet sich ein weisser,
käsiger Niederschlag von Rhodansilber, $AgSCN$, aus:

Titration des
Silbers durch Rho-
danammonium.



Andererseits ist es bekannt, dass, wenn man eine Eisenoxyd-
salzlösung und Rhodanammonium zusammenbringt, eine starke
blutrothe, auch bei grosser Verdünnung noch sichtbare Färbung sich
zeigt, bedingt durch die Bildung von Eisenrhodanid.

Auf diese beiden Reactionen gründet sich die volumetrische Be-
stimmung des Silbers nach der Methode von Volhard*). Denn lässt
man zu einer mit einer Eisenoxydsalzlösung versetzten Lösung von
Silbernitrat eine Rhodanammoniumlösung hinzuffliessen, so kann sich
zwar vorübergehend bald schon die durch die Entstehung von Eisen-
rhodanid bedingte rothe Färbung zeigen; diese Färbung verschwindet
aber immer wieder, so lange noch Silbernitrat in der Lösung vorhanden
ist, und erst nachdem alles Silber als Rhodansilber ausgefällt worden
ist, nimmt die Lösung eine bleibende, schwach braunrothe Färbung
an. Wenn der Gehalt der Rhodanammoniumlösung bekannt war, so
kann man aus der verbrauchten Menge dieser Lösung die Menge des
Silbers in der untersuchten Lösung berechnen.

Man braucht zu dieser Bestimmung:

1. eine $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung;
2. eine $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung und
3. eine Eisenammoniakalaunlösung.

1. Die Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

Zur Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung kann man entweder
von reinem, metallischem Silber oder von reinem Silbernitrat
ausgehen. In ersterem Falle wägt man zur Bereitung eines Liters
 $\frac{1}{10}$ Normallösung genau 10.793 g reines metallisches Silber ab, löst
dieses in einer bedeckten Porzellanschale an einem gegen Salzsäure-
dämpfe oder Schwefelwasserstoff geschützten Platze in reiner concen-
trirter Salpetersäure auf, verdampft nach geschehener Lösung die
Säure auf dem Wasserbade, und löst den Rückstand mit reinem,
destillirtem Wasser zum Liter auf.

Gehalt der $\frac{1}{10}$
Normal-Silber-
lösung.

*) Liebig's Ann. 190, 3.

Falls man aber reines Silbernitrat zur Bereitung der $\frac{1}{10}$ Normallösung verwenden will, so wägt man genau 16.997 g des reinen und völlig trockenen Salzes ab, und löst die abgewogene Menge in völlig chlorfreiem Wasser auf. Die erhaltene Lösung wird sodann bis auf einen Liter verdünnt, und in einem geschlossenen Gefässe, am besten an einem dunklen Orte, aufbewahrt.

2. Die Bereitung der Rhodanammونیumlösung.

Einstellung der Rhodanammونیumlösung.

Da das Rhodanammönium ausserordentlich hygroskopisch ist, so ist es nicht zweckmässig, zur Bereitung einer $\frac{1}{10}$ Normallösung die berechnete Menge dieses Salzes (7.614 g) genau abzuwägen und in 1 Liter zu lösen. Man verfährt vielmehr besser so, dass man auf der Tarirwage eine etwas grössere als die berechnete Menge des Salzes abwägt, in Wasser auflöst, und die Lösung zunächst bis zum Liter verdünnt. Sodann stellt man diese Lösung auf die $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung ein, indem man ein abgemessenes Volumen der Silberlösung (10 cc) mit einigen Tropfen der Eisenammöniakalaunlösung versetzt, und darauf die Rhodanammöniumlösung einfliessen lässt, bis die Lösung die braune Färbung angenommen hat. Erweist die Rhodanammöniumlösung sich dabei noch als zu concentrirt, so muss ein abgemessenes Volumen dieser Lösung in entsprechender Weise mit Wasser verdünnt werden.

Eine nochmalige Controlprüfung ist dann jedoch noch nothwendig.

3. Die Bereitung der Eisenammöniakalaunlösung.

Eisenammöniakalaun als Indicator.

Dass man bei dieser volumetrischen Bestimmung des Silbers nur ein solches Eisenoxydsalz als Indicator verwenden darf, welches sich mit dem Silber nicht unter Bildung eines unlöslichen Salzes umsetzt, also jedenfalls nicht etwa Eisenchlorid, ist wohl selbstverständlich. Man benutzt am besten zu diesem Zwecke den leicht rein zu erhaltenden Eisenammöniakalaun, $Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2 SO_4 + 24 H_2 O$, von welchem man eine kalt gesättigte Lösung bereitet. Einige Tropfen einer solchen Lösung genügen, um das Ende der Reaction demnächst deutlich erkennen zu können.

Analyse einer Silbermünze.

Anwendung dieser Methode zur Silberbestimmung

Da diese Bestimmungsweise des Silbers auch noch anwendbar ist, wenn nicht zu grosse Mengen von Kupfer zugegen sind, so kann diese Methode bequem zur Ermittlung des Silbergehaltes von Silberlegirungen benutzt werden.

Jedoch darf der Gehalt an Kupfer 70% nicht übersteigen; andernfalls würde sich das Rhodanammionium auch mit dem Kupfer sofort umsetzen, und in Folge dessen mehr Rhodanammionium verbraucht werden, als dem Silber entspricht. In solchem Falle kann man eine abgewogene Menge der silberarmen Legirung mit einer gewogenen Menge von reinem Silber zusammenschmelzen, und dadurch den Procentgehalt an Kupfer vermindern.

Die silberhaltige Legirung wird in reiner Salpetersäure aufgelöst, die überschüssige freie Säure auf dem Wasserbade nicht vollständig verdampft, und der verbleibende Rückstand mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt. Indem man darauf einen abgemessenen Theil dieser Lösung mit der Eisenammoniakalaunlösung versetzt, und sodann die Rhodanammioniumlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung hinzuffliessen lässt, erfährt man die Menge des Silbers in dem abgemessenen Theile der Lösung, und somit auch in der ganzen Lösung.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammionium 0.010793 g Silber.

1. Die Bestimmung der Halogene in ihren Salzen.

Die Volhard'sche Methode der Silbertitration durch Rhodanammionium kann auch benutzt werden, um mittelbar die Menge der Halogene in den in Wasser löslichen Salzen der Halogenwasserstoffsäuren zu ermitteln, z. B. im Kochsalz.

Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Halogene.

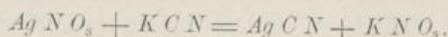
Zu dem Zwecke lässt man zu der Lösung des abgewogenen Salzes zunächst $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung im Ueberschusse hinzuffliessen, versetzt diese Lösung mit der Eisenammoniakalaunlösung, und titirt darauf das überschüssig zugesetzte Silbernitrat durch die $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammioniumlösung wieder zurück. Zieht man die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Rhodanammioniumlösung von dem gesammten verbrauchten Volumen der Silberlösung ab, so erfährt man, wie viele Kubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung erforderlich waren, um das Chlor des Chlorides auszufällen.

Es entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 0.003545 g Chlor oder 0.005851 g Natriumchlorid.

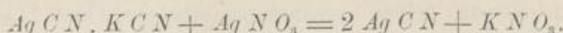
2. Die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.

Silbernitrat setzt sich mit Cyankalium zunächst unter Bildung von Cyansilber, $AgCN$, um, das als weisser, käsiger Niederschlag ausgefällt wird:

Titration der Cyanwasserstoffsäure.



Durch überschüssiges Cyankalium wird das ausgeschiedene Cyansilber wieder gelöst, indem ein Doppelsalz von Cyansilber-Cyankalium, $AgCN.KCN$, entsteht. Wird die Lösung dieses Doppelsalzes endlich mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, so wird das Silber wiederum als Cyansilber ausgefällt:



Auf diese Umsetzungen gründet sich eine volumetrische Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.

Zu dieser Bestimmung gebraucht man eine $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung, deren Bereitung auf S. 263 beschrieben ist.

Wenn mit Hilfe dieser Reaction freie Cyanwasserstoffsäure bestimmt werden soll, so versetzt man die Lösung der freien Säure mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction.

Die Alkalicyanide können ohne Weiteres in wässriger Lösung zu dieser Bestimmung verwendet werden.

Zu der Lösung der Alkalicyanide lässt man die $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung hinzuffliessen, bis die zuerst entstandene Fällung nicht wieder verschwindet, und eine bleibende Fällung von Cyansilber entsteht.

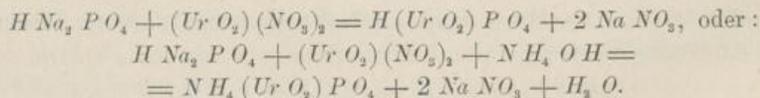
Die Endreaction kann auch dadurch verschärft werden, dass man Kaliumchromat zur Lösung hinzufügt (s. S. 262). Sobald alles Cyanalkali in das erwähnte Cyandoppelsalz übergeführt worden ist, bildet sich Silberchromat, das sich durch den Eintritt einer bräunlichen Färbung der Lösung zu erkennen gibt.

Man liest dann ab, wie viel Silbernitrat verbraucht worden ist, und berechnet daraus die Menge der Cyanwasserstoffsäure, bezw. des Cyanalkalis in der Lösung. Da 1 Molekül Silbernitrat sich mit 2 Molekülen Cyankalium umsetzt, so entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung 0.005408 g Cyanwasserstoffsäure oder 0.013036 g Cyankalium.

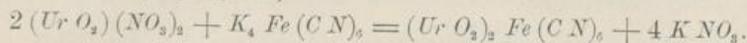
3. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Volumetrische
Bestimmung der
Phosphorsäure.

Die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure gründet sich auf die Umsetzung dieser Verbindung und ihrer Alkalisalze mit Uranylsalzen (Uranyl nitrat oder Uranylacetat) in essigsaurer Lösung, in Abwesenheit oder in Gegenwart von Ammoniumsalzen:



Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass eine herausgenommene Probe der Lösung beim Zusammenbringen mit einer Ferrocyankaliumlösung auf einem Porzellanteller eine braunrothe Färbung zeigt, sobald überschüssiges Uranylнитrat (oder Uranylacetat) in der Lösung vorhanden ist, indem Uranylferrocyanür gebildet wird (Tüpfelprobe):



Man braucht zu dieser Bestimmung:

1. eine Lösung eines Alkaliphosphates, Dinatriumphosphat, $HNa_2 PO_4 \cdot 12 H_2 O$, oder Natriumammoniumphosphat, $HNa NH_4 PO_4 \cdot 4 H_2 O$ (Phosphorsalz), von bekanntem Gehalt;
2. eine Uranylнитrat- oder Uranylacetatlösung, welche auf die erstere Lösung eingestellt wird;
3. eine Lösung von essigsäurem Ammonium;
4. eine Ferrocyankaliumlösung.

1. Die Bereitung der Lösung des Dinatriumphosphates oder Natriumammoniumphosphates.

Während die Mehrzahl der andern bei volumetrischen Bestimmungen benutzten Lösungen eine Concentration erhält, welche in bestimmter Beziehung zu dem Atomgewichte des wirksamen Bestandtheils in ihnen steht (vgl. S. 230), gibt man der Lösung der phosphorsauren Alkalien, welche zur Einstellung der Uranylsalzlösung benutzt wird, einem Uebereinkommen gemäss eine solche Stärke, dass 1 Liter der Lösung 5 g Phosphorsäureanhydrid entspricht. Nun entsprechen 2 Molecüle Dinatriumphosphat, $HNa_2 PO_4 \cdot 12 H_2 O$, oder 2 Molecüle Phosphorsalz, $HNa NH_4 PO_4 \cdot 4 H_2 O$, 1 Molecül Phosphorsäureanhydrid; mithin entsprechen:

Gehalt
der Lösung des
Alkaliphosphates.

$$x = \frac{5 \times 358.15}{142.06} = 25.2112 \text{ g Dinatriumphosphat, oder}$$

$$y = \frac{5 \times 209.13}{142.06} = 14.7213 \text{ g Natriumammoniumphosphat gerade 5 g}$$

Phosphorsäureanhydrid.

Um 1 Liter Normallösung zu bereiten, muss mithin die angegebene Menge des einen oder andern Salzes genau abgewogen, in einem Literkolben, aufgelöst und die so gewonnene Lösung mit Wasser zu einem Liter verdünnt werden. Nur achte man darauf, dass die hierzu verwendeten Krystalle des betreffenden Salzes völlig lufttrocken, aber nicht verwittert seien.

2. Die Bereitung der Lösung des Uranylнитrates oder Uranylacetates.

Gehalt der Uranylsalzlösung.

Da, wie die oben angeführte Umsetzungsgleichung zeigt, 1 Molecül Uranylнитrat oder Uranylacetat 1 Molecül Dinatriumphosphat oder Natriumammoniumphosphat entspricht, so entsprechen auch 2 Molecüle des Uranylsalzes 1 Molecül Phosphorsäureanhydrid und

$$x = \frac{5 \times 1008 \cdot 16}{142 \cdot 06} = 35 \cdot 4 \text{ g Uranylнитrat, oder}$$

$$y = \frac{5 \times 852}{142 \cdot 06} = 29 \cdot 9 \text{ g Uranylacetat den } 5 \text{ g Phosphorsäureanhydrid, welche in 1 Liter der Alkaliphosphatlösung enthalten sind.}$$

Da die Uranylsalze hygroskopisch sind, so wägt man aber nicht genau diese für 1 Liter einer Normallösung erforderliche Gewichtsmenge des Uranylsalzes, sondern eine grössere Menge, etwa 40 g des Uranylнитrates, oder 35 g des Uranylacetates auf einer Tarirwage ab, löst die abgewogene Menge in Wasser auf, und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. Die auf solche Weise gewonnene, noch zu concentrirte Lösung muss sodann auf die Lösung des Alkaliphosphates in folgender Weise eingestellt werden:'

Die Einstellung der Uranylsalzlösung auf die Lösung des Alkaliphosphates.

Einstellung der Lösungen auf einander.

Zur Einstellung der Uranylsalzlösung misst man 30 cc der Alkaliphosphatlösung ab, fügt 10 cc der, wie unten angegeben, bereiteten Lösung des Ammoniumacetates, sowie 10 cc destillirtes Wasser hinzu, und erwärmt die Lösung auf einem Wasserbade nicht ganz bis zum Sieden. Sodann hebt man die Lösung vom Wasserbade und lässt unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe die Uranylsalzlösung in die Alkaliphosphatlösung einfliessen.

Nach Zusatz einiger Kubikcentimeter der Uranylsalzlösung bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit aus dem Becherglase auf einem Porzellandeckel mit einem Tropfen einer Ferrocyaniumlösung zusammen.

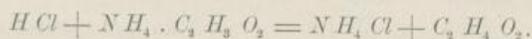
So lange sich dabei noch keine Farbenveränderung zeigt, fährt man mit dem Zusatz der Uranylsalzlösung in der Weise weiter fort, dass man nach jedesmaligem Zusatze von $\frac{1}{2}$ cc die angegebene Tüpfelprobe wiederholt. Sobald sich ein brauner Niederschlag von Uranylferrocyanür bildet, hört man mit dem Zusatze der Uranylsalzlösung auf, und liest ab, wie viele Kubikcentimeter dieser Lösung verbraucht worden sind.

Bei einer zweiten sofort vorgenommenen Controlbestimmung lässt man die Uranylsalzlösung gleich anfangs in grösserer Menge in die Alkaliphosphatlösung einfliessen, führt dann aber, nachdem die das erste Mal angewendete Menge der Uranylsalzlösung nahezu verbraucht ist, die Bestimmung vorsichtig in der Weise zu Ende, dass man nach jedesmaligem Zusatze von $\frac{1}{4}$ cc die erwähnte Tüpfelprobe vornimmt.

Falls bei dieser Bestimmung, wie bei dem angenommenen Beispiele zu erwarten ist, die Uranylacetatlösung noch zu concentrirt ist, so muss sie so weit mit Wasser verdünnt werden, dass zur Umsetzung von je 30 cc der Alkaliphosphatlösung auch gerade 30 cc der Uranylsalzlösung verbraucht werden.

3. Die Bereitung der Ammoniumacetatlösung.

Der Zusatz der Ammoniumacetatlösung bei dieser Bestimmung der Phosphorsäure hat den Zweck, etwa vorhandene andere freie Säuren zu binden, indem diese, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sich mit dem Ammoniumacetat unter Freiwerden von Essigsäure umsetzen:



Die Ammoniumacetatlösung soll durch Auflösen von 100 g Ammoniumacetat in 900 cc Wasser und Zusatz von 100 cc Essigsäure von specifischem Gewichte 1.04 bereitet werden.

4. Die Ferrocyankaliumlösung,

welche zur Erkennung des überschüssig vorhandenen Uranylsalzes dienen soll, darf in diesem Falle nicht, wie es sonst bei andern volumetrischen Bestimmungen mit dem Indicator geschieht, zur Lösung selbst hinzugegeben werden, da dann auch allmählig eine Umsetzung des ausgefallten Uranylphosphates mit dem Ferrocyankalium eintreten und die Reaction viel früher beendigt erscheinen würde, als dies thatsächlich der Fall wäre.

Man kann zu dieser Bestimmung die auch sonst im Laboratorium zu andern Zwecken verwendete, etwa 10%ige Ferrocyankaliumlösung benutzen.

Die Ausführung der Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mittelst Uranylnitrat, bezw. Uranylacetat.

Bei der Titration der Phosphorsäure in löslichen Phosphaten ist vor Allem darauf zu achten, dass die Lösungen keine freien Mineral-

Zusatz einer Lösung von Ammoniumacetat.

Ferrocyankalium als Indicator.

Titration der Phosphorsäure in löslichen Phosphaten.

säuren mehr enthalten dürfen, und dass ferner möglichst die gleichen Bedingungen der Concentration innegehalten werden, wie sie bei der Titerstellung beobachtet wurden.

Sollten freie Mineralsäuren in grosser Menge in der Lösung enthalten sein, so sind diese nach Möglichkeit zunächst durch Alkali zu neutralisiren, der Rest aber ist durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumacetat zur Lösung zu binden.

Eine vorläufig unter den gleichen äusseren Bedingungen, wie sie bei der Titerstellung beobachtet wurden, ausgeführte Bestimmung muss dann zeigen, ob die untersuchte Lösung schon die richtige Concentration zeigt, d. h. ob sie jedenfalls in 40 cc nicht mehr als 0.15 g $P_2 O_5$ enthält. Sollte die Lösung noch concentrirter sein, so ist sie in entsprechender Weise zu verdünnen, bis auf 40 cc der Lösung des Phosphates (die mit 10 cc Ammoniumacetatlösung versetzt werden) nicht mehr als 30 cc Uranylsalzlösung verbraucht werden. Je 1 cc der in der beschriebenen Weise eingestellten Uranylsalzlösung entspricht dann 0.005 g $P_2 O_5$.

REGISTER.

- Abwägen der Substanz 8.
 Acidimetrische Bestimmungen 232 und 238 f.
 Alaun, Analyse 55.
 Alkalicarbonate, volumetrische Bestimmung 239 und 240.
 Alkalimetalle 25—39.
 — allgemeines Verhalten 25.
 — besondere Bestimmungsweisen 7.
 — Trennung von allen andern Gruppen 33.
 — Trennung von einander und von den Ammoniumverbindungen 34—39.
 Alkalimetrische Bestimmungen 232—240.
 Aluminium, Bestimmungsweisen 55—59.
 — Bestimmung als Aluminiumhydroxyd 56.
 — Fällung als basisch essigsäures Salz 59.
 — Trennung vom Chrom 65 und 66.
 — Ueberführung in Alkalialuminat 59.
 Ammoniakalann, Analyse 31.
 Ammoniumsalze, Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid 31.
 — Bestimmung durch Abscheidung von freiem Ammoniak 31—33.
 — Trennung von den Alkalimetallen 34 und 39.
 — volumetrische Bestimmung 239.
 Antimon, Bestimmungsweisen 130—134.
 — Bestimmung als Antimonsulfid 131 bis 133.
 — Trennung von Arsen 153 und 154.
 — Trennung von den Metallen aller andern Gruppen 149.
 — Trennung vom Gold und Platin 154.
 — Ueberführung in saures pyroantimon-saures Natrium 133 und 134.
 Antimonige Säure, Bestimmung auf jodo-metrischem Wege 250 und 259.
 — Bestimmung neben Antimonsäure 152 und 153.
 Apatit, Analyse 198.
 Apophyllit, Analyse 213.
 Arsen, Bestimmungsweisen 134—141.
 Arsen, Bestimmung als Arsensulfid 135 und 136.
 — Fällung als Magnesiumammonium-arseniat 136.
 — Trennung vom Antimon 153 und 154.
 — Trennung von Gold und Platin 155.
 — Trennung von den Metallen aller andern Gruppen 149.
 — Ueberführung in Arsentrichlorid 137 bis 141.
 Arsengruppe, Bestimmungsweisen 123 bis 155.
 — allgemeines Verhalten 123 und 124.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 125—146
 — Trennung von allen andern Gruppen 146—151.
 — Trennung von einander 151—155.
 Arsenige Säure, Bestimmung auf jodo-metrischem Wege 250 und 258.
 — Bestimmung neben Arsensäure 154 und 155.
 Arsenigsäureanhydrid, Analyse 134.
 Arsennickel (Kupfernichel), Analyse 76.
 Auflösung der Substanz 13.
 Augit, Analyse 209.
 Ausführung der Analyse 13.
 Auswahl der Substanz zur Analyse 6.
 Barium, Bestimmungsweisen 41—43.
 — Bestimmung als Bariumchromat 43.
 — Bestimmung als Bariumsulfat 41 und 42.
 — Bestimmung in organischen Säuren 42.
 — Trennung von den Alkalimetallen 46.
 — Trennung vom Calcium 51 und 52.
 — Trennung vom Magnesium 51 und 52.
 — Trennung vom Strontium 49—51.
 Bariumcarbonat (Witherit), Analyse 40.
 Bariumchlorid, Analyse 40.
 Bariumsulfat (Schwerspath), Analyse 40 und 41.
 Berechnung der Analysen 20.
 Beuteln der Substanz 7.
 Blei, Bestimmungsweisen 101 und 102.

- Blei, Bestimmung als Bleisulfat 101 und 102.
 — Bestimmung als Bleisulfid 102.
 — Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 117, 119 und 120.
- Bleichlorid, Analyse 173.
- Bleiglanz, Analyse 100, 101 und 185.
- Boracit, Analyse 201—203.
- Boronatrocalcit, Analyse 201—203.
- Borsäure, Bestimmungsweisen 201—203.
 — Bestimmung als Borfluorkalium 202 und 203.
 — Bestimmung in borhaltigen Silicaten 215.
 — mittelbare Bestimmung 203.
- Bournonit, Analyse 129 und 188.
- Braunstein, Analyse 80 und 81.
- Brom, Bestimmungsweise 168.
 — Bestimmung auf jodometrischem Wege 248 und 253.
- Bromwasserstoffsäure, Bestimmungsweise 54.
- Bronze, Analyse 125.
- Büretten 228 und 129.
- Cadmium, Bestimmungsweisen 113 und 114.
 — Fällung als basisch kohlensaures Salz und Bestimmung als Cadmiumoxyd 113.
 — Fällung als Cadmiumsulfid 114.
 — Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 118—122.
- Calcium, Bestimmungsweisen 44.
 — Bestimmung als Calciumoxalat 44.
 — Trennung von den Alkalimetallen 47.
 — Trennung vom Magnesium 53.
- Calciumcarbonat (Kalkspath), Analyse 44.
- Calciumsulfat (Gyps), Analyse 44.
- Carbonate, Zerlegung durch Glühen 218 bis 220.
 — Zerlegung durch Salzsäure 221—224.
 — Zerlegung durch Schmelzen mit Boraxglas 220.
- Carnallit, Analyse 47.
- Chlor, Bestimmungsweisen 166 und 167.
 — Bestimmung auf jodometrischem Wege 248 und 253.
 — mittelbare Bestimmung neben Brom oder Jod 175.
 — Trennung von Brom und Jod 177.
- Chlorkalk, Bestimmung auf jodometrischem Wege 249, 256 und 258 f.
- Chlorsäure, Bestimmungsweise 167 und 168.
- Chlorsilber, Analyse 173.
- Chlorwasserstoffsäure, Bestimmungsweise 166.
 — Trennung von Chlorsäure 178.
- Chrom, Bestimmungsweisen 59—63.
 — Bestimmung als Chromhydroxyd 61 und 62.
 — Trennung vom Aluminium 65 und 66.
 — Ueberführung in Natriumchromat 62 und 63.
- Chromalaun, Analyse 59.
- Chrom Eisenstein, Analyse 59 und 60.
- Cobalt, Bestimmungsweisen 72—76.
 — Fällung als Cobalthydroxydul und Bestimmung als metallisches Cobalt 73 und 74.
 — Fällung als Cobaltkaliumcyanid 76.
 — Fällung als Cobaltkaliumnitrit 74 und 75.
 — Fällung als Cobaltinitroso- β -Naphtol 75.
 — Fällung als Cobaltsulfür 74.
 — Trennung vom Eisen 92.
 — Trennung vom Mangan 92.
 — Trennung vom Nickel 92.
 — Trennung vom Uran 93.
 — Trennung vom Zink 92.
- Cochenilletinctur als Indicator 236.
- Coelestin, siehe Strontiumsulfat.
- Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 225.
 — volumetrische Bestimmung durch Silbernitrat 265 und 266.
- Datolith, Analyse 214.
- Desmin, Analyse 207.
- Dolomit, Analyse 53.
- Eisen, Bestimmungsweisen 69—72.
 — Bestimmung als basisch essigsäures Eisen 71 und 72.
 — Bestimmung als Eisenhydroxyd 69 bis 71.
 — Fällung als Eisensulfür 71.
 — Trennung vom Aluminium 90.
 — Trennung vom Chrom 90.
 — Trennung vom Cobalt 92.
 — Trennung vom Mangan 93.
 — Trennung vom Nickel 93.
 — Trennung vom Titan 90.
 — Trennung vom Uran 92.
 — Trennung vom Zink 91 und 92.
 — volumetrische Bestimmung auf jodometrischem Wege 248—260.
 — volumetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat 72 und 241—245.
 — in salzsaurer Lösung 245.
- Eisenammoniakalaun als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung des Silbers 264.
- Eisenchlorid, Bestimmung auf volumetrischem Wege 248, 250, 253 f und 260.
- Eisengruppe 66—95.
 — allgemeines Verhalten 66—68.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 68—88.

Ei
 —
 Eis
 —
 —
 Em
 Em
 Erd
 —
 —
 —
 —
 —
 Erd
 —
 —
 —
 —
 —
 —
 Ess
 —
 Fäll
 Fäll
 —
 Fah
 Fern
 Fern
 —
 Filtr
 Flüss
 Flüss
 —
 Fluor
 —
 Fris
 —
 Galn
 Gas
 Gew
 —
 Gew
 Glas
 Gold
 —
 —
 —
 —
 Gold
 Gran
 Graus
 B

- Eisengruppe, Trennung von allen andern Gruppen 89 und 90.
 — Trennung von einander 90—95.
 Eisenoxydsalze, Bestimmung in Silicaten 216 und 217.
 — Trennung von den Eisenoxydsalzen 90 und 91.
 Empfindlichkeit der Waage 11.
 Empirische Maassflüssigkeiten 232.
 Erdalkalimetalle 39—53.
 — allgemeines Verhalten 39 und 40.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 40—49.
 — Trennung von allen andern Gruppen 46—49.
 — Trennung von einander 49—53.
 Erdmetalle 53—66.
 — allgemeines Verhalten 53—55.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 55—64.
 — Trennung von allen andern Gruppen 64 und 65.
 — Trennung von einander 65 und 66.
 Essigsäure, Bestimmungsweise 224 und 225.
 Fällung 14.
 Fällungsanalysen 1.
 — volumetrische 233 und 261—270.
 Fahlerz, Analyse 188.
 Ferroammoniumsulfat, Analyse 68 und 69.
 Ferrocyankalium als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 269.
 Filtriren der Niederschläge 15.
 Flüssigkeiten, Messen derselben 227—229.
 Fluor, Bestimmungsweise 169—171.
 — Trennung vom Chlor, Brom und Jod 178.
 Fluorwasserstoffsäure, Bestimmungsweise 170.
 Frischschlacke, Analyse 215.
 Galmei, Analyse 84 und 85.
 Gasanalyse, Methoden derselben 4.
 Gewichtsanalyse 25—225.
 — Methoden derselben 1.
 Gewichtsverlust, Bestimmungen aus demselben 2.
 Gewogene Filter, Verwendung derselben 17.
 Glas, Analyse 209.
 Gold, Bestimmungsweisen 141—143.
 — Bestimmung als metallisches Gold 141—143.
 — Fällung als Goldsulfid 142.
 — Trennung von Blei und Silber 149 bis 151.
 — Trennung vom Platin 155.
 Goldmünzen, Analyse 141.
 Granat, Analyse 209.
 Grauspiessglanz, Analyse 129 und 188.
- Halogene, allgemeine Eigenschaften** 165.
 — Bestimmungsweisen 165—178.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 166—171.
 — Trennung von den Metallen 171 bis 175.
 — Trennung von einander 175—178.
 — volumetrische Bestimmung durch Silberlösung 262 und 265.
Indicatoren 226 und 235 f.
Jod, Bestimmungsweise 168 und 169.
 — Bestimmung durch Natriumhyposulfit 247 und 251—253.
 — Fällung als Palladiumjodür 177.
 Jodlösung, Bereitung 251.
 Jodometrie, Anwendungen 247—260.
 — Anwendung zur Bestimmung von antimonomiger Säure 250 und 259.
 — arseniger Säure 250 und 258.
 — Brom 248 und 253.
 — Chlor 248 und 253.
 — Chlorkalk 249, 256 und 258 f.
 — Eisenchlorid 248, 250, 253 f und 260.
 — Jod 247.
 — Kaliumbichromat 248 f.
 — Kaliumpermanganat 248 f und 256.
 — Mangansuperoxyd 254 f.
 — Natriumhyposulfit 247.
 — Schwefelwasserstoff 249 und 257.
 — schwefliger Säure 250 und 257.
 — Superoxyden 248 und 254 f.
 — Zinnchlorür 250 und 260.
Jod, oxydirende Wirkung 249.
 — Reinigung 251.
Jodwasserstoffsäure, Bestimmungsweise 169.
Kalifeldspath (Orthoklas), Analyse 209.
Kalium, Bestimmungsweisen 26.
 — Bestimmung als Kaliumchlorid 27.
 — Bestimmung als Kaliumplatinchlorid 26.
 — Bestimmung als Kaliumsulfat 28.
 — Trennung vom Natrium 36—39.
Kaliumbichromat, Analyse 60.
 — Bestimmung auf jodometrischem Wege 248 f.
Kaliumchlorid (Sylvin), Analyse 26.
Kaliumchromat als Indicator bei der Titration des Silbers 262.
Kaliumhydroxyd, Normallösung, Bereitung derselben 236 und 237.
Kaliumpermanganat, Analyse 81.
 — Bestimmung auf jodometrischem Wege 248 f und 256.
 — oxydirende Wirkung 241.
 — Verwendung zur Bestimmung der Eisenoxydsalze 241—245.

- Kaliumpermanganat, Verwendung zur Bestimmung der Manganoxydsalze 247.
 — der Oxalsäure 243.
 — der salpetrigen Säure 246.
 — des Wasserstoffsperoxydes 246.
 Kaliumpermanganatlösung, Bereitung 241 und 242.
 — Titer 241.
 — Titerstellung durch Eisenoxydsalze 243.
 — durch metallisches Eisen 243.
 — durch Oxalsäure 243.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 204.
 Kieselsäure, Bestimmungsweisen 205—217.
 Kieselzinkerz, Analyse 207.
 Kohlensäure, Bestimmungsweisen 218 bis 224.
 Kohlenstoff, Bestimmungsweisen 217.
 Kryolith, Analyse 169.
 Krystallwasser, Bestimmungsweisen 160 bis 165.
 Kupfer, Bestimmungsweisen 106—113.
 — Bestimmung als Kupferhydroxyd 107 und 108.
 — elektrolytische Fällung 112 und 113.
 — Fällung als Kupferrhodanür 109—112.
 — Fällung als Kupfersulfid 109.
 — Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 117 und 119—122.
 Kupfergruppe, Bestimmungsweisen 95 bis 122.
 — allgemeines Verhalten 95—97.
 — die besonderen Bestimmungsweisen 97 bis 114.
 — Trennung von allen andern Gruppen 114—116.
 — Trennung von einander 116—122.
 Kupferkies, Analyse 106 und 187.
 Kupfermünzen, Analyse 125.
 Kupfernickel, s. Arsennickel.
 Kupfervitriol, Analyse 106.
 Lackmuslösung als Indicator 235.
 Letternmetall, Analyse 130.
 Lithium, Bestimmungsweisen 30.
 — Bestimmung als Lithiumchlorid 30 und 31.
 — Bestimmung als Lithiumsulfat 30.
 — Trennung vom Kalium und Natrium 34 und 35.
 Maassanalyse 225—270.
 — Methoden derselben 4 und 226.
 Magnesium, Bestimmungsweisen 44.
 — Bestimmung als Magnesiumammoniumphosphat 45.
 — Fällung als Magnesiumhydroxyd 46 und 47.
 — Trennung von den Alkalimetallen 47 bis 49.
 Magnesiumcarbonat (Magnesit), Analyse 45.
 Mangan, Bestimmungsweisen 80—84.
 — Fällung als Mangancarbonat und Bestimmung als Manganoxyduloxyd 81 und 82.
 — Fällung als Mangansulfür 83 und 84.
 — Fällung als Mangansperoxyd und Bestimmung als Manganoxyduloxyd 82 und 83.
 — Ueberführung in Mangansulfat 84.
 Manganoxydsalze, volumetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat 247.
 Mangansperoxyd, Bestimmung auf jodometrischem Wege 254 f.
 Messgefäße 227—229.
 Metalle 25—155.
 Metalloide 155—225.
 — quantitative Trennung von einander und von den Metallen 155—156.
 Metallsulfide, s. Sulfide.
 Methyloangelösung als Indicator 236.
 Mineralien, Analyse derselben 6.
 Mittelbare Bestimmungen 2.
 Natrium, Bestimmungsweisen 29.
 — Trennung vom Kalium 36—39.
 Natriumchlorid, Analyse 29.
 — Verwendung zur volumetrischen Bestimmung des Silbers 261 und 262.
 Natriumhyposulfid, Bereitung der Normallösung 251.
 — Bestimmung auf jodometrischem Wege 247.
 — Einstellung der Lösung 252.
 Natrolith, Analyse 207.
 Neusilber, Analyse 106.
 Nickel, Bestimmungsweisen 76—78.
 — Fällung als Nickelhydroxydul und Bestimmung als metallisches Nickel 76 und 77.
 — Fällung als Nickelhydroxyd 78.
 — Fällung als Nickelsulfür 77 und 78.
 — Trennung vom Cobalt 92.
 — Trennung vom Eisen 92.
 — Trennung vom Mangan 93.
 — Trennung vom Uran 93.
 — Trennung vom Zink 93.
 Nickelmünze, Analyse 106.
 Niederschläge, Veränderung derselben beim Verbrennen der Papierfilter 18.
 Nitrate, Analyse 195—198.
 Normalaugen, Bereitung 233 und 236.
 Normallösungen 229—231.
 — Bereitung 231.
 — Grundlagen 231.
 Normalsäuren 233, 234 und 237 f.
 Nullpunkt, Bestimmung desselben 9.

- O**livin, Analyse 207.
Oxalsäure, Bestimmungsweisen 224 und 234.
— Reinigung 234.
— Verwendung zur Maassanalyse 231 und 234.
Oxydationsbestimmungen 232 und 241 bis 247.
- P**apierfilter, Verbrennen derselben in der Platinspirale 18.
— Verbrennen derselben im Tiegel 18.
— Verwendung 15.
- Phenolphthaleinlösung** als Indicator 235.
Phosphate, lösliche, Bestimmung der Phosphorsäure in derselben auf volumetrischem Wege 269 und 270.
Phosphorsäure, Bestimmungsweisen 198 bis 201.
— Fällung durch Magnesiamischung 199.
— Fällung durch molybdänsaures Ammonium 199 und 200.
— Trennung von andern Säuren 200.
— volumetrische Bestimmung durch Uranylsalze 266—270.
- Phosphorsaure Erdalkalimetalle**, Bestimmung in Silicaten 216.
- Pipetten** 228.
- Platin**, Bestimmungsweisen 143—146.
— Bestimmung als Metall 144.
— Fällung als Ammoniumplatinchlorid 145.
— Fällung als Kaliumplatinchlorid 146.
— Fällung als Platinsulfid 145.
— Trennung vom Gold 155.
— Trennung von den Metallen aller andern Gruppen 151.
- Pulvern der Substanz** 7.
- Pyrit**, s. Schwefelkies.
- Quantitative chemische Analyse**, Aufgabe derselben 1.
- Quecksilber**, Bestimmungsweisen 97—100.
Quecksilberchlorid, Analyse 97, 166 und 172.
Quecksilberchlorür, Analyse 166.
Quecksilberoxydsalze, Bestimmung als Quecksilberchlorür 98 und 99.
— Bestimmung als Quecksilbersulfid 99 und 100.
— Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 117—122.
- Quecksilberoxydulsalze**, Bestimmung als Quecksilberchlorür 98.
— Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 116 und 117.
— Trennung von den Quecksilberoxydsalzen 116.
- Rhodaanmonium**, Verwendung zur volumetrischen Bestimmung des Silbers 262—265.
- Rhodaanwasserstoffsäure**, Bestimmung 225 und 262—265.
- Rose's Metall**, Analyse 104.
Rose'scher Tiegel, Benutzung desselben 20.
Rothgültigerz, Analyse 129 und 188.
- Salpetersäure**, Bestimmungsweise 195—198.
Salpetrige Säure, Bestimmungsweise 195.
— volumetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat 246.
- Salzsäure**, Normallösung, Bereitung derselben 237 und 238.
- Sauerstoff**, Bestimmungsweisen 178—181.
— Bestimmung des freien 178.
— Bestimmung in reducirbaren Metalloxyden 180.
— Bestimmung in Säureanhydriden, Säuren und Metalloxyden 179.
— Bestimmung in Superoxyden 180.
- Schnellloth**, Analyse 125.
- Schwefel**, Bestimmungsweisen 181.
Schwefelkies (Pyrit), Analyse 187.
Schwefelsäure, Bestimmungsweise 193 und 194.
— Normallösung, Bereitung derselben 237.
— Trennung von den Halogenwasserstoffsäuren 194.
- Schwefelwasserstoff**, Bestimmung auf jodometrischem Wege 181, 249 und 257.
- Schweflige Säure**, Bestimmung auf jodometrischem Wege 193, 250 und 257.
- Schwerspath**, s. Bariumsulfat
- Scolecit**, Analyse 207.
- Silber**, Bestimmung als Chlorsilber 103 und 104.
— Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 117 und 119 f.
— volumetrische Bestimmung durch Natriumchlorid 261 f.
— durch Rhodaanmonium 262—265.
- Silberlösung**, Bereitung der Normallösung 263.
- Silbermünze**, Analyse 102, 103 und 264 f.
- Silbernitrat**, Verwendung zur volumetrischen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure 265 und 266.
- Silicate**, Aufschliessungsweisen 205—217.
— Aufschliessung durch Chlorwasserstoffsäure 205 und 207—209.
— durch Flusssäure 206 und 209 f.
— durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten 206 und 210—213.
— borhaltige, Analyse derselben 214 und 215.
— fluorhaltige, Analyse derselben 215.
- Silicium**, Bestimmungsweisen 204—217.
- Soxhlet'sche Asbestfilter** 15.
- Spatheisenstein**, Analyse 69.

- Speiscobalt, Analyse 72.
 Stärkelösung als Indicator bei der Jodometrie 247 und 253.
 Stickstoffverbindungen, Bestimmungsweisen 195.
 Stilbit, Analyse 207.
 Strontium, Bestimmungsweisen 43.
 — Bestimmung als Strontiumsulfat 43.
 — Trennung von den Alkalimetallen 46.
 — Trennung vom Barium 49–51.
 — Trennung vom Calcium 52.
 — Trennung vom Magnesium 53.
 Strontiumcarbonat (Strontianit), Analyse 43.
 Strontiumsulfat (Coelestin), Analyse 43.
 Sulfate, Analyse 194.
 Sulfide, Aufschliessung und Analyse 181 bis 193.
 — Aufschliessung durch Brom 184 und 190–192.
 — durch Brom-Königswasser 183.
 — durch Chlor 183 und 188–190.
 — durch Chlorwasserstoffsäure 181 und 184.
 — durch Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat 183.
 — durch Königswasser 183 und 187.
 — durch Salpetersäure 182 und 185.
 — durch Sauerstoff 182 und 192.
 — durch Schmelzen mit Soda und Salpeter 182 und 185.
 Superoxyde, Bestimmung auf jodometrischem Wege 248 und 254 f.
 Sylvin, s. Kaliumchlorid.
 Systematische Maassflüssigkeiten 232.
 Titan, Bestimmungsweisen 63 und 64.
 Titaneisen, Analyse 63.
 Titansäure, Bestimmung in Silicaten 215 und 216.
 Titer der Lösungen 227.
 Trocknen der Niederschläge 17.
 Trocknen der Substanz 7.
 Unterchlorige Säure, Bestimmungsweise 167.
 Uran, Bestimmungsweisen 78–80.
 — Fällung als Ammoniumuranat und Bestimmung als Uranoxyd 79 und 80.
 — Fällung als Uranylsulfid 80.
 — Ueberführung in Uranylammoniumcarbonat 80.
 — Trennung vom Cobalt 93.
 — Trennung vom Eisen 92.
 — Trennung vom Mangan 94.
 — Trennung vom Nickel 93 und 94.
 Uranpecherz, Analyse 79.
 Uranylsalze, Verwendung zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 266–270.
 Urmaass der Normallösungen 231.
 Waage, Behandlung derselben 9.
 Wägung, Ausführung derselben 9–12.
 Wasserstoff, Bestimmungsweisen 156–165.
 — Bestimmung in kohlenstoffhaltigen Verbindungen 159.
 — in Metallhydroxyden und Salzen 159.
 — in Säuren 157 und 158.
 Wasserstoffsuperoxyd, volumetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat 156 und 246.
 Wismuth, Bestimmungsweisen 104–106.
 — Fällung als basisch kohlen-saures Wismuth und Bestimmung als Wismuthoxyd 105.
 — Fällung als basisch salpetersaures Wismuth 105 und 106.
 — Fällung als Wismuthsulfid 106.
 — Trennung von den andern Metallen der Kupfergruppe 117 und 119–122.
 Wismuthnitrat, Analyse 104.
 Witherit, s. Bariumcarbonat.
 Wollastonit, Analyse 207.
 Wood's Metall, Analyse 104.
 Zerkleinern der Substanz 6.
 Zink, Bestimmungsweisen 84–88.
 — Fällung als basisches Carbonat und Bestimmung als Zinkoxyd 85 und 86.
 — Fällung und Bestimmung als Zinksulfid 86–88.
 — Fällung durch Schwefelammonium 86 und 87.
 — Fällung durch Schwefelkalium 87.
 — Fällung durch Schwefelwasserstoff 88.
 — Trennung vom Cobalt 92.
 — Trennung vom Eisen 92.
 — Trennung vom Mangan 94 und 95.
 — Trennung vom Nickel 93.
 — Trennung vom Uran 94.
 Zinkblende, Analyse 84 und 187.
 Zinn, Bestimmungsweisen 126–129.
 — Bestimmung als Zinnsäure 126–128.
 — Fällung als Zinnsulfür oder Zinndisulfid 128.
 — Ueberführung in sulfozinnsaure Salze 128 und 129.
 — Trennung vom Arsen 152.
 — Trennung von den Metallen aller andern Gruppen 148.
 — Trennung vom Gold und Platin 152.
 Zinnchlorid, Analyse 172.
 Zinnchlorür, Bestimmung auf jodometrischem Wege 250 und 260.
 Zinnober, Analyse 97 und 186.
 Zinnoxidverbindungen, Trennung von den Zinnoxidverbindungen 151 und 152.
 Zinnstein, Analyse 124 und 125.
 Zusammensetzung der Verbindungen, Berechnung derselben 22.

