

Gewichtsanalyse.

Verzeichniss der Gegenstände, welche für die
Gewichtsanalyse nöthig sind.

Ein analytischer Gewichtssatz mit vergoldeten oder platinirten grösseren Gewichten.

Ein Platintiegel. Zur Reinigung schmilzt man wenig Kaliumbisulfat in demselben oder man scheuert den Tiegel mit feuchtem, feinem Seesand ab.

Ein Exsiccator. Der untere Theil des Exsiccators wird etwa zur Hälfte mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt; als Einsatz dient am besten eine mit 3 bis 4 Löchern versehene dicke Porcellanplatte, auf welche man die anzutrocknenden Gegenstände, wie Tiegel, Uhrschaalen, Wäggläschen bringt. Die im Exsiccator aufzubewahrenden Gegenstände dürfen natürlich mit dem Trockenmittel, also dem Chlorcalcium, nicht in Berührung kommen.

Einige Porcellantiegel.

Ein Rose'scher Tiegel mit durchlöcherter Deckel und einer Gaszuleitungsröhre.

Zwei gut aufeinander passende eingeschliffene Uhrgläser mit Halter aus Messing oder Nickel bezw. Neusilber.

Ein sog. Wäggläschen mit gut eingeschlifften Glasstopfen.

Zwei oder drei abgepasste Trichter, die eben im Glas sein sollen.

Ein starker, in einen Glasstab eingeschmolzener Platindraht, der zum Verbrennen der Filter dient; er soll 20 bis 30 cm lang sein.

Mehrere Bechergläser verschiedener Grösse; 200 bis 400 bis 500 ccm fassend.

Eine Saugröhre oder eine Wasserluftpumpe.

Eine Messingpincette.

Eine Tiegelzange aus Nickel, Messing oder Aluminium.

Ein Porcellanschiffchen.

Zwei Thondreiecke oder Eisendrahtdreiecke, die mit Platinblech versehen sind; zwei verschiedene Grössen.

Ein nicht zu grosser Pinsel oder gute Gänsefedern zur Herstellung der sog. Federfahnen.

An den Enden rundgeschmolzene Glasstäbe; etwa zwei, welche mit Gummikappen versehen sind, um an den Gefässwandungen haftende Theilchen von Niederschlägen besser auf das Filter bringen zu können. — Zu diesem Zweck kann man auch Federfahnen nehmen. — In alkalisch reagirende Flüssigkeiten darf man keine mit Gummikappen versehene Glasstäbe bringen.

Zwei durchbohrte Glasplatten, durch deren Oeffnung eine Glasröhre geführt werden kann.

Gelbes und schwarzes Glanzpapier, je einen Bogen. Es dient häufig als Unterlage, z. B. wenn man einen Niederschlag vom Filter auf ein Uhrglas oder in einen Tiegel bringen will, oder wenn man ein Filter am Platindraht verascht.

Ein sog. Verbrennungsteller (Porcellanplatte); (ist nicht unbedingt nöthig).

Filter von bekanntem Aschengehalt, zwei Grössen; empfehlenswert sind die Filter von 7 und 10 cm Durchmesser.

Die Bestimmung des Gewichts der Filterasche. Kennt man das Gewicht der Filterasche nicht, so hat man dasselbe ein für alle Male zu bestimmen. Man umwickelt ein Filter mit einem Platindraht und verbrennt es über einem ausgeglühten und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogenen Platintiegel, welcher auf einem Verbrennungsteller oder einem Bogen Glanzpapier steht, lässt die Asche in den Tiegel fallen und verbrennt in dieser Weise 5 bis 6 Filter. Die gesammelte Filterasche wird dann noch einige Minuten im Platintiegel geglüht, bis sie rein weiss geworden ist und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Der erhaltene Werth wird dann auf die Asche von einem Filter umgerechnet.

Notiz über den Gebrauch von Platingefässen. Plattingefässe dürfen nicht in der russenden Flamme erhitzt werden. Silber-, Blei-, Wismuth-, Zinn-, Arsen-, Antimonverbindungen, Aetzalkalien, Schwefelalkalien, Magnesium-

ammoniumphosphat dürfen nicht in Platingefässen geglüht oder geschmolzen werden, weil diese Stoffe das Platin mehr oder weniger zerstören. Diese Substanzen glüht man in Porcellantiegeln, Aetzalkalien aber in Silbertiegeln. — Platingefässe werden durch Abreiben mit feinstem Seesand oder in der Weise gereinigt, dass man wenig Kaliumbisulfat $SO_4 KH$ in denselben schmilzt.

I.

Allgemeiner Theil.

Die quantitative Analyse hat zur Aufgabe, die Menge der ihrer Art nach bekannten einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers zu ermitteln. — Sie zerfällt in die Gewichtsanalyse und Maassanalyse, welche letztere auch Titriranalyse genannt wird. Bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen führt man fast immer die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers in solche Verbindungsformen über, welche in einem bestimmten Lösungsmittel unlöslich sind und demnach in Form von Niederschlägen erhalten werden. Salzsäure wird z. B. immer als Silberchlorid, Schwefelsäure als Baryumsulfat ausgefällt und gewogen, weil diese Verbindungsformen der beiden Säuren in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und daher genaue Wägungen zulassen.

Die Maassanalyse beruht auf einem ganz anderen Princip als die Gewichtsanalyse. Hierbei findet man die Menge eines Körpers mit Hilfe einer Lösung von bestimmtem Gehalt, deren Wirkungswerth man somit genau kennt. Die betreffenden „Normallösungen“ oder „titrirten Lösungen“ lässt man aus einem Maassgefäss, einer sog. Bürette, zu der Lösung der Substanz, welche man bestimmen will, so lange zufließen, bis eine bestimmte Endreaction eintritt. Häufig muss noch ein Indicator, d. h. eine Substanz zugesetzt werden, welche die Endreaction anzeigt.

Die Waage.

Das Ergebniss einer quantitativen Bestimmung ist nicht nur von der genauen Ausführung der chemischen Operationen abhängig, sondern auch von der Richtigkeit und Empfindlichkeit der analy-

tischen Waage und der Gewichte, welche man benützt. — Hinsichtlich der Construction und Theorie der Waage verweise ich auf die ausführlichen Lehr- und Handbücher der Physik und analytischen Chemie. — Hier mögen nur die folgenden kurzen Angaben Platz finden. Der wesentlichste Theil der Waage ist der Waagebalken: ein zweiarmiger und zwar gleicharmiger Hebel, welcher mit einer Schneide aus Stahl auf einer horizontalen Unterlage ruht. Die Waagschalen sind an zwei Endschnitten des Waagebalkens aufgehängt. Die Richtigkeit einer Waage hängt besonders von den folgenden Umständen ab:

1. Die Aufhängepunkte der Waagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen.
2. Die Arme der Waage müssen gleich lang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen von der mittleren Drehungsaxe gleich weit entfernt sein. Ist diese Entfernung nicht gleich, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine Gewicht an einem längeren Hebelarm; es wird folglich die Waage nicht einsteigen, sondern nach der Seite des längeren Hebelarms einen Ausschlag geben.

Die Empfindlichkeit der Waage ist durch folgende Umstände bedingt:

1. Die Länge des Waagebalkens muss möglichst gross sein; je länger der Waagebalken, desto empfindlicher ist die Waage.
2. Der Schwerpunkt der Waage muss dem Unterstützungspunkte möglichst nahe liegen.
3. Das Gewicht des Waagebalkens muss bei genügender Festigkeit möglichst klein sein; bei gleicher bewegender Kraft wird eine geringere Masse leichter bewegt, als eine grössere.
4. Die Reibung der Schnitten des Waagebalkens auf ihrer Unterlage (Pfannen) muss möglichst gering sein; die Reibung ist durch das Material, aus dem dieselben hergestellt sind, bedingt. Die Schnitten müssen aus gutem Stahl bestehen und als Pfannen dienen am besten Achatunterlagen.

Befindet sich die Waage bei gleicher Belastung der beiden Schalen im Gleichgewicht, und bringt man auf die eine Schale ein Uebergewicht, so dreht sich der Waagebalken nach der Seite des Uebergewichtes. Der Winkel, um welchen sich der Waagebalken

hierbei gedreht hat, heisst der Ausschlagswinkel. Die Grösse des Ausschlagswinkels ist ein Maass für die Empfindlichkeit der Waage; je grösser der Ausschlagswinkel für ein gleiches Uebergewicht ist, desto empfindlicher ist die Waage.

Ableitung der Formel $\operatorname{tg} a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$ nach E. JOCHMANN¹.

Es soll bezeichnen: l die halbe Länge des Waagebalkens, d die Entfernung des Schwerpunktes S vom Umdrehungspunkt C , P die auf beiden Seiten der Waage gleiche Belastung, einschliesslich des Gewichts der Waagschalen, p das auf die eine Seite hinzugefügte Uebergewicht und q das Gewicht des Waagebalkens; ferner sind $A'D$, $B'E$, $S'F$ die betreffenden Lote von A' , B' und S' auf AB .

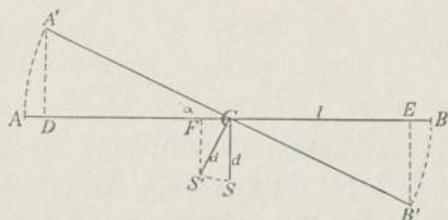


Fig. I.

Auf den um C drehbaren Waagebalken (Fig. 1) wirken verschiedene Kräfte, deren Angriffspunkte und Richtungen mit C in einer Ebene liegen. Zum Gleichgewicht ist dann erforderlich, dass die Summe der statischen Momente der Kräfte, welche den Körper (Waagebalken) in dem einen Sinne zu drehen streben, gleich sei der Summe der statischen Momente der im entgegengesetzten Sinne wirkenden Kräfte. Auf der einen Seite wirken aber die statischen Momente $P \cdot CE + p \cdot CE$, auf der anderen Seite im entgegengesetzten Sinne $P \cdot CD + q \cdot CF$. Das Gleichgewicht des Waagebalkens ist erreicht, wenn somit die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\text{I. } (P + p) CE = P \cdot CD + q CF;$$

da $CD = CE$, so vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\text{II. } p \cdot CE = q \cdot CF.$$

Es ist ferner: $CE = l \cdot \cos a$ und $CF = d \cdot \sin a$; führt man diese Werthe in II ein, so folgt

$$\text{III. } p \cdot l \cos a = q \cdot d \cdot \sin a. \quad \frac{\sin a}{\cos a} = \operatorname{tg} a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}.$$

¹ Grundriss der Experimentalphysik.

Ist $\sphericalangle a$ klein, so kann für $\text{tg } a = a$ d. h. der Winkel selbst gesetzt werden, wenn dieser in Bogenmaass ausgedrückt ist; dann ist auch der Ausdruck $a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$ gültig, der in Worten lautet: Bei gleichem Uebergewicht p ist der Ausschlagswinkel a umso grösser, je grösser die Länge des Waagebalkens l , je kleiner sein Gewicht q und je kleiner die Entfernung d des Schwerpunktes S vom Unterstützungspunkt C ist.

Die Empfindlichkeit a' der Waage, d. h. der Ausschlag für das Uebergewicht 1) ist: $a' = \frac{a}{p}$; führt man in dieser Gleichung für a den Werth $\frac{l \cdot p}{q \cdot d}$ ein, so folgt

$$a' = \frac{\frac{l \cdot p}{q \cdot d}}{p} = \frac{l}{q \cdot d},$$

d. h.: Die Empfindlichkeit einer Waage ist direct proportional der Länge l der Balkenarme, umgekehrt proportional dem Gewicht q des Waagebalkens und der Entfernung d des Schwerpunktes des Waagebalkens vom Unterstützungspunkte C . Die Empfindlichkeit ist somit unabhängig von der Belastung und dem Uebergewicht.

Das Wägen.

Beim Wägen einer Substanz auf der analytischen Waage müssen besonders folgende Regeln befolgt werden:

1. Eine Substanz, deren Gewicht man bestimmen will, darf nie unmittelbar auf die Waage gelegt werden; man tarirt zunächst ein kleines Becherglas¹, eine Uhrschaale, ein Wägegöläschen u. dgl., bringt dann die Substanz in das betreffende gewogene Gefäss und wägt wiederum; durch Subtractionsrechnung erfährt man alsdann das Gewicht der Substanz. Um Verwechslungen und Rechnungsfehler hierbei möglichst auszuschliessen, empfiehlt es sich das folgende Schema anzuschreiben:

¹ Ist das Becherglas, in dem man die betreffende Fällung ausführen will, nicht zu gross oder zu schwer, so kann die Substanz direct in demselben abgewogen werden.

$$\begin{array}{r}
 \text{Gewicht von Uhrschaale} + \text{Substanz} = \\
 - \text{Gewicht der Uhrschaale} \quad \quad \quad = \\
 \hline
 \text{Gewicht der Substanz} =
 \end{array}$$

2. Substanzen, welche luftbeständig sind, können auf offener Uhrschaale gewogen werden. Stoffe aber, welche Feuchtigkeit aus der Luft anziehen oder durch die Kohlensäure, bezw. den Sauerstoff der Luft zersetzt werden, müssen in einem verschlossenen Gefässe abgewogen werden, entweder zwischen zwei Uhrgläser, um welche der Halter gelegt wird, oder in einem verschliessbaren Wägegläschen. Ebenso wägt man Flüssigkeiten stets in Fläschchen ab, welche man mit einem Glasstopfen verschliessen kann.
3. Will man beim Wägen rasch zum Ziele kommen, so darf man nicht etwa mit den Gewichten auf's Geradewohl herumprobiren, bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht auf die Waagschale legen, sondern man muss in streng systematischer Reihenfolge die Gewichte dem Gewichtssatze entnehmen. Man legt zunächst ein dem Gewicht des zu wägenden Körpers etwa entsprechendes Gewicht auf die Waagschale; ist dieses zu schwer, so nimmt man es weg, legt das nächst kleinere Gewicht vom Gewichtssatze darauf und fährt in dieser Weise fort, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Ein Uhrglas möge 7,355 g wiegen; 10 g auf die Waagschale gelegt, sind zu viel, das folgende Gewicht im Satze, nämlich 5 g ist zu wenig; man legt die folgende Grösse 2 g dazu; ist noch zu wenig; fügt jetzt das folgende 1 g Gewicht dazu; zu viel. Man nimmt dieses weg und beginnt mit den Decigrammgewichten. 0,5 g zu viel, 0,2 g zu wenig, 0,3 g zu wenig, 0,4 g zu viel; man beginnt mit den Centigrammgewichten; 0,05 g zu wenig, 0,07 g zu viel, 0,006 g zu viel; statt jetzt die Milligrammgewichte aufzulegen, bedient man sich zweckmässig des „Centigrammhäckchens“, welches man auf dem Waagebalken, der eine Scala trägt, verschiebt und findet dann, dass es auf dem Theilstriche 5, entsprechend 0,005 g, Gleichgewicht hervorbringt.
4. Die Waage muss stets vollständig arretirt sein, ehe man ein Gewicht auf die Waagschale legt oder davon wegnimmt;

auch beim Verschieben des Centigrammhäckchens, des sog. „Reiters“ der Waage, muss eine Arretirung der Waage vorangehen. Befolgt man diese Regeln nicht, so wird die Waage in kurzer Zeit verdorben sein und besonders die Empfindlichkeit derselben wird abnehmen.

5. Dem Ablesen und Anschreiben der Gewichte muss die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Um jeden Wägungsfehler zu vermeiden, legt man die gleichartigen kleinen Gewichte, also die Decigramm- und die Centigrammgewichte für sich auf der Waagschale zusammen und macht eine doppelte Ablesung. Zunächst notirt man das Gewicht nach den leeren Plätzen (den Lücken) im Gewichtssatze, nimmt dann die Gewichte von der Waage weg und vergleicht dieselben mit den angeschriebenen Ziffern. Auf diese Weise controlirt man sich selbst, so dass ein Wägungsfehler fast ausgeschlossen ist.
6. Ein noch warmes Gefäss darf niemals auf die Waage gebracht werden, weil es sonst zu leicht wiegt. Heisse Tiegel, Wägegläschen, sowie Uhrgläser mit Niederschlägen, die bei 100° getrocknet wurden, lässt man im Exsiccator vorher vollständig erkalten, ehe man dieselben auf die Waage bringt. Jeder Körper verdichtet nämlich auf seiner Oberfläche Luft und Feuchtigkeit, deren Menge besonders von der Temperatur des Körpers abhängig ist; ein kalter Körper verdichtet auf sich mehr Luft und Feuchtigkeit, als ein warmer. Hat man daher ein Gefäss, z. B. einen Tiegel anfangs für sich kalt, dann aber mit Substanz warm gewogen und bringt man die Differenz zwischen den beiden Wägungen als Gewicht der Substanz in Rechnung, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abgezogen hat. — Die zweite Ursache ist die, dass an einem warmen Körper die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und somit aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, welcher die Waagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt, als sie in Wirklichkeit ist.
7. Ehe man einen zu wägenden Körper auf die Waage bringt, hat man sich davon zu überzeugen, dass dieselbe noch richtig schwingt. Zeigt die Waage hierbei einen kleinen „Ausschlag“

- nach links oder rechts, so stört dies die Wägung nicht, nur darf dieser Ausschlag nicht zu gross sein und muss auch gleich gross bleiben bei allen Wägungen, die sich auf ein und dieselbe Bestimmung beziehen.
8. Den zu wägenden Körper legt man auf die linke, die Gewichte auf die rechte Waagschale, vom Sitzenden aus betrachtet, und zwar bringt man die Gewichte mit der rechten Hand durch die seitlich angebrachte kleinere Thüre auf die Waagschale, während die linke Hand die Arretirung der Waage besorgt. Bringt man, wie dies häufig zu geschehen pflegt, die Gewichte durch die vordere Thüre auf die Waagschale, so dringt schon durch das Athmen der betreffenden Person, welche wägt, leicht zuviel Feuchtigkeit in das Innere der Waage, was aber zu vermeiden ist.
 9. Anzuwendende Substanzmenge. Bei den einfachen Bestimmungen wägt man 0,3 bis 0,6 g Substanz ab, vorausgesetzt dass der zu bestimmende Körper in nicht zu geringer Menge in der Substanz enthalten ist. Hat man zwei, drei oder noch mehr Bestandtheile in einer Portion Substanz zu bestimmen, so nimmt man 1 bis 1,5 g Substanz in Arbeit. Dies ist meist der Fall bei der Analyse von Legirungen und Mineralien.

Die Herstellung der Niederschläge.

Die meisten Fällungen führt man in geräumigen Bechergläsern aus, welche höchstens bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt sein sollen; man nimmt desshalb Bechergläser, weil sich aus denselben die Niederschläge am besten vollständig herauspülen lassen. — Bei allen Bestimmungen muss darauf geachtet werden, dass die betreffende Fällung eine vollständige ist! Man muss sich durch einen Controlversuch mit einer Probe des Filtrates vom Niederschlag davon überzeugen, dass eine genügende Menge vom Fällungsmittel zugesetzt worden ist. Einen Ueberschuss vom Fällungsmittel hat man demnach stets anzuwenden, doch darf derselbe nicht zu gross sein, besonders nicht bei den Fällungen mit Kali-, Natronlauge und Alkalicarbonat; denn gerade diese Stoffe, wie überhaupt Alkalisalze, werden von vielen Niederschlägen, wie von CuO , $Ni(OH)_2$, $Cr_2(OH)_6$, $[CO_3Zn, Zn(OH)_2]$,

CO_2Cd , CO_2Mn etc. hartnäckig zurückgehalten, so dass sich dieselben auch durch Auskochen mit viel Wasser nur schwer vollständig entfernen lassen. — Viele Niederschläge können nicht sofort, sondern erst nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt werden; dies ist besonders bei krystallinischen, pulverigen oder gallertigen Niederschlägen der Fall, während flockige Niederschläge, zumal wenn sie aus kochend heisser Lösung gefällt wurden, meist sofort abfiltrirt werden können. Es gelte im Allgemeinen als Regel: die Niederschläge erst dann abzufiltriren, wenn sie sich in der Flüssigkeit fast völlig abgesetzt haben.

Das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge.

Bei quantitativen Bestimmungen müssen stets Filter von bekanntem Aschengehalt angewendet werden, bezw. ist dieser erst zu bestimmen, indem man 6 bis 10 Filter an einem Platindraht nach einander verbrennt, die Asche in einem gewogenen Platintiegel glüht und wägt. Beträgt das Gewicht von einem Filter weniger als 1 Milligramm (0,001 g), so kann es bei der Berechnung der Niederschläge meist vernachlässigt werden.

Um jeden Verlust an Niederschlag zu vermeiden, giesst man die abzufiltrirende Flüssigkeit an einem Glasstabe herunter und bestreicht den unteren Rand des Becherglases an der Stelle, an welcher man die Flüssigkeit ausgiessen will, mit einer dünnen Schicht Fett (Talg).

Viele Niederschläge, besonders solche, welche leicht trübe durch's Filter gehen, werden nicht auf dem Filter, sondern besser im Becherglas durch „Decantiren“ ausgewaschen; man lässt dann den Niederschlag absitzen, giesst die fast klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt diesen mit Wasser an, lässt wiederum absitzen, giesst abermals durch's Filter klar ab und wiederholt diese Operation so oft, bis der Niederschlag ausgewaschen ist; erst dann spült man ihn ohne Verlust auf das Filter. — Wenn es zulässig ist, filtrirt man Niederschläge, welche in der Siedehitze hergestellt wurden, vor dem Erkalten ab; denn heisse Flüssigkeiten filtriren in der Regel rascher, als kalte. — Von vielen, besonders krystallinischen Niederschlägen, bleiben häufig geringe Mengen an der Wandung des Becherglases fest haften; dieselben können mit Hülfe eines Glasstabes, der eine Gummikappe

trägt, oder besser mit einer sogenannten Federfahne meist leicht und vollständig losgelöst werden.

Um die, manchmal sehr zeitraubende Operation des Filtrirens zu beschleunigen, empfiehlt es sich in vielen Fällen, den Niederschlag abzusaugen. Von den vielen Saugvorrichtungen, welche construirt worden sind, kann ich besonders die Wasserstrahl-luftpumpe bestens empfehlen. Wem eine derartige Saugpumpe nicht zur Verfügung steht, der kann sich einer geeigneten Saugröhre (Fig. 2) bedienen; auch in diesem Fall muss das Filter dem Trichter glatt anliegen, so dass sich zwischen Trichter und Filter keine Luftblasen zeigen. Die Filtration erfolgt meist wesentlich rascher, als ohne Anwendung einer solchen Saugröhre. Baryumsulfat, Calciumoxalat, Zinksulfid, Mangansulfür und andere Niederschläge, welche leicht durch's Filter gehen, können nicht abgesaugt werden.

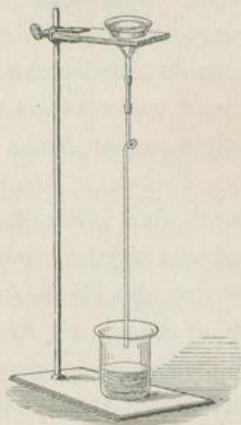


Fig. 2.

Bevor man einen Niederschlag zum Austrocknen in das Luftbad (Trockenschrank) bringt, hat man sich davon zu überzeugen, dass derselbe auch vollständig ausgewaschen ist! Im Allgemeinen gilt als Regel, dass ein Niederschlag so lange ausgewaschen werden muss, bis man im Waschwasser das verwendete Fällungsmittel nicht mehr nachweisen kann; z. B. bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat darf das abtropfende Waschwasser keine Baryumreaction mehr geben.

Das Trocknen und Glühen der Niederschläge.

Die meisten der hergestellten und ausgewaschenen Niederschläge müssen zuerst getrocknet und hierauf bis zum constanten Gewicht geglüht werden. Um den Niederschlag auszutrocknen, legt man ein gefaltetes Papier um den Trichter, auf dem sich der Niederschlag befindet, und stellt ihn 1—2 Stunden lang in den Trockenschrank, d. h. so lange bis Filter und Niederschlag vollkommen trocken sind. Das Filter ist alsdann zu veraschen, was auf zweierlei Art geschehen kann: Liegt eine Substanz vor, welche durch den glühenden Kohlenstoff des verbrennenden Filters nicht zu Metall reducirt wird,

so löst man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter los, bringt denselben ohne Verlust in einen gewogenen Tiegel, legt um das zusammengefaltete Filter eine Platinspirale, entzündet das Filter und hält es während des Verbrennens über den Tiegel, der den Niederschlag enthält; den Tiegel selbst stellt man auf eine Porcellanplatte oder einen Bogen Glanzpapier, so dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlags oder der Asche mit Hülfe eines Pinsels in den Tiegel gebracht werden können. Schliesslich glüht man den Niederschlag sammt Asche bis zum constanten Gewicht. — Niederschläge aus Silber-, Blei-, Zinn-, Zinkverbindungen etc., welche durch den glühenden Kohlenstoff des verbrennenden Filters leicht reducirt werden, müssen möglichst vollständig vom Filter losgelöst werden; den Niederschlag bringt man auf eine Uhrschale, verascht das Filter, häufig mit Ammoniumnitrat getränkt, für sich im gewogenen Porcellantiegel, bringt erst dann den Niederschlag dazu und glüht. Bei dieser Art des Veraschens der Filter beschlägt sich der kältere Theil des Tiegels häufig mit einem schwarzen Theer, der sich aber durch Glühen der betreffenden Stelle unter Luftzutritt meist leicht beseitigen lässt. — Ein Glühen über dem Gebläse ist nur bei einigen Substanzen unbedingt nothwendig, z. B. beim Aufschliessen vieler Silikate durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat, beim Glühen des Calciumoxalates zur Ueberführung in Oxyd, beim Glühen der Kieselsäure etc. Es ist bei den einzelnen Substanzen stets angegeben, wenn sie über dem Gebläse geglüht werden müssen. Findet sich keine besondere Angabe darüber vor, so erhitzt man stets über der einfachen Bunsenflamme. — Um Verwechslungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, besonders wenn man gleichzeitig mehrere Bestimmungen auszuführen hat, die Werthe nach dem folgenden Schema anzuschreiben. Hat man z. B. die Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen, so ist für diese Bestimmung zu notiren:

$$\begin{array}{r}
 \text{Gewicht des Platintiegels} + SO_4 Ba = \\
 - \text{Gewicht des Platintiegels} \quad \quad \quad = \\
 \hline
 \text{Gewicht von } SO_4 Ba \quad \quad \quad =
 \end{array}$$

Wiegt die Asche von einem Filter mehr als 1 Milligramm, so ist das Gewicht derselben von dem Gewicht des Baryumsulfates abzuziehen; sonst kann die Filterasche bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben.

Das Trocknen der Niederschläge auf gewogenem Filter.

Verschiedene Niederschläge dürfen nicht gegläht werden, sei es dass sie sich hierbei verflüchtigen oder zersetzen würden; zu dieser Art von Niederschlägen gehören z. B. Arsentrisulfid As_2S_3 , Quecksilbersulfid HgS , Quecksilberchlorür $HgCl$, Kupferrhodanür $CNSCu$, Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 .

Derartige Niederschläge werden auf einem bei 100° vollständig ausgetrockneten und gewogenen Filter gesammelt und in einem Trockenschrank, bezw. sog. Luftbad bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man hat zu diesen Bestimmungen ein Paar gut auf einander passende, eingeschliffene Uhrgläser nöthig, welche durch einen elastischen Messing- oder Nickelhalter auf einander gepresst werden. Statt der Uhrgläser kann man auch ein entsprechend grosses Wägegläschen benützen. Man legt ein Filter auf die eine Uhrschale, oder in das offen zu haltende Wägegläschen, in den Trockenschrank, lässt 1—2 Stunden darin austrocknen, legt dann das zweite Uhrglas darauf, schliesst mit dem Halter, bezw. verschliesst man das Wägegläschen und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Hierauf lässt man das Filter nochmals etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Trockenschrank auf offener Schale austrocknen und wägt es wiederum nach dem Erkalten. Hat das Filter hierbei noch an Gewicht verloren, so ist es noch ein drittes Mal auszutrocknen, d. h. so lange bis zwischen zwei Wägungen nach jedesmaligem vorausgehendem Trocknen keine erhebliche Differenz¹ mehr stattfindet.

Bemerkenswerth ist, dass die letzten Spuren von Feuchtigkeit nur sehr langsam aus dem Filter entweichen und dass ein ausgetrocknetes Filter äusserst hygroskopisch ist; das Filter muss daher stets im wohlverschlossenen Gefäss, sei es zwischen den zwei eingeschliffenen Uhrgläsern mit einem darum gelegten Halter oder im verschlossenen Wägegläschen gewogen werden.

Hat man das Filter vollständig ausgetrocknet, so bringt man den betreffenden Niederschlag darauf, wäscht ihn gut aus und trocknet wieder bis zur Gewichtsconstanz. Zieht man das erst erhaltene

¹ Dieselbe soll nicht mehr betragen als etwa 1 Milligramm.

$$\text{II. } S : x \text{ (von I)} = 100 : P.$$

$$P = \frac{100 \cdot x}{S}.$$

Diese beiden Proportionen lassen sich zu einer einzigen Gleichung zusammenziehen; führt man nämlich in die Gleichung II für x den Werth $\frac{Ba}{SO_4 Ba} \times N$ von I ein, so erhält man den vereinfachten Ausdruck

$$P = 100 \cdot \frac{\frac{Ba}{SO_4 Ba} \cdot N}{S},$$

nach welchem direct gerechnet werden kann.

Bei allen Baryumbestimmungen als Sulfat kommt der Ausdruck $\frac{Ba}{SO_4 Ba}$ zur Ausrechnung; derselbe dient in der obigen Gleichung als Factor; bezeichnet man diesen allgemein mit F , so vereinfacht sich die Rechnung zu folgender Gleichung

$$P = 100 \cdot \frac{F \cdot N}{S}$$

Nach dieser zusammengezogenen Formel findet man direct den Procentgehalt einer zu bestimmenden Substanz und lassen sich nach derselben fast alle quantitativen Bestimmungen ausrechnen.

Man hat bei derartigen Berechnungen fast immer mit solch constanten Factoren zu rechnen; z. B. bei der Bestimmung des Chlors als Chlorsilber mit dem Ausdruck

$$\frac{Cl}{Ag Cl} = \frac{35,45}{143,38} = 0,24725,$$

bei der Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat mit

$$\frac{2 Mg}{P_2 O_7 Mg_2} = \frac{48,76}{222,72} = 0,2186,$$

bei der des Eisens als Oxyd mit

$$\frac{2 Fe}{Fe_2 O_3} = \frac{112}{160} = 0,75 \text{ etc.}$$

Der Factor F ist somit diejenige Zahl, mit welcher man das Gewicht eines erhaltenen Niederschlags N multipliciren muss, um aus ihm das Gewicht eines seiner Bestandteile zu erfahren.

2. Die Berechnung mit Logarithmen.

Der Ausdruck

$$P = 100 \cdot \frac{F \cdot N}{S}$$

gibt für die logarithmische Berechnung die Formel

$$\log P = \log N + \log F - \log S.$$

Die 2, welche als Logarithmus 100 eigentlich noch hinzukommen müsste, kann man der Einfachheit halber fortlassen; es dürfte ja niemals Zweifel darüber sein, an welche Stelle im Numerus das Komma zu setzen ist. Anstatt den $\log S$ von der erst gebildeten Summe ($\log N + \log F$) zu subtrahiren, kann man auch die decadische Ergänzung ($1 - \log S$) addiren; dann reducirt sich die ganze Procentberechnung auf das Anschreiben von drei Logarithmen, Bilden der Summe und Aufschlagen des zugehörigen Numerus:

$$\log P = \log N + \log F + (1 - \log S).$$

Beispiel. 0,525 g krystallisirtes Baryumchlorid gaben 0,498 g Baryumsulfat; es soll daraus der Baryumgehalt des Baryumchlorids, in Procen te ausgedrückt, berechnet werden.

Ohne Logarithmen.

I. $Ba : SO_4 Ba = x : 0,498$

137 : 233 = $x : 0,498$

$x = 0,2928$

$137 \cdot 0,498 = 233x$

$x = \frac{137 \cdot 0,498}{233}$

II. $0,525 : 0,2928 = 100 : P$

$P = 55,77.$

Da der constante Factor

$$F = \frac{Ba}{SO_4 Ba} = 0,5879$$

ist, so ergibt sich nach der zusammengezogenen Formel die Rechnung:

$$P = 100 \cdot \frac{0,498 \cdot 0,5879}{0,525} = 55,76 \text{ Proc. Baryum.}$$

Mit Logarithmen.

$$\begin{aligned} \log 498 &= 69723 \\ \log 5879 &= 76930 \\ (1 - \log 5.25) &= \underline{27984} \\ \log P &= 74637 \\ P &= 55,77 \text{ Proc. Baryum.} \end{aligned}$$

Der Anfänger im Logarithmiren wird zweckmässig die Kennziffern notiren; dann ist für das angeführte Beispiel zu schreiben:

$$\begin{aligned} \log 100 &= 2 \\ \log 0,498 &= 0,69723 - 1 \\ \log 0,5879 &= 0,76930 - 1 \\ (1 - \log 0,525) &= \underline{0,27984} \\ \log P &= 1,74637. \\ P &= 55,77. \end{aligned}$$

II.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle.

Zwei einfache Uebungsbeispiele.

Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$. — 136,9

1. Baryumbestimmung. $BaSO_4$

Man löst in einem geräumigen Becherglas 0,3 bis 0,6 g Substanz in etwa 60 ccm Wasser auf, fügt 20 bis 30 Tropfen verdünnte Salzsäure (10% HCl) hinzu und erhitzt zum Sieden; dann versetzt man so lange mit heisser verdünnter Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, rührt gut durch, kocht nochmals auf und lässt in der Wärme auf einer Asbestplatte oder dem Wasserbade bis zur Klärung absitzen. Die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt, rührt den Niederschlag mit kochend heissem Wasser an, lässt absitzen und giesst wiederum durch's Filter klar ab. Diese Operation wiederholt man noch 1 bis 2 Mal, bringt schliesslich den Niederschlag ohne Verlust auf's Filter und wäscht, falls es nöthig

ist, noch solange mit heissem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers mit Baryumchlorid keine Trübung mehr giebt. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses am Platindraht verbrannt, dann die Asche sammt Niederschlag in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel etwa 10 Minuten lang über der einfachen Bunsenflamme geglüht. Nach dem völligen Erkalten in einem Exsiccator wird der Tiegel zurückgewogen.

Berechnung.

$$\text{Ba} : \text{SO}_4\text{Ba} = x : N.$$

$$x = \frac{\text{Ba}}{\text{SO}_4\text{Ba}} \times N = \frac{137,4}{233,46} = 0,5885 \times N.$$

$$\log \frac{\text{Ba}}{\text{SO}_4\text{Ba}} = 76975.$$

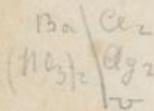
Der gefundene Werth für $x = \text{Baryum}$ wird schliesslich wie bei allen quantitativen Bestimmungen auf Procente umgerechnet.

Bemerkungen. Frisch gefälltes Baryumsulfat lässt sich meist nicht klar abfiltriren, zumal wenn man die Fällung in der Kälte ausgeführt hat und die Lösung weder freie Salzsäure noch Salmiak enthält. — Der Niederschlag von Baryumsulfat reisst verschiedene Stoffe beim Ausfällen mit nieder, besonders Baryumnitrat, salpetersaure Alkalien und Eisenoxyd. Vorhandene Salpetersäure ist vor dem Ausfällen des Baryums vollständig zu verdampfen; Nitrate müssen mit starker Salzsäure ein bis zwei Mal abgeraucht werden, um alle Salpetersäure auszutreiben; ebenso muss vorhandenes Eisen erst mit Ammoniak ausgefällt werden.

Vgl. die näheren Angaben auf S. 22.

2. Chlorbestimmung.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in ungefähr 100 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt unter Umrühren mit einer Silberrnitratlösung, die mit 20 bis 30 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt ist, vollständig aus. Das Umrühren unter Erwärmen ist so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit klar und durchscheinend geworden ist, so dass der Glasstab durch die Flüssigkeit hindurch zu sehen ist. Hierauf bedeckt man das Becherglas mit einer Glasplatte und stellt es an einem dunklen Orte 2 bis 3 Stunden lang bei Seite. Dann giesst man die über dem Niederschlag



Bei der Befundung
Na OH nicht
verwendbar
da fällt auf
man ist

stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser an, lässt absitzen und giesst wiederum klar ab. Den Niederschlag bringt man schliesslich mit heissem Wasser auf das Filter und wäscht noch solange damit aus, bis eine Probe des Filtrats mit Salzsäure keine Trübung mehr giebt. Das getrocknete Chlorsilber nimmt man möglichst vollständig vom Filter und bringt es in ein Uhrsälchen; das Filter verbrennt man für sich in einem gewogenen Porcellantiegel, erhitzt die Asche, welche stets Spuren von reducirtem Silber enthält, mit zwei Tröpfchen conc. Salpetersäure, fügt dann einige Tropfen Salzsäure hinzu und dampft vorsichtig zur Trockne ein. Erst jetzt bringt man den Niederschlag mit Hülfe eines Pinsels oder einer Federfahne in den Porcellantiegel, den man bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers über der einfachen Bunsenflamme nur gelinde glüht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel zurückgewogen.

Berechnung.

$$Cl : Ag Cl = x : N.$$

$$x = \frac{Cl}{Ag Cl} \cdot N = \frac{35,45}{143,38} \times N = 0,24725 \times N.$$

$$\log \frac{Cl}{Ag Cl} = 39314.$$

Bemerkungen. Chlorsilber wird durch die Einwirkung des Lichtes unter Dunkelfärbung theilweise reducirt; um eine derartige Reduction möglichst zu verhindern, führt man die Fällung des Chlorsilbers zweckmässig in einem dunkeln Becherglase aus. In Wasser und verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich, wird Chlorsilber von heisser, starker Salzsäure in merklicher Menge gelöst. Beim Erhitzen auf etwa 260° schmilzt Chlorsilber und bei starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Ein zu starkes Glühen des Chlorsilberniederschlags muss daher vermieden werden.

Um das angeschmolzene Chlorsilber aus dem Porcellantiegel zu entfernen, fügt man ein Stückchen Zink und wenig verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu, erwärmt und lässt einige Zeit stehen. Nach beendigter Reduction lässt sich der Tiegel meist leicht reinigen. Oder man kocht den Tiegel mit einer Lösung von Natriumthiosulfat aus, wobei das angeschmolzene Chlorsilber losgelöst wird.

3. Wasserbestimmung.

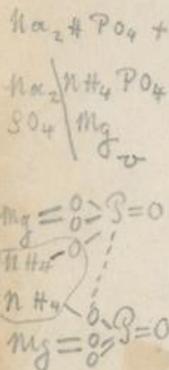
Eine abgewogene Menge Substanz (etwa 1 g) wird in einem Platin- oder Porcellantiegel über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht gelinde geglüht und der Glühverlust in Procente umgerechnet.

Magnesiumsulfat, $SO_4 Mg + 7 H_2 O$.

1. Magnesiumbestimmung.

Das Magnesium wird fast immer als Magnesiumammoniumphosphat $PO_4 Mg(NH_4) + 6 H_2 O$ ausgefällt und als Magnesiumpyrophosphat $P_2 O_7 Mg_2$ gewogen.

$NH_4 \# PO_4 + NH_3$ - Man löst 0,6 bis 1 g Substanz in etwa 30 ccm Wasser auf, fügt einige Cubikcentimeter Salmiaklösung und Ammoniak hinzu, so dass eine vollkommen klare Lösung entsteht; ist dies nicht der Fall, so ist noch Salmiaklösung bis zum Klarwerden der Flüssigkeit zuzusetzen. Dann versetzt man mit Natriumphosphatlösung in geringem Ueberschuss, rührt einmal mit einem Glasstabe um, ohne die Wände des Gefäßes zu berühren und lässt wohl bedeckt, mindestens 24 Stunden lang, kalt stehen. Hat sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit geklärt, so lässt man vom Rande her noch einige Tropfen Natriumphosphatlösung zufließen, um zu sehen, ob auch alles Magnesium ausgefällt ist. Derartige Controlproben dürfen bei allen quantitativen Bestimmungen niemals unterlassen werden. Ist alles Magnesium ausgefällt, so wird der erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat auf einem Filter gesammelt und mit einer Mischung aus gleichen Theilen Ammoniak und Wasser solange ausgewaschen, bis eine Probe vom Waschwasser, welches mit verdünnter Salpetersäure angesäuert wird, durch Silbernitrat nur noch schwach opalisirend getrübt wird. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses am Platindraht verbrannt und die Asche sammt Niederschlag in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zuerst gelinde, dann stark zur Rothgluth erhitzt. Der hierbei erhaltene Rückstand ist meist grau gefärbt; durch vorsichtiges Abrauchen mit einigen Tropfen starker Salpetersäure und nochmaliges Glühen erhält man das Magnesiumpyrophosphat fast immer weiss.



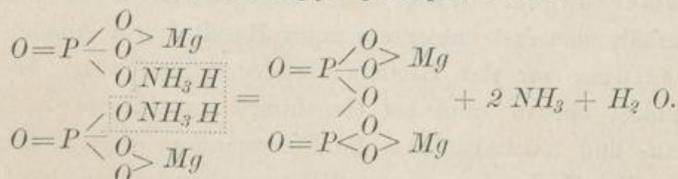
Berechnung.

$$2 \text{ Mg} : \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = x : \text{N}.$$

$$x = \frac{2 \text{ Mg}}{\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2} \times \text{N} = \frac{48,72}{222,72} \times \text{N} = 0,2186 \times \text{N}.$$

$$\log \frac{2 \text{ Mg}}{\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2} = 33965.$$

Bemerkungen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in kaltem Wasser etwas löslich (1 : 15 300), in ammoniakhaltigem Wasser viel weniger löslich; aus diesem Grunde wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und nicht mit reinem Wasser ausgewaschen; auch Salmiak und Natriumphosphat vermindern die Löslichkeit der Substanz in Wasser. Wegen des angegebenen Verhaltens gegen Lösungsmittel darf man die Fällung des Magnesiums in nicht zu stark verdünnten Lösungen ausführen. — Beim Glühen geht das Magnesiumammoniumphosphat unter Verlust von Ammoniak und Wasser in Magnesiumpyrophosphat über:



Das Magnesiumammoniumphosphat ist in allen Mineralsäuren und auch in Essigsäure leicht löslich.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 40 ccm Wasser mit ungefähr 5 ccm verdünnter Salzsäure (10 %), erhitzt zum Sieden und fügt unter Umrühren eine heisse Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse hinzu. Dann kocht man nochmals auf und lässt den Niederschlag in der Wärme einige Zeit absitzen. Die über dem Baryumsulfat stehende klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, gut durch, lässt absitzen und decantirt wiederum nach dem Klarwerden. Diese Operation wiederholt man mit reinem Wasser noch 2 bis 3 Mal; schliesslich spült man den Niederschlag auf das Filter und wäscht, falls es nöthig ist, noch so lange mit heissem Wasser aus, bis das abtropfende Wasser durch

Mg/SO₄
Ce₂/Ba
—

verdünnte Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Da Baryumsulfat leicht durch's Filter geht, so muss man das erste Filtrat meist zurückgiessen, um eine vollkommen klar filtrirende Flüssigkeit zu erhalten. Es empfiehlt sich aber auch dann das gesammelte Filtrat sammt Waschwasser einige Stunden stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich in demselben noch ein Niederschlag bildet; ist dies der Fall, so sammelt man denselben auf einem besonderen Filterchen. Das erhaltene Baryumsulfat ist nach den bei der Baryumbestimmung gemachten Angaben weiter zu behandeln.

Berechnung.

$$SO_4 : SO_4 Ba = x : N.$$

$$\frac{SO_4}{SO_4 Ba} = \frac{96,06}{233,46} = 0,41147.$$

$$\log \frac{SO_4}{SO_4 Ba} = 61433.$$

Bemerkungen. Wenn in der angegebenen Weise gearbeitet wird, erhält man fast immer ein gutes Resultat; ein Ausfällen des Magnesiums vor der Bestimmung der Schwefelsäure ist nicht nothwendig; ebenso kann bei Gegenwart von Kupfer-, Zink-, Mangan- und Nickelsalzen die Schwefelsäure direct bestimmt werden. Bei Vorhandensein von Eisenverbindungen wird meist ein eisenhaltiges Baryumsulfat erhalten; Eisen muss daher vor der Bestimmung der Schwefelsäure, event. nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser, durch Ammoniak ausgefällt werden; im Filtrat vom Ferrihydroxyd wird dann die Schwefelsäure bestimmt.

Auch freie Salpetersäure und salpetersaure Salze beeinträchtigen die Bestimmung der Schwefelsäure; freie Salpetersäure muss vor dem Ausfällen der Schwefelsäure auf dem Wasserbad durch Eindampfen vollständig verjagt werden, ebenso die gebundene Säure in den salpetersauren Salzen, was durch wiederholtes Abrauchen der betreffenden Substanz mit starker Salzsäure erreicht wird. Bei Gegenwart von Salpetersäure erhält man nämlich mit Baryumchlorid Doppelsalze zwischen Baryumsulfat und Baryumnitrat, wie $SO_2 \left\langle \begin{matrix} O Ba O \cdot NO_2 \\ O Ba O \cdot NO_2 \end{matrix} \right.$, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden. Andererseits löst freie Salpetersäure etwas Baryumsulfat auf. Ist Salpetersäure zugegen, so kann also das Resultat

der Schwefelsäurebestimmung sowohl zu hoch, als auch zu niedrig ausfallen.

3. Wasserbestimmung.

Man trocknet etwa 1 g Substanz auf einer gewogenen Uhrschale oder in einem Wäggläschen zuerst einige Zeit bei 100° aus, dann im Luftbad bei 210° bis 220° so lange, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Das 7. Molekül Krystallwasser des Magnesiumsulfats, das sog. Constitutionswasser, geht erst über 200° weg.

Erste Gruppe der Metalle.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien unlöslich sind.

Blei, Kupfer, Kadmium, Quecksilber, Silber, Wismuth.

Kupfer, Cu, 63,6.

Das Kupfer kann bestimmt werden:

1. als Kupferoxyd CuO ,
2. „ Kupferrhodanür $CNSCu [(CNS)_2 Cu_2]$,
3. „ Kupfersulfür $Cu_2 S$,
4. „ metallisches Kupfer.

1. Die Bestimmung als Kupferoxyd, CuO .

Uebungsbeispiele: $SO_4 Cu + 5 H_2O$,

$[(SO_4)_2 Cu K_2 + 6aq]$,

$[(SO_4)_2 Cu (NH_4)_2 + 6aq]$.

Man erhitzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 50 ccm Wasser in einem Becherglas oder besser einer Porcellanschale zum Sieden, fügt kochend heisse Kalilauge im geringen Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich gebläut wird, kocht nochmals auf und lässt in der Wärme kurze Zeit absitzen. Dann giesst man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt diesen mit kochend heissem Wasser durch, lässt wiederum in der Wärme absitzen und giesst klar ab. Diese Operation wiederholt man noch 1 bis 2 Mal. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter und wäscht event. noch so lange mit

Cu	504
OH	K
OH	K

heissem Wasser nach, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut und beim Eindampfen auf dem Platindeckel keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses im Platin- oder Porcellantiegel verascht, dann der Niederschlag zugefügt und das Ganze über der Bunsenflamme einige Minuten geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel gewogen.

Berechnung. $Cu : CuO = x : N$.

Bemerkungen. Enthält eine Lösung organische Substanzen, so kann die Fällung des Kupfers durch Kalilauge eine unvollständige werden, bezw. alles Kupfer in Lösung bleiben (z. B. FEHLINGSCHE Lösung). In einem solchen Falle fällt man das Kupfer zweckmässig mit Schwefelwasserstoff aus und bestimmt es als Sulfür oder zerstört die organische Substanz durch Glühen. — Glasstäbe, welche mit Gummikappen überzogen sind, darf man deshalb nicht in die alkalische Flüssigkeit bringen, weil sonst organische Substanz in Lösung gehen könnte. — Bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak oder Ammoniaksalz kann das Kupfer nicht gut als Oxyd gefällt werden, weil ein Theil desselben als Kupferoxyd-Ammoniak in Lösung bleiben würde. Kleinere Mengen von Ammoniak stören nicht; dieselben können zudem durch Aufkochen der mit Kalilauge versetzten Flüssigkeit vollständig entfernt werden. — Auch bei sorgfältigem Auswaschen des Kupferoxyds mit heissem Wasser kommt es vor, dass dasselbe hartnäckig Alkalisalz zurückhält und deshalb das Resultat zu hoch ausfällt. Man versäume daher nie, das geglühte und gewogene Kupferoxyd mit Wasser auszukochen und einen Theil des hierbei erhaltenen Filtrates auf dem Platindeckel zu verdampfen. Bleibt hierbei ein Rückstand, so ist dem Kupferoxyd noch Alkalisalz beigemischt; es ist dann der ganze Glührückstand mit Wasser gut auszukochen, wiederum auf einem Filterchen zu sammeln und nach den gemachten Angaben weiter zu behandeln.

2. Die Bestimmung als Kupferrhodanür, $CN \cdot SCu$.

Man versetzt die Lösung von 0,4 bis 0,6 g Substanz mit einigen Cubikcentimetern schwefliger Säure, dann mit Rhodankaliumlösung in geringem Ueberschuss; bildet sich hierbei ein dunkel gefärbter Niederschlag, so fehlt es an schwefliger Säure, von welcher so viel zugesetzt werden muss, dass eine rein weisse Fällung entsteht.

Reduktion

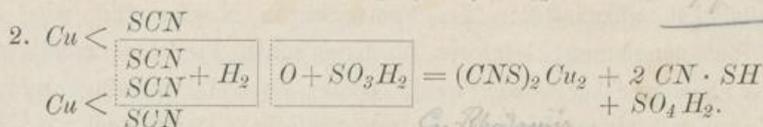
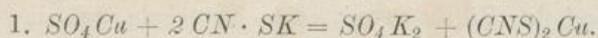
As!

Dann digerirt man einige Zeit bei gelinder Wärme, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, lässt erkalten und filtrirt durch ein bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Filter ab; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mindestens 2 Mal je 1 Stunde trocknen und nach dem Erkalten im Exsiccator wägen. Die Differenz zwischen 2 Wägungen darf höchstens 1 bis 1¹/₂ mg betragen.

Berechnung. $Cu : CNSCu = x : N$.

Man kann das Kupferrhodanür auch in Kupfersulfür Cu_2S überführen und dieses wägen. Zu dem Zweck nimmt man den getrockneten Niederschlag von $CNSCu$ möglichst vollständig vom Filter, verascht dieses in einem Rose'schen Tiegel, erhitzt dann die Asche sammt Niederschlag, bis die Rhodanverbindung vollständig zersetzt ist, fügt nach dem Erkalten Schwefel hinzu und glüht mässig im Wasserstoffstrom. Der Rückstand besteht aus Cu_2S . Vgl. die folgende Bestimmung des Kupfers als Sulfür.

Bemerkungen. Die Lösung, in der man das Kupfer als Rhodanür bestimmen will, muss frei von Chlor, Salpetersäure und Königswasser sein; auch freie Salzsäure darf nicht in zu grosser Menge vorhanden sein. — Die schweflige Säure reducirt bei dieser Reaction das Kupferoxyd- zu Kupferoxydulsalz:



Die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür giebt meist gute Resultate. — Der Niederschlag ($CNSCu$) lässt sich Anfangs meist nicht klar abfiltriren; ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrates auf das Filter ist fast immer nothwendig.

3. Die Bestimmung als Kupfersulfür, Cu_2S .

Man versetzt die Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ g Substanz mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure, erhitzt zum Kochen und sättigt die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff; von Zeit zu Zeit rührt oder schüttelt man die Flüssigkeit gut durch, damit sich der

Niederschlag besser zusammenballt. Erscheint die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar und riecht sie stark nach Schwefelwasserstoff, so filtrirt man rasch ab, wäscht sofort mit Schwefelwasserstoffwasser nach und trocknet den Niederschlag möglichst schnell. Da das feuchte Kupfersulfid durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt wird und dann als schwefelsaures Salz wieder in Lösung geht, so bedeckt man den Trichter, auf dem sich der Niederschlag

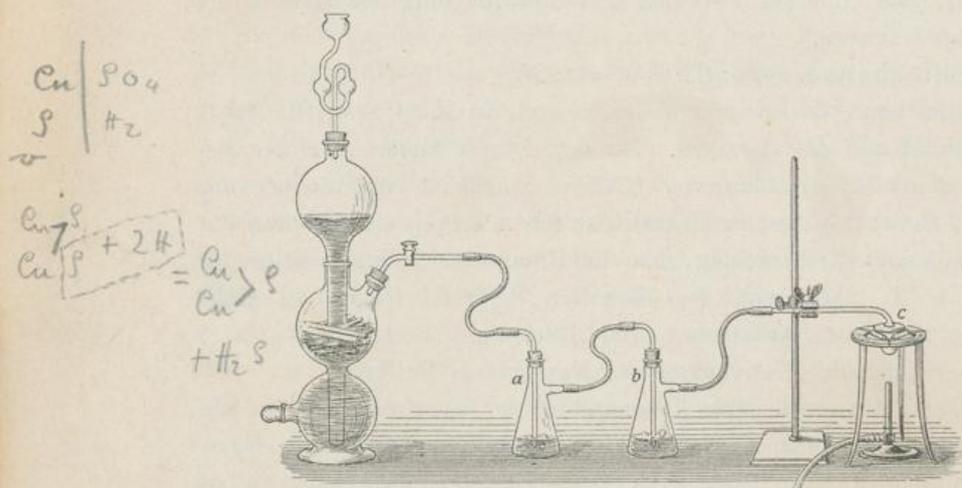


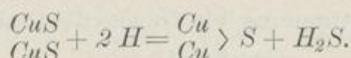
Fig. 3.

befindet, während des Filtrirens mit einer Uhrschale, um die Luft möglichst abzuhalten. Das getrocknete Kupfersulfid wird vom Filter genommen, letzteres im Rose'schen Tiegel verascht, dann der Niederschlag sowie wenig reiner Schwefel zugefügt und das Ganze mit einem Platindraht gut gemischt. Der Tiegel wird dann unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zurückgewogen; der Glührückstand besteht aus Kupfersulfür Cu_2S . — Durch einen Vorversuch hat man zuerst festzustellen, dass der Schwefel, welchen man verwenden will, auch ohne Rückstand verbrennt. — Das Glühen des Kupfersulfidniederschlags im Wasserstoffstrom wird in der Weise ausgeführt, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist; der Wasserstoff wird in der mit wenig Wasser beschickten Flasche *a* zuerst gewaschen, dann in der Flasche *b*, welche wenig reine conc. Schwefelsäure enthält, getrocknet.

Das getrocknete Cu_2S kann auf einem zinnernen Porzellantiegel
 bei Luftzutritt bis zum konstanten Gewicht geglüht
 werden: Rückstand besteht aus $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S}$
 $2\text{Cu}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S}$ molekulargew.

Berechnung. $2 \text{ Cu} : \text{Cu}_2\text{S} = x : N.$

Bemerkungen. Die Lösung, in der man das Kupfer als Sulfid ausfällen will, darf weder Salpetersäure, noch Königswasser enthalten. Falls dieselben zugegen sind, müssen sie durch Abdampfen vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt werden. — Durch Glühen im Wasserstoff wird das Kupfersulfid zu Kupfersulfür reducirt:



Bevor man den Wasserstoff entzündet, hat man sich durch einen Versuch davon zu überzeugen, dass er frei von Luft ist! Man sammelt in einem umgestülpten trocknen Reagensglase von dem Wasserstoff auf und entzündet denselben; tritt hierbei keine Detonation auf, so ist der Wasserstoff für den Versuch geeignet und kann ohne jede Gefahr einer Explosion entzündet werden.

4. Die Bestimmung als metallisches Kupfer.

Will man Kupfer als Metall abscheiden, so wird es am besten auf elektrolytischem Wege bestimmt. Vgl. hierüber v. MILLER und KILLANI (l. c.) S. 208.

Kupfer kann auch mit Zink oder besser Cadmium — weil dieses leichter rein zu erhalten ist als Zink — abgeschieden werden. Man bringt die Kupfersalzlösung in eine gewogene Platinschale und fügt ein Stückchen Zink oder Cadmium sowie einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass eine mässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Ein Theil des Kupfers scheidet sich am Platin aus, der andere in Form einer rothen schwammigen Masse. Nach etwa 2 Stunden ist fast immer alles Kupfer ausgefällt; ist noch Zink bezw. Cadmium ungelöst geblieben, so fügt man wenig Salzsäure dazu und lässt bis zur Beendigung der Gasentwicklung stehen; dann drückt man das Kupfer mit einem Glasstäbchen zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab, fügt heisses Wasser zum Rückstand, giesst wieder ab und wiederholt diese Operation so oft, bis im Waschwasser keine Salzsäure mehr nachweisbar ist. Dann spült man das Kupfer noch mit absolutem Alkohol ab und trocknet es in der Platinschale bei 100° bis zum constanten Gewicht. — Vor dem Versuche hat man sich davon zu überzeugen, dass das Zink bezw. Cadmium, welches man verwenden will, in Salzsäure klar und auch vollkommen löslich ist.

Quecksilber, *Hg*, 200,3.

Quecksilber wird gewogen

1. als Quecksilbersulfid *Hg S*,
2. „ Quecksilberchlorür *Hg Cl*,
3. „ metallisches Quecksilber.

1. Die Bestimmung als Quecksilbersulfid, *Hg S*.

Uebungsbeispiel: *Hg Cl₂*.

Soll im Quecksilberchlorid neben dem Quecksilber auch das Chlor bestimmt werden, so hat man nach dem folgenden Verfahren zu arbeiten.

Man löst ungefähr 1 g Substanz in 50 ccm heissem Wasser auf, lässt die Lösung erkalten und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff; ein öfteres Umrühren der Flüssigkeit begünstigt hierbei die Abscheidung des Quecksilbersulfids. Die stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wird sofort durch ein bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknetes Filter gegossen, der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, dann bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Wenn man rasch arbeitet, ist dem Quecksilbersulfid kein Schwefel beigemischt und ein Behandeln desselben mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist überflüssig.

Berechnung. $Hg : HgS = x : N$.

Für die Bestimmung des Chlors dient das Filtrat vom Quecksilbersulfid, aus welchem der gelöste Schwefelwasserstoff entfernt werden muss. Man versetzt dasselbe mit einigen Cubikcentimetern einer gesättigten Eisenalaunlösung, rührt gut durch, lässt den sich abscheidenden Schwefel absetzen und filtrirt ihn nach einigen Stunden ab. — Oder man leitet in das erhaltene Filtrat vom *HgS* so lange mit Wasser gewaschene Kohlensäure ein, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, d. h. bis Silbernitrat in einer Probe einen rein weissen Niederschlag hervorruft, was meist bei einstündigem Einleiten von Kohlensäure erreicht wird. — Die nach dem einen oder anderen Verfahren vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wird mit Silbernitrat im Ueberschuss und wenig Salpetersäure versetzt, dann unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Der erhaltene Niederschlag von Chlorsilber wird nach den früheren Angaben weiter behandelt.

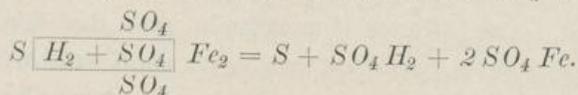
Bemerkungen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Quecksilberchloridlösung entstehen zunächst gelb- bis braunroth

HgCl₂
S/H₂
 w

*

gefärbte Niederschläge von Sulfochloriden wie $S \left\langle \begin{array}{l} HgCl \\ HgCl \end{array} \right.$, die eine wechselnde Zusammensetzung haben und erst durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Sulfid HgS übergeführt werden. — Das Chlor kann im Quecksilberchlorid nicht direct ausgefällt werden, weil man ein quecksilberhaltiges Silberchlorid erhalten würde, das erst bei der Zersetzungstemperatur des Silberchlorids sein Quecksilber vollständig abgibt.

Ferrisulfat (bezw. Eisenalaun) reagirt mit SH_2 wie folgt:



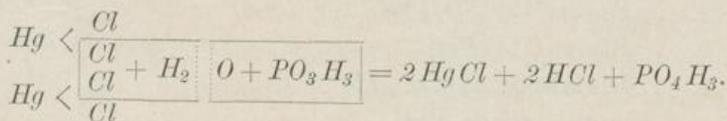
Will man in einer Quecksilberoxydulverbindung das Quecksilber als HgS bestimmen, so hat man diese durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas chloresurem Kalium in Quecksilberchlorid zu verwandeln; etwa noch in Lösung befindliches freies Chlor muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff verjagt werden.

2. Die Bestimmung als Quecksilberchlorür, $HgCl$.

Man löst 0,3 bis 0,5 g Substanz ($HgCl_2$) in heissem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure auf, fügt nach dem Erkalten einige Cubikcentimeter einer nicht zu verdünnten Lösung von phosphoriger Säure hinzu, rührt durch und lässt über Nacht stehen. Von der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit erwärmt man eine Probe gelinde mit einigen Tropfen phosphoriger Säure; entsteht hierbei kein Niederschlag mehr, so ist alles Quecksilber gefällt und es wird der erhaltene Niederschlag von Quecksilberchlorür auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Silbernitrat im Waschwasser keinen Niederschlag mehr hervorruft, dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Berechnung. $Hg : HgCl = x : N$.

Bemerkungen. In der Kälte reducirt phosphorige Säure Quecksilberchlorid nur zu Chlorür, ohne dass metallisches Quecksilber entsteht:



Eine Lösung, in der man Quecksilber als Chlorür bestimmen will, muss frei von Salpetersäure und Königswasser sein, da diese Stoffe Quecksilberchlorür zu Chlorid lösen und zudem die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiren würden.

3. Die Bestimmung als metallisches Quecksilber.

Man löst 1 bis 2 g Quecksilberchlorid in einer geräumigen Kochflasche in verdünnter Salzsäure auf, fügt eine klare, frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure in starkem Ueberschuss hinzu und erhitzt unter öfterem Umschütteln, um das fein vertheilte Quecksilber zu einer Kugel zu vereinigen; dann stellt man bei Seite. Haben sich auch bei längerem Stehen die Quecksilberkugeln nicht vereinigt, so giesst man die klare über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit ab, giebt mässig verdünnte Salzsäure und etwas Zinnchlorürlösung dazu und digerirt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad oder der Asbestplatte so lange, bis man eine glänzende Metallkugel erhalten hat. Dieselbe bringt man in einen gewogenen Porcellantiegel, spült sie zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann nach einander mit reinem Wasser, Alkohol und Aether ab, lässt einige Zeit im Exsiccator stehen und wägt. — Diese Methode der Quecksilberbestimmung giebt selbst bei sorgfältiger Ausführung nur dann gute Resultate, wenn man nicht zu lange erhitzen muss, bis eine Quecksilberkugel erhalten wird. Leicht findet man bis zu 1 % Quecksilber zu wenig. — Höchst beachtenswerth ist, dass sich fein vertheiltes Quecksilber nur dann zu einer Kugel vereinigen lässt, wenn es vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Stoffe, selbst in geringster Menge an, z. B. Spuren von Fettsubstanz, so wird das Zusammenfliessen der Kügelchen verhindert; es empfiehlt sich daher, die Kochflasche, in der man die Fällung ausführt, vorher mit Kalilauge auszuspülen.

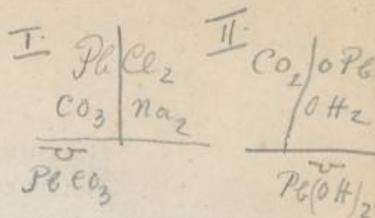
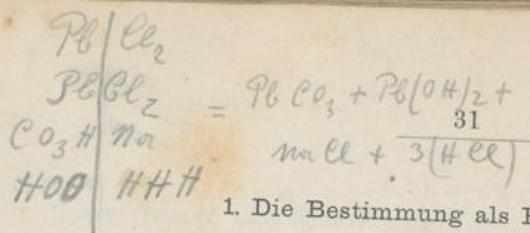
Blei, *Pb*, 206,9.

Blei wird gewogen

1. als Bleioxyd PbO ,
2. „ Bleisulfat SO_4Pb ,
3. „ Bleisulfid PbS ,
4. „ Bleichromat CrO_4Pb ,
5. „ metallisches Blei.

Das Filtrat vom bleicarbonat muss natürlich
mit verd. NO_3H angesäuert und erst dann mit
 NO_3H ausgefällt werden.

1)
das
muss
sonst



1. Die Bestimmung als Bleioxyd, PbO .

Uebungsbeispiel: PbCl_2 .

Man löst 0,3 bis 0,5 g Substanz in heissem Wasser auf, verdünnt die Lösung mit so viel Wasser, dass sich beim Erkalten keine Krystalle ausscheiden und versetzt dann mit einer kalt bereiteten Lösung von Natriumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss, rührt um und lässt einige Stunden stehen. Der Niederschlag von basischem Bleicarbonat wird abfiltrirt,* mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses befeuchtet man mit einer Ammoniumnitratlösung und verascht es vorsichtig im gewogenen Porcellantiegel, oder man verbrennt es für sich, befeuchtet die Asche mit einigen Tröpfchen starker Salpetersäure und dampft vorsichtig zur Trockne ein; erst jetzt giebt man den Niederschlag in den Tiegel und glüht über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht; der Rückstand besteht aus Bleioxyd PbO . — Die Resultate fallen meist befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus, da das basisch kohlen-saure Bleioxyd in Wasser nicht absolut unlöslich ist.

Berechnung. $\text{Pb} : \text{PbO} = x : N$.

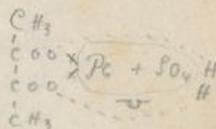
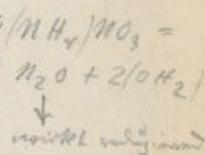
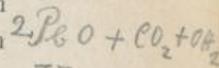
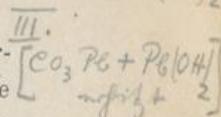
Bemerkungen. Natriumcarbonat kann als Fällungsmittel des Bleis nicht verwendet werden, weil es basisches Bleicarbonat in erheblicher Menge auflöst.

2. Die Bestimmung als Bleisulfat, SO_4Pb .

Uebungsbeispiel: $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 0,5 bis 1 g Substanz in Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure auf, fügt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu, dann das doppelte bis dreifache Volumen Weingeist und lässt einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt, mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses wird für sich in einem gewogenen Porcellantiegel eingeäschert, die Asche zuerst mit einigen Tröpfchen Salpetersäure, dann mit 1 Tröpfchen Schwefelsäure abgeraucht, hierauf der Niederschlag zugefügt, nur gelinde geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

1) Für die Bestimmung des Chlors im PbCl_2 muss das Filtrat vom bas. Bleicarbonat in Arbeit genommen werden. direkte Fällung ist nicht zulässig, weil sonst ein Pb-haltiges AgCl erhalten wird



Berechnung. $Pb : SO_4 Pb = x : N$.

Bemerkungen. Bleisulfat wird von kaltem Wasser wenig (1:22000), von schwefelsäurehaltigem Wasser noch weniger und von Weingeist so gut wie nicht gelöst. Von Ammoniumsalzen wird es verhältnissmässig reichlich aufgenommen, besonders das salpetersaure, essigsäure und weinsaure Ammonium, letzteres bei Gegenwart von freiem Ammoniak, können als Lösungsmittel für Bleisulfat dienen. Conc. Salz- und Salpetersäure lösen beim Erwärmen ziemlich viel Bleisulfat auf. Ist eine dieser Säuren zugegen, so hat man die betreffende Lösung, in der man das Blei bestimmen will, mit verdünnter Schwefelsäure einzudampfen und den Rückstand auf einer Asbestplatte so lange zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen.

3. Die Bestimmung als Bleisulfid, Pb S.

Uebungsbeispiel: Bleiacetat.

Man löst etwa 0,5 g Substanz unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in Wasser auf, sättigt kalt mit Schwefelwasserstoff, sammelt das Bleisulfid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sofort, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann noch einmal mit reinem Wasser aus, trocknet möglichst rasch bei 100° und wägt.

Berechnung. $Pb : Pb S = x : N$.

Bemerkungen. Wenn man in der angegebenen Weise rasch arbeitet, so fallen die Resultate nach meinen Erfahrungen recht gut aus; ein Glühen des Bleisulfids im ROSE'schen Tiegel mit Schwefel im Wasserstoffstrom ist dann nicht nothwendig; zudem wird nach der ROSE'schen Methode bei zu schwachem Glühen zu viel, bei zu starkem Glühen aber leicht erheblich zu wenig gefunden, indem sich in diesem Fall sowohl Schwefelblei verflüchtigen als auch ein Bleisulfür (sog. Halbschwefelblei) und sogar metallisches Blei entstehen kann. — Bei Vorhandensein von Salzsäure oder Chlormetallen kann das Blei nicht als Sulfid bestimmt werden, weil immer ein chlorbleihaltiges Bleisulfid erhalten wird. — Auch zuviel Salpetersäure darf nicht zugegen sein.

4. Die Bestimmung als Bleichromat, CrO_4Pb .

Uebungsbeispiel: Bleiacetat.

Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz in Wasser, unter Zusatz von verdünnter Essigsäure bereitet, mit Kaliumchromat in geringem Ueberschuss, lässt auf dem warmen Wasserbad so lange stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und giesst dann die klare Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Doppelfilter. Der Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen, zuletzt auf's Filter gebracht und auf demselben bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Berechnung. $Pb : Cr O_4 Pb = x : N$.

Bemerkungen. Die Bestimmung des Bleis als Chromat giebt genaue Resultate, wenn keine freie Salpetersäure zugegen ist; diese kann aber durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat gebunden und so unschädlich gemacht werden. — Bleichromat lässt sich meist nicht klar durch ein einfaches Filter abfiltriren; man muss daher ein Doppelfilter anwenden und den Niederschlag im Becherglas durch vorsichtiges Decantiren vollständig auswaschen, bevor er auf's Filter gespült wird; ein Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter ist fast unmöglich.

Ueber die Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd vgl. „V. MILLER und KILIANI“ S. 182.

Silber, Ag , 107,93.

Silber wird fast ausschliesslich als Chlorsilber $Ag Cl$ gewogen.

Die Bestimmung als Silberchlorid.

Uebungsbeispiel: Silbernitrat.

Die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung der Substanz wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren mit verdünnter Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt; man rührt unter Erwärmen so lange um, bis sich das Chlorsilber gut abgeschieden hat und die über demselben stehende Flüssigkeit fast klar und durchscheinend geworden ist. Das Chlorsilber wird nach den früheren Angaben weiter behandelt. Vgl. die Analyse des Baryumchlorids.

Berechnung. $Ag : Ag Cl = x : N$.

Autenrieth, Quant. Analyse.

Bemerkungen. Ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure muss beim Ausfällen des Silbers vermieden werden, da Silberchlorid in Salzsäure etwas löslich ist; ebenso löst Königswasser erhebliche Mengen von Silberchlorid auf.

Wismuth, Bi, 208,5.

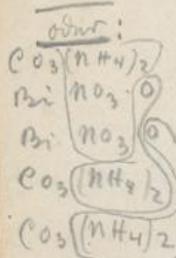
Wismuth wird gewogen

1. als Wismuthoxyd Bi_2O_3 ,
2. „ Wismuthtrisulfid Bi_2S_3 .

1. Die Bestimmung als Wismuthoxyd, Bi_2O_3 .

Uebungsbeispiel: $BiO \cdot NO_3$.

Die mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure hergestellte Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit Ammoniumcarbonat im geringen Ueberschuss ausgefällt und noch kurze Zeit gekocht. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses wird in einem gewogenen Porcellantiegel verbrannt, die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure abgeraucht, um gebildetes metallisches Wismuth in Lösung zu bringen, bezw. in Oxyd überzuführen; dann erst wird der Niederschlag zugefügt und das Ganze bis zum constanten Gewicht gelinde gegläht. Der citronengelbe Glührückstand besteht aus Wismuthoxyd Bi_2O_3 .



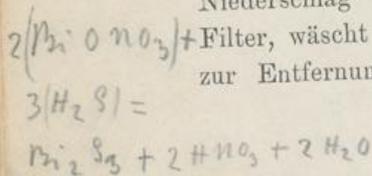
Berechnung. $2 \text{ Bi} : Bi_2O_3 = x : N$.

Bemerkungen. Bei Uebungsbeispielen glüht man eine zweite Portion basisches Wismuthnitrat im Porcellantiegel direct bis zur Gewichtskonstanz, um die Richtigkeit des erst erhaltenen Resultates zu prüfen; der Glührückstand besteht dann ebenfalls aus Wismuthoxyd.

Man muss das Wismuth in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat ausfällen, weil die Fällung in der Kälte keine vollständige ist.

2. Die Bestimmung als Wismuthtrisulfid, Bi_2S_3 .

Man sättigt die mit Hülfe von verdünnter Salzsäure hergestellte Lösung der Substanz gut mit Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag von Wismuthtrisulfid sofort auf einem gewogenen Filter, wäscht zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann zur Entfernung von beigemengtem Schwefel nach einander mit



Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol aus und trocknet möglichst rasch und nicht zu lang bei 100° bis zum constanten Gewicht.

Berechnung. $2 Bi : Bi_2S_3 = x : N$.

Bemerkung. Bei zu langem Erhitzen auf 100° wird das Schwefelwismuth unter Aufnahme von Sauerstoff oxydirt.

Cadmium, *Cd*, 112.

Cadmium wird fast immer gewogen

1. als Cadmiumoxyd CdO ,
2. „ Cadmiumsulfid CdS .

1. Die Bestimmung als Cadmiumoxyd, CdO .

Uebungsbeispiel: Cadmiumjodid CdJ_2^1 .

Cadmium wird aus kochend heisser Lösung durch Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss als Carbonat $CO_3 Cd$ (gemengt mit etwas basischem Carbonat) ausgefällt. Der mit kochendem Wasser gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitratlösung durchfeuchtet und im gewogenen Porcellantiegel vorsichtig verbrannt; der Niederschlag wird dann zur Filterasche gegeben und über der einfachen Flamme so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Da das Cadmiumcarbonat die letzte Spur Kohlensäure nur schwer abgibt, so muss der Tiegel längere Zeit geglüht und wiederholt gewogen werden, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Der bräunlich gefärbte Glührückstand besteht aus Cadmiumoxyd CdO .

Berechnung. $Cd : CdO = x : N$.

Bemerkungen. Cadmiumcarbonat ist in Wasser, kohlensauren fixen Alkalien und in kohlensaurem Ammonium nur sehr wenig löslich; beim Glühen geht es allmählich in Oxyd über. Cadmiumoxyd schmilzt und verdampft in der Weissglühhitze; es darf somit nicht über dem Gebläse geglüht werden. Beim Glühen mit Kohle

¹ Von den Cadmiumverbindungen eignet sich besonders das Jodid zu Uebungsbeispielen, da es durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht im reinen Zustande und zwar in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann. Das Sulfat krystallisirt meist mit einer wechselnden Menge Krystallwasser und ist daher als Analysenbeispiel weniger geeignet.

oder in Gasen, wie H , CO oder Kohlenwasserstoffen wird es ziemlich leicht reducirt, wobei metallisches Cadmium dampfförmig entweicht; beim Glühen des Cadmiumoxyds muss man daher solch' reducirend wirkende Gase fernhalten.

2. Die Bestimmung als Cadmiumsulfid, CdS .

Man sättigt die mit nur wenig verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung der Substanz (etwa 0,5 g) kalt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag auf gewogenem Filter alsbald ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet möglichst rasch bei 100° bis zum constanten Gewicht. Bei raschem Arbeiten ist dem Schwefelcadmium kein Schwefel beigemischt und ein Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht nöthig. Die Resultate fallen meist gut aus.

Berechnung. $Cd : CdS = x : N$.

Bemerkungen. Ist viel freie Salz- oder Salpetersäure zugegen, so ist die Fällung des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff unvollständig; falls diese Säuren in erheblicherer Menge zugegen sind, müssen sie durch Abdampfen oder Neutralisation unschädlich gemacht werden.

Zweite Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen löslich sind.

Arsen, Antimon, Gold, Platin, Zinn.

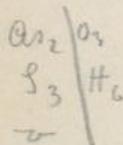
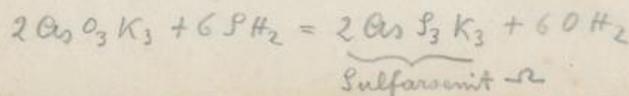
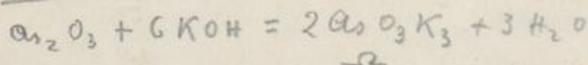
Arsen, As , 75.

a) Arsenige Säure. Liegt weisser Arsenik oder ein arsenig-saures Salz (Arsenit) zur Untersuchung vor, so bestimmt man das Arsen fast immer als Arsentrisulfid As_2S_3 .

1. Die Bestimmung als Arsentrisulfid.

Uebungsbeispiel: As_2O_3 .

Man löst 0,2 bis 0,4 g Substanz (nicht mehr) in wenig heisser Natronlauge auf, säuert die erkaltete Lösung mit verdünnter Salz-



verdünnt noch 37 mit H_2O

säure an) und leitet kalt bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein, was meist nur 5 bis höchstens 10 Minuten beansprucht. Der Niederschlag wird sofort auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann zur Entfernung von beigemengtem Schwefel zuerst mit Weingeist, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit Weingeist ausgezogen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Das Resultat ist meistens ein gutes.

Berechnung. $2 As : As_2 S_3 = x : N$.

Bemerkungen. Es empfiehlt sich nicht, den Arsenik direct in Salzsäure unter Erwärmen zu lösen, weil sich sonst Spuren von Arsenrichlorid $As Cl_3$ verflüchtigen würden. — Damit der dem Arsentrisulfid stets mechanisch beigemengte Schwefel vollständig entfernt wird, digerirt man den Niederschlag zweckmässig längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff; dies geschieht am einfachsten in der Weise, dass man den Trichter, auf dem sich der Niederschlag befindet, mit einem Papierpfropfen verstopft, dann den Trichter mit Schwefelkohlenstoff voll giesst und, mit einer Uhrschaale bedeckt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen lässt; dann lässt man den Schwefelkohlenstoff abfliessen und wiederholt diese Operation noch 1- oder 2mal.

b) Arsensäure. Liegt Arsensäure oder ein Arseniat zur Untersuchung vor, so wird das Arsen am besten als Magnesiumpyroarseniat $As_2 O_7 Mg_2$ bestimmt; auch als Uranylpyroarseniat $As_2 O_7 (UO_2)_2$ kann Arsensäure gewogen werden.

2. Die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat.

Uebungsbeispiel: Primäres Kaliumarseniat $As O_4 KH_2$.

Man versetzt die Lösung von $\frac{1}{2}$ bis 1 g Substanz in etwa 20 ccm Wasser mit Ammoniak und frisch bereiteter, vollkommen klarer Magnesiummischung im Ueberschuss und lässt bedeckt kalt stehen. Wenn sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit geklärt hat, prüft man, ob auf weiteren Zusatz von Magnesiummischung kein Niederschlag mehr entsteht. Ist dies der Fall, so filtrirt man nach 12-, besser 24stündigem Stehen ab, bringt den Niederschlag, um möglichst wenig Waschwasser zu bekommen, mit Theilen des Filtrates vollständig auf das Filter und wäscht denselben mit einer Mischung aus zwei Theilen Wasser und einem Theil Ammoniak

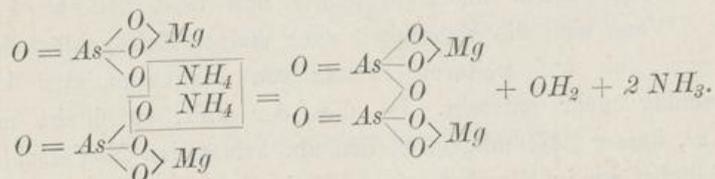
so lange aus, bis das mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat nur noch schwach opalisirend getrübt wird. Der erhaltene krystallinische Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat $[As O_4 Mg (NH_4) + 6 H_2 O]$ wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und dieses mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammonium durchfeuchtet und für sich im gewogenen Porcellantiegel verbrannt. Jetzt erst bringt man den Niederschlag dazu, versetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure, dampft vorsichtig zur Trockne ein, glüht zuerst etwa 10 bis 15 Minuten lang ganz gelinde, dann stark und zwar am besten im trocknen Sauerstoffstrom und wägt nach dem Erkalten. Man führt den Versuch in einem Rose'schen Tiegel aus. Der Glührückstand besteht aus Magnesiumpyroarseniat $As_2 O_7 Mg_2$. Da Magnesiumammoniumarseniat in Wasser, auch ammoniakhaltigem, etwas löslich ist, so fällt das Resultat nur dann befriedigend aus, wenn man nach FRESSENIUS folgende Correctur anbringt.

Filtrat und Waschwasser vom Magnesiumammoniumarseniat werden gemessen und für je 30 ccm Flüssigkeit wird dann 0,001 g zum Gewicht des erhaltenen Magnesiumpyroarseniates addirt.

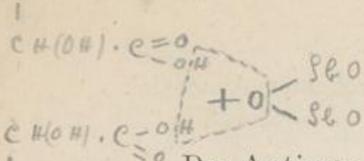
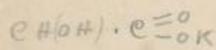
Berechnung. $2 As : As_2 O_7 Mg_2 = x : N$.

Will man nach dieser Methode wissen Arsenik oder ein arsenigsaures Salz bestimmen, so dampft man die abgewogene Substanz 2—3 mal mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ein, um Arsensäure zu erhalten, nimmt den Rückstand in wenig ammoniakhaltigem Wasser auf und fällt die Lösung mit Magnesiummischung aus.

Bemerkungen. Die arsensaure Ammoniak-Magnesia geht beim Glühen unter Verlust von Wasser und Ammoniak in pyroarsensaures Magnesium über:

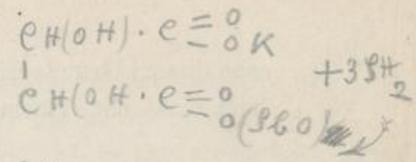


Von kaltem Wasser wird Magnesiumammoniumarseniat wenig (1 : 2800), von ammoniakhaltigem Wasser nur sehr wenig gelöst;



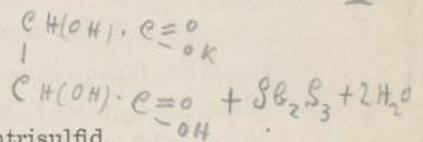
40

Antimon, Sb, 120.

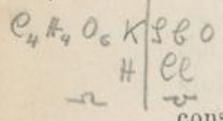


Das Antimon wird gewogen

1. als Antimontrisulfid Sb_2S_3 ,
2. " Antimontetroxyd Sb_2O_4 .

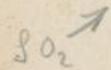
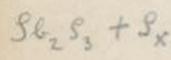


1. Die Bestimmung als Antimontrisulfid.



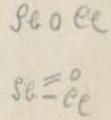
Uebungsbeispiel: Brechweinstein [$C_4H_4O_6K(SbO) + \frac{1}{2}H_2O$]

Etwa $\frac{1}{2}$ g Brechweinstein* wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet, um das Krystallwasser, das zum Theil schon beim Liegen an der Luft entweicht, zu bestimmen; dann wird der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit 3—5 ccm verdünnter Salzsäure stark angesäuert und, falls es nöthig ist, mit soviel Weinsäurelösung versetzt, dass das zuerst gefällte Antimonoxychlorid wieder vollständig in Lösung geht, dann auf etwa 60° erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gut gesättigt; zeitweiliges Umrühren begünstigt die Abscheidung des Schwefelantimons. Hat sich der Niederschlag flockig ausgeschieden und die Flüssigkeit geklärt, so filtrirt man den Niederschlag sofort auf einem gewogenen Filter ab, wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und trocknet bis zum constanten Gewicht bei 100° . Der so gewogene Niederschlag enthält noch Feuchtigkeit und mechanisch beigemengten freien Schwefel. Um diese zu entfernen, wird eine aliquote und zwar die grösste Menge des Niederschlags in ein gewogenes Porcellanschiffchen gebracht, dieses in eine weitere Kaliglasröhre geschoben und einige Zeit Kohlensäure durchgeleitet, sodass die Luft verdrängt wird; dann wird so lange geglüht, bis das Antimontrisulfid in die grauschwarze, metallisch glänzende Modification umgewandelt ist und sich am oberen Theil der Röhre ein gerade sichtbarer bräunlicher Anflug gebildet hat; man lässt nun das Schiffchen im Kohlensäurestrom vollständig erkalten und wägt es zurück. Dieser Glührückstand ist reines Sb_2S_3 . Der erhaltene Verlust zwischen den beiden Wägungen vor und nach dem Glühen im Kohlensäurestrom ist natürlich auf den Gesamtniederschlag umzurechnen. Resultat meist recht befriedigend.



Berechnung. $2Sb : Sb_2S_3 = x : N$.

Aus den Lösungen der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonpentasulfid Sb_2S_5 aus, welches auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und



wieder mit Alkohol ausgezogen, bei 100° getrocknet und gewogen werden kann. Besser aber verwandelt man das Antimonpentasulfid durch Glühen im Kohlensäurestrom in reines Antimontrisulfid, das dann gewogen wird: $Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2S$.

2. Die Bestimmung als Antimontetroxyd

wird besonders dann ausgeführt, wenn man metallisches Antimon, z. B. in einer Legirung mit Salpetersäure zu Antimonsäure oxydirt hat. Die völlig ausgewaschene und getrocknete Antimonsäure wird dann im unbedeckten Porcellantiegel über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht geglüht. Der Rückstand besteht aus Sb_2O_4 . Vgl. die Analyse des Lettermetalls S. 86.

Berechnung. $2Sb : Sb_2O_4 = x : N$.

Bemerkungen. Die trockne Antimonsäure ist mit Hilfe einer Federfahne möglichst vollständig vom Filter loszulösen und dieses mit Ammoniumnitratlösung durchfeuchtet für sich zu veraschen. Beim Glühen des Niederschlags ist darauf zu achten, dass die Flammengase mit dem Tiegelinhalt nicht in Berührung kommen, weil sonst Reduction zu metallischem Antimon eintreten und dadurch, dass sich dieses verflüchtigen würde, ein Verlust an Substanz entstehen könnte.

Zinn, Sn, 118,5.

Zinn wird fast ausschliesslich als Zinndioxyd SnO_2 gewogen. Metallisches Zinn und zinnhaltige Legirungen werden mit Salpetersäure behandelt, wodurch unlösliche Metazinnsäure entsteht, welche durch Glühen in Zinndioxyd übergeführt wird. Vgl. die Analyse des Schnellloths und der Wood'schen Legirung. — Alle Zinnverbindungen, ohne Ausnahme lassen sich als Schwefelzinn, Zinnsulfür SnS oder Zinnsulfid SnS_2 ausfällen, die dann beim Glühen Zinndioxyd liefern.

Die Bestimmung als Zinndioxyd.

Uebungsbeispiel: $SnCl_2$.

Die Lösung der Substanz, etwa 0,5 g in verdünnter Salzsäure, wird mit Schwefelwasserstoff gut gesättigt, dann im bedeckten Becherglase auf dem warmen Wasserbade einige Stunden stehen gelassen; hierauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Den trocknen

+38H₂+2H₂O

0 ee

=0
-ee
$$Sn + \frac{11000H}{11000H} = H_2SnO_3$$

$$2. \frac{11000H}{11000H} = H_2SnO_3$$

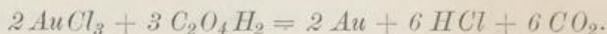
Niederschlag bringt man möglichst vollständig vom Filter auf eine Uhrschaale, verbrennt das Filter für sich im gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure, dampft ein, bringt dann in den fast erkalteten Tiegel den Niederschlag, erhitzt Anfangs gelinde, zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel, später aber stark bis zum constanten Gewicht. Der Glührückstand besteht aus SnO_2 .

Berechnung. $Sn : SnO_2 = x : N$.

Bemerkungen. Zinn wird durch Schwefelwasserstoff nur dann vollständig ausgefällt, wenn die betreffende Lösung nicht zuviel freie Salzsäure enthält und entsprechend verdünnt ist.

Gold, *Au*, 197,2.

Gold wird fast immer als solches gewogen; aus vielen seiner Verbindungen wird es durch Glühen direct als Metall erhalten. In anderen Fällen scheidet man es zunächst als Gold oder Schwefelgold Au_2S_3 ab und glüht dieses. — Als Fällungsmittel für Gold verwendet man vorzugsweise Ferrosulfat- oder Oxalsäurelösung, die man mehrere Stunden lang bei gelinder Wärme auf die betreffende Goldsalzlösung einwirken lässt.

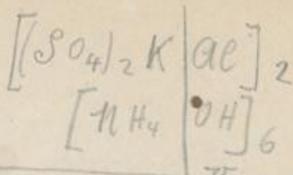


Platin, *Pt*, 194,8.

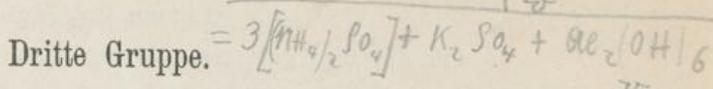
Platin wird als Metall gewogen; es wird erhalten durch Glühen von Platinsalmiak $(NH_4)_2 Pt Cl_6$ und Schwefelplatin $Pt S_2$, sowie durch Reduction der Platinsalze mit Zink oder Eisenvitriol.

Die Fällung als Platinsalmiak.

Man versetzt die möglichst conc. Lösung, die nicht zu viel freie Säure enthalten darf, mit einer heiss gesättigten Lösung von Salmiak im geringen Ueberschuss und mit ziemlich viel absolutem Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und bis zum constanten Gewicht geglüht. Der Glührückstand besteht aus Platin.



Dritte Gruppe.



Metalle, welche durch Ammoniak als Hydroxyde vollständig ausgefällt werden.

Aluminium, Chrom, Eisen.

Aluminium, Al, 27,1.

Aluminium wird als Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ gefällt und als Aluminiumoxyd Al_2O_3 gewogen.

Die Bestimmung als Aluminiumoxyd.

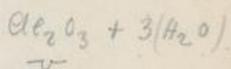
Uebungsbeispiel: Alaun, $(SO_4)_2 KAl + 12 H_2O$.

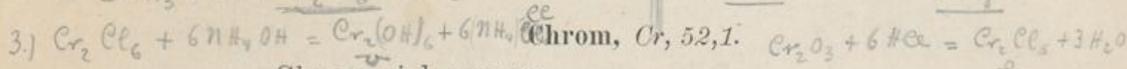
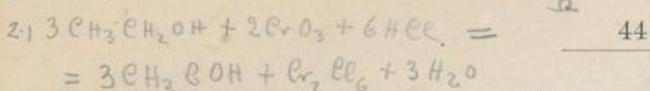
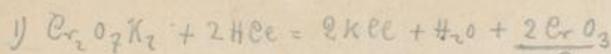
Man löst nicht zu wenig Substanz (etwa 1 g) in 50 bis 60 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt wenig Salmiaklösung sowie Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich gebläut wird; dann kocht man noch einige Minuten, um das überschüssige Ammoniak möglichst vollständig zu entfernen, lässt absitzen und giesst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit heissem Wasser im Becherglas ausgewaschen und zwar so lange, bis das abfließende Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter, lässt abtropfen und glüht den noch feuchten Niederschlag sammt Filter im gewogenen Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse. Der Glührückstand besteht aus Al_2O_3 .

Berechnung. $2Al : Al_2O_3 = x : N$.

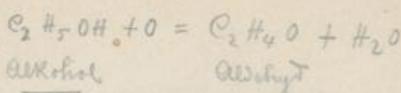
Bemerkungen. Die Fällung des Aluminiums wird in einer Platinschale, oder in Ermangelung einer solchen in einer Porcellanschale ausgeführt; Glas wird durch eine ammoniakhaltige zumal heisse Flüssigkeit merklich angegriffen. Zur Fällung des Aluminiums kann auch Ammoniumcarbonat oder Schwefelammonium verwendet werden. — Organische Säuren, wie Wein-, Oxal- und Citronensäure verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Aluminiums durch Ammoniak; in einem solchen Falle schmilzt man erst die ursprüngliche Substanz in einer Platinschale mit Soda und Salpeter zusammen, löst die Schmelze in salzsäurehaltigem Wasser und fällt dann das Aluminium aus.

↓
Zweig gelöst!





- 4) $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Chrom wird gewogen
1. als Chromoxyd Cr_2O_3 .
 2. " Bleichromat CrO_4Pb .



1. Die Bestimmung als Chromoxyd.

Uebungsbeispiel: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz (nicht mehr) in wenig Wasser (20 ccm) auf, fügt etwa 5 ccm Weingeist und 3 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und erhitzt so lange auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat; die Reduktion ist meist in 5 Minuten beendet. Man verdünnt dann mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt das Chrom mit Ammoniak im geringen Ueberschuss aus; die Flüssigkeit hält man einige Zeit bei einer der Siedehitze nahen Temperatur, bis man ein farbloses, nicht mehr röthlich gefärbtes Filtrat erhält. Man lässt den Niederschlag in der Wärme absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag im Becherglas mit kochend heissem Wasser an, lässt wiederum absitzen etc. und wiederholt diese Operation noch einige Mal. Der getrocknete Niederschlag wird mit dem Filter im Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse geglüht. Auch der noch feuchte Niederschlag kann direct geglüht werden. Rückstand Cr_2O_3 . — Die Reduktion der Chromsäure kann auch durch schweflige Säure bewirkt werden.

Berechnung. $2\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = x : N$.

Bemerkungen. Statt Ammoniak kann auch Schwefelammonium zum Ausfällen des Chroms benützt werden. — Bei Gegenwart von Alkalisalzen erhält man meist ein alkalihaltiges Chromhydroxyd, das auch beim Auswaschen mit viel Wasser Alkali hartnäckig zurückhält; man findet dann leicht bis zu 1% zu viel Chrom; bei ganz genauen Bestimmungen muss daher das Chrom zweimal gefällt werden; man löst das noch feuchte Chromhydroxyd in mässig verdünnter heisser Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. — Auch Aluminium ist bei Gegenwart von viel Alkalisalz zweimal zu fällen. — Da das Chromhydroxyd sehr voluminös ist, so empfiehlt es sich nicht, mehr als 0,3 g Kaliumbichromat in Arbeit zu nehmen. Aus Chromoxydsalzen wird das Chrom direct mit Ammoniak gefällt.

2. Die Bestimmung als Bleichromat.

Liegt ein Chromat oder Bichromat zur Untersuchung vor, so kann die Chromsäure als Bleichromat gefällt und gewogen werden. — Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz ($Cr_2O_7K_2$) mit Natriumacetatlösung und wenig Essigsäure, dann mit Bleiacetat in geringem Ueberschuss und lässt auf dem Wasserbade einige Stunden absitzen. Der Niederschlag wird nach den früheren Angaben — Bestimmung des Bleis als Beichromat S. 33 — weiter verarbeitet. Die Resultate fallen meist gut aus. Bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure kann diese Methode der Bestimmung der Chromsäure nicht angewendet werden, weil man sonst ein Bleichromat erhält, das mit Bleichlorid, bezw. Bleisulfat verunreinigt ist.

Berechnung. $Cr : CrO_4Pb = x : N$.

Eisen, Fe , 56,0.

Eisen wird als Eisenoxydhydrat $Fe_2(OH)_6$ gefällt und als Eisenoxyd Fe_2O_3 gewogen.

Eisenoxydsalze können direct, Eisenoxydulsalze erst nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser durch Ammoniak ausgefällt werden.

Die Bestimmung als Eisenoxyd.

Uebungsbeispiel: Ferroammoniumsulfat, $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6H_2O]$.

Man erhitzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in wenig Wasser (etwa 20 ccm) mit 2 ccm rauchender Salpetersäure einige Minuten, d. h. so lange bis die Flüssigkeit die rein gelbe Farbe der Eisenoxydsalzlösung angenommen hat, verdünnt dann mit viel Wasser, fällt in der Siedehitze mit Ammoniak aus, wäscht den braunrothen Niederschlag von Ferrihydroxyd mit heissem Wasser gut aus, trocknet und nimmt den Niederschlag vom Filter; dieses verbrennt man am Platindraht und glüht dann den Niederschlag mit der Asche im Platintiegel etwa 10 Minuten lang über der einfachen Flamme. Der Glührückstand besteht aus Eisenoxyd Fe_2O_3 .

Berechnung. $2Fe : Fe_2O_3 = x : N$.

Bemerkungen. Ist die Oxydation des Ferrosalzes nicht beendigt, so entsteht mit Ammoniak kein rostfarbener, sondern ein

schwarzbrauner Niederschlag, der aus Eisenoxyduloxydhydrat besteht; dieses würde beim Glühen feuerbeständiges Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 liefern; man muss in einem solchen Falle den Niederschlag nochmals in heisser verdünnter Salpetersäure lösen und die Fällung mit Ammoniak wiederholen.

Die Schwefelsäure vom Ferroammoniumsulfat wird stets in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt, indem man dieselbe sammt Waschwasser auf ein kleineres Volum eindampft, dann mit Salzsäure ansäuert und mit Baryumchlorid in der Siedehitze ausfällt. Die directe Fällung der Schwefelsäure in dem Eisensalz ist nicht zulässig, weil man sonst ein eisenhaltiges Baryumsulfat erhält. Vgl. die Angaben auf S. 22.

Vierte Gruppe.

Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden.

Zink, Mangan, Nickel, Kobalt.

Zink, Zn , 65,4.

Zink wird gewogen

1. als Zinkoxyd ZnO .
2. „ Zinksulfid ZnS .

1. Die Bestimmung als Zinkoxyd.

Uebungsbeispiele: Zinksulfat $SO_4Zn + 7H_2O$.

Zinkkaliumsulfat $(SO_4)_2ZnK_2 + 6H_2O$.

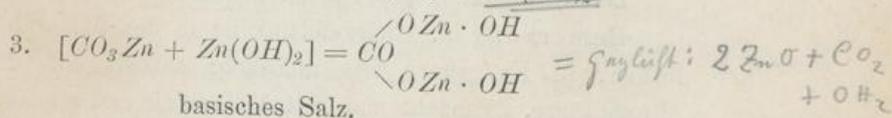
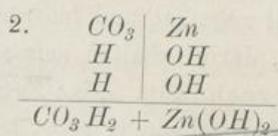
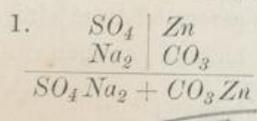
Diese Zinkbestimmung als die einfachere wird immer dann ausgeführt, wenn ausser Zink keine anderen Metalle, die durch Natriumcarbonat ausgefällt werden, und keine Ammoniaksalze in grösserer Menge vorhanden sind.

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung — 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 100 ccm Wasser — zum Sieden, fügt tropfenweise Natriumcarbonatlösung im geringen Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich blau gefärbt wird, kocht noch einige Minuten und lässt in der Wärme absitzen. Die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit wird durch ein Filter gegossen, der

zurückbleibende Niederschlag im Becherglas durch wiederholte Decantation mit heissem Wasser gut ausgewaschen, so dass Lackmuspapier durch das Waschwasser nicht mehr gebläut wird, dann auf das Filter gespült. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitratlösung für sich im Porcellantiegel verbrannt, dann wird der Niederschlag zugefügt und über der einfachen Flamme etwa 15 Minuten lang geglüht. Der Glührückstand besteht aus Zinkoxyd.

Berechnung. $Zn : ZnO = x : N$.

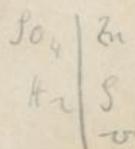
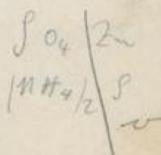
Bemerkungen. Fällt man Zink in der Kälte mit Natriumcarbonat aus, so bleibt etwas Zink als Bicarbonat in Lösung und man erhält ein Filtrat, das mit Schwefelammonium eine weisse Fällung giebt. Bei der Reaction mit Natriumcarbonat wird nämlich basisches Zinkcarbonat gebildet, also wird Kohlensäure frei, welche etwas Zink in Lösung hält:



Man muss daher die Flüssigkeit, in der man das Zink gefällt hat, einige Minuten kochen, um alle Kohlensäure auszutreiben. — Trotz wiederholten Decantirens mit kochend heissem Wasser hält das basische Zinkcarbonat häufig noch Alkali zurück; man versäume daher nicht, das geglühte Zinkoxyd mit wenig heissem Wasser zu übergiessen und die Reaction zu prüfen; ist diese eine alkalische, so kocht man das ganze Zinkoxyd mit Wasser tüchtig aus, sammelt es auf einem Filterchen, trocknet und glüht es, wie angegeben ist.

2. Die Bestimmung als Zinksulfid.

Das Zink kann als Sulfid sowohl aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium, als aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Bei der letzteren Art des Fällens wird das Zinksulfid in grossen Flocken erhalten, die sich leichter abfiltriren und auswaschen lassen, als das mit Schwefelammonium erhaltene mehr schleimige Schwefelzink.



Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 50 cem Wasser mit überschüssigem Ammoniak, so dass das zuerst gefällte Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht, säuert hierauf mit Essigsäure an, erhitzt fast zum Sieden und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff. Nachdem sich der Niederschlag abgeschieden hat, was meist schon nach wenigen Minuten der Fall ist, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, rührt das zurückbleibende Zinksulfid mit einer Ammoniumacetatlösung, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, an, lässt kurze Zeit im bedeckten Becherglas absitzen, decantirt durch's Filter und wiederholt dies noch 2 bis 3 Mal. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter und trocknet rasch. Die Ammoniumacetatlösung erhält man durch Neutralisation von verdünntem Ammoniak mit Essigsäure. Der trockne Niederschlag wird vom Filter genommen, das Filter für sich im Rose'schen Tiegel verbrannt, dann der Niederschlag sowie wenig Schwefel zugefügt und im trocknen Wasserstoffstrom einige Minuten geglüht, darin erkalten gelassen und hierauf gewogen.

Berechnung. $Zn : ZnS = x : N$.

Die Bestimmung giebt meist genaue Resultate.

Bemerkungen. Schwefelzink ist in den Mineralsäuren leicht löslich, in Essigsäure fast unlöslich; enthält eine Lösung freie Mineralsäure, so macht man mit Ammoniak erst alkalisch und übersättigt dann mit Essigsäure. Zinksulfid wird im feuchten Zustand durch den Luftsauerstoff ziemlich leicht oxydirt und als Sulfat in Lösung übergeführt. Man muss es daher mit schwefelwasserstoffhaltiger Ammoniumacetatlösung auswaschen und den Trichter, auf dem sich der Zinksulfidniederschlag befindet, während des Filtrirens mit einer Uhrschale bedecken. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen scheidet sich das Zinksulfid gut aus und lässt sich auch klar abfiltriren; aus diesem Grunde versetzt man die betreffende Lösung mit Ammoniumacetat oder Ammoniumchlorid.

Mangan, *Mn*, 55.

Mangan wird gewogen

1. als Manganoxyduloxyd $Mn_3 O_4$,
2. „ Mangansulfür MnS ,
3. „ Manganpyrophosphat $P_2 O_7 Mn_2$.

1. Die Bestimmung als Manganoxyduloxyd.

Manganoxyduloxyd entsteht beim Glühen von Manganocarbonat $CO_3 Mn$, Manganoxydulhydrat $Mn(OH)_2$ und Manganhyperoxyd MnO_2 .

a) Die Fällung als Carbonat. $= MnSO_4 + 2H_2O$

Uebungsbeispiel: Manganammoniumsulfat $(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$.

Man fällt die kochend heisse Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss aus und behandelt den Niederschlag von Manganocarbonat wie das basische Zinkcarbonat. Da das erhaltene Filtrat immer Spuren von Mangan gelöst enthält, so wird es in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser durchrührt; hierbei scheiden sich in der Regel einige bräunlich gefärbte Flocken von Manganoxyduloxydhydrat aus, die auf einem besonderen Filterchen gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden. Die erhaltenen Niederschläge werden vom Filter genommen, die Filter an der Platinspirale verbrannt, dann die Asche mit den Niederschlägen in einem Platintiegel zuerst gelinde, dann stark unter Luftzutritt geglüht; die Ueberführung des Carbonats in Oxyduloxyd erfordert einige Zeit und darf erst dann als beendet angesehen werden, wenn 2 Wägungen, zwischen denen der Niederschlag auf's Neue geglüht worden ist, gut unter einander übereinstimmen.

b) Die Fällung als Oxydulhydrat.

Man fällt die Mangansalzlösung in der Siedehitze mit Kalilauge im geringen Ueberschuss aus, wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit siedendem Wasser aus, trocknet und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

Berechnung. $3 Mn : Mn_3 O_4 = x : N$.

Bemerkungen. Manganocarbonat zerfällt beim Glühen in Kohlensäure und Manganoxydul: $CO_3 Mn = CO_2 + MnO$, welches beim Glühen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Manganoxyduloxyd übergeht: $3 MnO + O = Mn_3 O_4$.

Wie fast alle Niederschläge, die durch Fällen mit Aetzkali, Aetzatron oder Natriumcarbonat hergestellt sind, halten auch $CO_3 Mn$,

¹ Mangansulfat krystallisirt mit 4, 5 und 7 Molekülen Wasser, ist nur schwer von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten und eignet sich daher nicht zu Uebungsbeispielen.

$MnSO_4 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + Na_2SO_4$
 $MnCO_3 = MnO + CO_2$
 $3MnO + O \xrightarrow{\text{Luft}}$
 $= Mn_3O_4$
 (für Luftführung)

$MnSO_4 + KOH = MnO + K_2SO_4$
 $MnO + O = Mn_3O_4$
 (für Luftführung)

$Mn(OH)_2$ selbst bei wiederholtem Decantiren mit heissem Wasser etwas Alkalisalz zurück. Man versäume daher nicht, den Glührückstand mit wenig heissem Wasser zu übergiessen, die Reaction zu prüfen und einige Tropfen des Filtrats auf dem Platindeckel einzudampfen, um zu sehen, ob ein fixer Rückstand bleibt. Ist dies der Fall, so koche man das Oxyduloxyd mit Wasser gut aus, sammle es auf einem Filterchen und verfare weiter nach den gemachten Angaben.

2. Die Bestimmung als Mangansulfür.

Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit Schwefelammonium im Ueberschuss, kocht einige Minuten, lässt in der Wärme absitzen und filtrirt durch ein Doppelfilter ab. Geht die Flüssigkeit Anfangs trübe durch's Filter, wie dies meist der Fall ist, so giesse man dieselbe so oft zurück, bis ein klares Filtrat erhalten wird. Der Niederschlag wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und wie Zinksulfid im Rose'schen Tiegel, mit Schwefel gemengt, im Wasserstoffstrom geglüht.

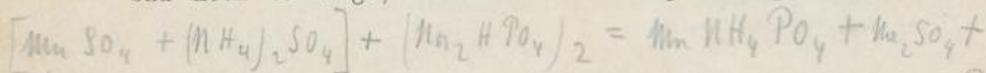
Berechnung. $Mn : MnS = x : N$.

Bemerkungen. Das wasserhaltige fleischfarbene Mangansulfür, welches bei der Fällung in der Kälte entsteht, verstopft leicht die Poren des Filters und läuft beim Auswaschen trübe durch; kocht man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, einige Zeit, so entsteht grösstentheils das wasserfreie grünliche Sulfür, welches dichter ist und sich gut auswaschen lässt. — Das geglühte Schwefelmangan muss man im Wasserstrom erkalten lassen, da es, noch heiss, an der Luft leicht oxydirt wird.

3. Die Bestimmung als Manganpyrophosphat.

Das Mangan wird als Manganammoniumphosphat $(NH_4)_2MnPO_4$ vollständig ausgefällt und dieses durch Glühen in Manganpyrophosphat $P_2O_7Mn_2$ übergeführt.

Man versetzt die salzsaure mässig verdünnte Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit ziemlich viel Natriumphosphatlösung und einigen Cubikcentimetern Salmiaklösung; dann fügt man Ammoniak im geringen Ueberschuss hinzu, wobei ein weisser gelatinöser Niederschlag von Manganammoniumphosphat entsteht. Hierauf kocht man etwa 10 Minuten lang und erhitzt auf der Asbestplatte oder dem Wasserbad noch so lange, bis der Niederschlag seidenglänzend und



Handwritten notes and chemical structures:

Handwritten: P_2O_7 Mn NH_3 H

Handwritten: P_2O_5 Mn NH_3 H

Handwritten: Mn SO_4 $(NH_4)_2$ SO_4 $(NH_4)_2$ H_2 PO_4 $MnNH_4$ PO_4 H_2 SO_4 NH_4 H_2 PO_4

krystallinisch geworden ist. Man stellt dann zum vollständigen Abkühlen eine halbe Stunde bei Seite, filtrirt ab, wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und glüht. Der weisse Rückstand besteht aus $P_2 O_7 Mn_2$.

Berechnung. $2 Mn : P_2 O_7 Mn_2 = x : N$.

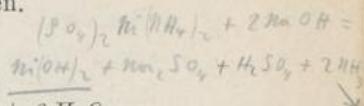
gef: 13,94%
Theor: 14,06

Nickel, Ni, 58,7.

Nickel wird fast ausschliesslich als Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$ gefällt und als Nickeloxydul NiO gewogen.

Die Bestimmung als Nickeloxydul.

Uebungsbeispiel: Nickelammoniumsulfat $(SO_4)_2 Ni(NH_4)_2 + 6 H_2 O$.



Man fällt die heisse Lösung von etwa 0,5 g Substanz mit Natronlauge im geringen Ueberschuss aus, kocht einige Minuten, um das Ammoniak auszutreiben, wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet, verascht das Filter für sich am Platindraht und glüht den Niederschlag mit der Filterasche im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz. Rückstand: NiO .

Berechnung. $Ni : NiO = x : N$.

Bemerkung. Man prüfe das geglühte Nickeloxydul auf Alkali in der bei Manganoxyduloxyd angegebenen Weise. — Das Nickeloxydulhydrat stellt einen apfelgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar.

Das Nickeloxydul wird beim Glühen des Hydrates als ein schmutzig graugrünes bis grünes Pulver erhalten.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Nickel überzuführen und dieses zu wägen. Den Versuch führt man in einem Rose'schen Tiegel aus, glüht Anfangs gelinde, später stark bis zum constanten Gewicht und lässt im Wasserstoff erkalten.

Kobalt, Co, 59.

Kobalt wird meist als metallisches Kobalt gewogen und zwar erhält man es durch Glühen von Kobaltchlorür, Kobalthydroxydul sowie von Kobaltcarbonat im Wasserstoffstrom.

Die Bestimmung als metallisches Kobalt.

Uebungsbeispiel: Kobaltammoniumsulfat $(SO_4)_2 Co (NH_4)_2 + 6 H_2O$.

a) Abscheidung als Kobalhydroxydul $Co(OH)_2$.

Die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz fällt man in der Siedehitze mit Kalilauge vollständig aus und erhitzt so lange, bis der Niederschlag sich braunschwarz gefärbt hat. Der erhaltene Niederschlag von Kobalhydroxydul wird dann in der gleichen Weise behandelt, wie das Nickeloxydulhydrat, nämlich das Filter für sich am Platindraht verbrannt, der Niederschlag mit der Asche im Rose'schen Tiegel im Wasserstoff zuerst ganz gelinde, dann stärker, zuletzt zum heftigen Glühen erhitzt; man lässt im Wasserstoff erkalten, wägt und wiederholt diese Operation, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Die Resultate fallen meist befriedigend aus.

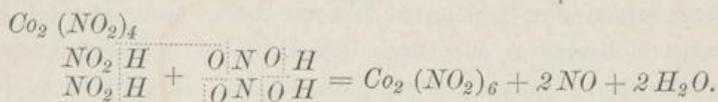
Bemerkungen. Die Alkalien geben mit Kobaltsalz in der Kälte blaue Niederschläge von basischem Salz, das erst beim Kochen mit überschüssiger Lauge in Oxydulhydrat $Co(OH)_2$ übergeführt und schliesslich bei Luftzutritt missfarben und schwarz wird, indem ein Theil des Oxydulhydrats durch Oxydation in Oxydhydrat übergeht. — Das durch Glühen des Hydroxydes im Wasserstoff gewonnene metallische Kobalt stellt ein grauschwarzes Metallpulver dar. Hat man bei nicht zu hoher Temperatur reducirt, so verglimmt das Kobalt an der Luft zu Oxyduloxyd Co_3O_4 . Man muss daher die Reduction zuletzt bei starker Rothgluth ausführen.

b) Die Abscheidung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali
 $(NO_2)_{12} K_6 Co_2 + x H_2O$.

Man versetzt die Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ g Substanz in 20 bis 30 ccm Wasser mit Kalilauge im Ueberschuss, säuert dann mit Essigsäure stark an, fügt ziemlich viel einer concentrirten und frisch bereiteten Lösung von Kaliumnitrit hinzu und lässt mindestens 24 Stunden kalt stehen. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer 10%igen Kaliumacetatlösung, welche wenig Kaliumnitrit enthält, ausgewaschen und nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter genommen; das Filter wird für sich verbrannt, die Asche zum Niederschlag gebracht und das Ganze in heisser Salzsäure gelöst. Aus der erhaltenen Kobaltchlorürlösung wird das Kobalt nach den obigen Angaben mit Kalilauge ausgefällt.

Dieses Verfahren zur Abscheidung des Kobalts wird besonders dann angewandt, wenn man dieses Metall neben Nickel oder andern ebenfalls durch Kalilauge fällbaren Metallen zu bestimmen hat.

Bemerkung. Die Bildung des gelben Niederschlags dürfte in der Weise zu Stande kommen, dass aus dem Kobaltsalz mit Kaliumnitrit durch einfache Umsetzung zunächst Kobaltonitrit $(NO_2)_4 Co_2$ entsteht, welches durch die überschüssige salpetrige Säure, frei gemacht aus dem salpetrigsauren Kalium durch die Essigsäure, zu Kobaltnitrit oxydirt wird:



Das Kobaltnitrit bildet dann mit dem überschüssigen Kaliumnitrit (6 Mol.) das Doppelsalz $(NO_2)_{12} Co_2 K_6$.

Fünfte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden.

Baryum, Strontium, Calcium.

Baryum, *Ba*, 1,37,4.

Baryum wird gewogen:

1. als Baryumsulfat $SO_4 Ba$,
2. „ Baryumsilicofluorid $Ba Si F_6$,
3. „ Baryumchromat $CrO_4 Ba$.

1. Die Bestimmung als Baryumsulfat

ist bereits auf S. 17 behandelt worden. Diese Bestimmung wird immer dann ausgeführt, wenn ausser Baryum keine anderen Metalle zugegen sind, welche durch Schwefelsäure gefällt werden.

2. Die Bestimmung als Kieselfluorbaryum.

Uebungsbeispiel: $Ba Cl_2 + 2H_2O$.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit wenig verd. Salzsäure und einer frischen, auf jeden Fall nicht zu alten Kieselfluss-säure im Ueberschuss, dann mit dem gleichen Volumen Weingeist, lässt

~~$H_2S: Fe$~~
 ~~$Ba Cl_2$~~

Ba Si F₆

12 Stunden kalt stehen, sammelt das ausgeschiedene Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter und wäscht mit verd. Weingeist (1 + 1) so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Der Niederschlag wird bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. *100° für Kalkum.*

Berechnung. $Ba : Ba Si F_6 = x : N.$

3. Die Bestimmung als Baryumchromat.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit Kaliumchromat $Cr O_4 K_2$ im geringen Ueberschuss aus; nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltrirt, so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat kaum noch eine rothbräunliche Färbung mehr giebt. Dann wird der Niederschlag getrocknet und im Platintiegel schwach geglüht. Diese Bestimmung führt man nur bei gewissen Trennungen aus.

Berechnung. $Ba : Cr O_4 Ba = x : N.$

Strontium, Sr, 87,60.

Strontium wird gewogen

1. als Strontiumsulfat $SO_4 Sr.$
2. „ Strontiumcarbonat $CO_3 Sr.$

1. Die Bestimmung als Strontiumsulfat.

Uebungsbeispiel: $CO_3 Sr.$

Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, dem doppelten Volum Weingeist und lässt kalt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag von Strontiumsulfat wird abfiltrirt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen, getrocknet und mit der Asche im Platintiegel geglüht; das Filter wird für sich an der Platinspirale verbrannt. — Sind ausser Strontium noch andere Stoffe in Lösung, die ebenfalls durch Weingeist ausgefällt werden, so muss man das Strontiumsulfat in möglichst conc. wässriger Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ausfällen und den Niederschlag zuerst mit Schwefelsäure (1 : 10) so lange auswaschen, bis die durch Weingeist fällbaren Stoffe entfernt sind, dann mit verdünntem Weingeist.

Berechnung: $Sr : SO_4 Sr = x : N$.

Bemerkungen. Strontiumsulfat wird von etwa 7000 Theilen kaltem und 9600 Theilen kochendem Wasser gelöst; in verdünnter Schwefelsäure ist es weniger löslich (1 : 11 000), von Salz- und Salpetersäure wird es reichlich aufgenommen. In Weingeist ist es fast unlöslich, auch von einer siedenden Auflösung von Ammoniumsulfat (1 : 4) wird Strontiumsulfat so gut wie nicht gelöst.

2. Bestimmung als Strontiumcarbonat.

Die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure versetzt man mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Ueberschuss und lässt einige Stunden auf dem mässig erwärmten Wasserbade stehen. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel nur gelinde geglüht; das Filter wird für sich am Platindraht verbrannt.

Berechnung. $Sr : CO_3 Sr = x : N$.

Bemerkungen. Strontiumcarbonat wird von etwa 18000 Theilen kaltem Wasser gelöst; vorhandenes Ammoniak vermindert seine Löslichkeit in Wasser; in den Lösungen von Salmiak und Ammoniumnitrat ist es ziemlich löslich, wird aber durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat aus diesen Lösungen fast vollständig gefällt. In Folge dessen fällt die Bestimmung des Strontiums als Carbonat, auch bei Vorhandensein von viel Salmiak, ziemlich genau aus.

Calcium, *Ca*, 40.

Calcium wird fast immer als Calciumoxalat C_2O_4Ca gefällt und als Calciumcarbonat CO_3Ca oder als Calciumoxyd CaO gewogen.

1. Die Bestimmung als Calciumcarbonat.

Uebungsbeispiel: CO_3Ca .

Man löst etwa 0,5 g Substanz in wenig Salzsäure auf, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit Ammoniumoxalat im geringen Ueberschuss aus; dann stellt man das Becherglas, mit einer Uhrschale bedeckt, einige Stunden auf das warme Wasserbad, giesst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch's Filter, rührt diesen mit ammoniakhaltigem Wasser an, lässt in der Wärme absitzen und decantirt wiederum etc. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter, lässt gut ab-

tropfen und glüht den noch feuchten Niederschlag sammt Filter im Platintiegel Anfangs ganz gelinde, dann etwas stärker, bis der Boden des Tiegels schwach rothglühend ist; bei dieser schwachen Rothgluth hält man den Tiegel etwa 5 Minuten lang. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel gewogen; dann befeuchtet man den Inhalt mit wenig Wasser und prüft dieses mit einem Streifen Curcumapapier auf seine Reaction. Färbt sich das Papier braunroth, so ist etwas CaO entstanden und man hat zu stark erhitzt; man bringt dann ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel, verdampft zur Trockne, glüht wiederum gelinde und wägt; diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis Gewichtsconstanz erreicht ist.

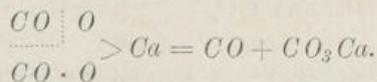
Berechnung. $Ca : CO_3Ca = x : N$.

2. Die Bestimmung als Calciumoxyd.

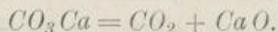
Weit einfacher ist die Bestimmung, wenn man das Calcium als Oxyd wägt; man glüht dann den bedeckten Platintiegel, welcher das Calciumcarbonat enthält, 15 bis 20 Minuten lang stark über dem Gebläse und wägt nach dem Erkalten sofort zurück. Da die letzten Spuren von Calciumcarbonat nur schwer zersetzt werden, so muss man mindestens zweimal glühen und nach jedesmaligem Glühen wägen; findet beim zweiten Glühen kein Verlust mehr statt, so ist der Versuch beendet; andernfalls ist ein nochmaliges starkes Glühen über dem Gebläse nothwendig.

Berechnung. $Ca : CaO = x : N$.

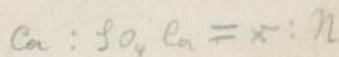
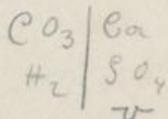
Bemerkungen. Das Calciumoxalat zerfällt schon bei gelindem Glühen in Kohlenoxyd und Calciumcarbonat:



Das vorher rein weisse Pulver nimmt hierbei vorübergehend eine graue Farbe an, die bei fortdauerndem Erhitzen wieder verschwindet; bei starkem Glühen entsteht Calciumoxyd:



3. Bestimmung als Calciumsulfat.



Sechste Gruppe.

Magnesium, Kalium, Natrium.

Magnesium, *Mg*, 24, 36.

Magnesium wird fast ausschliesslich als Magnesiumammoniumphosphat $[PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O]$ gefällt und als Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ gewogen.

Diese Bestimmung ist bei der Analyse des Magnesiumsulfats S. 20 bereits behandelt worden.

Kalium, *K*, 39, 15.

Kalium wird gewogen

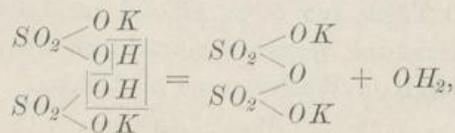
1. als Kaliumsulfat SO_4K_2 ,
2. „ Kaliumchlorid KCl ,
3. „ Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 .

1. Die Bestimmung als Kaliumsulfat.

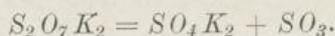
Man übergiesst die abgewogene Substanz (etwa 1 g) in einer gewogenen Platinschale mit 20 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure, erhitzt Anfangs gelinde und vorsichtig auf der Asbestplatte, dann stärker, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und zuletzt zur stärksten Rothgluth. Das hierbei erhaltene Kaliumsulfat enthält meist noch etwas Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$; um dieses in K_2SO_4 überzuführen, bringt man ein Stückchen Ammoniumcarbonat in die schwach glühende Schale und glüht bis zum constanten Gewicht. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothgluth völlig fest geworden, so ist die Umwandlung beendet.

Berechnung. $2K : SO_4K_2 = x : N$.

Bemerkungen. Neutrales Kaliumsulfat giebt mit überschüssiger Schwefelsäure Kaliumbisulfat $SO_4K_2 + SO_4H_2 = 2SO_4KH$, welches bei gelindem Gähnen unter Verlust von Wasser in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ übergeht:



und dieses zerfällt bei stärkerem Glühen in Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid:



2. Die Bestimmung als Kaliumchlorid.

Uebungsbeispiel: ClO_3K .

Mit Ausnahme von Kaliumsulfat und Kaliumphosphat können Kaliumsalze durch Abrauchen mit starker Salzsäure in Kaliumchlorid übergeführt werden. — Chlorsaures Kalium erhitzt man zunächst mit überschüssiger Salzsäure so lange in der Porcellanschale, bis alles Chlor ausgetrieben ist, dampft die erhaltene Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne ein und glüht nur gelinde. Ueber dem Gebläsefeuer verdampft Kaliumchlorid in erheblicher Menge. — Diese Bestimmung des Kaliums liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate.

Berechnung. $K : KCl = x : N$.

3. Die Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.

Diese Bestimmung wird meist nur dann ausgeführt, wenn man Kalium neben Natrium zu bestimmen hat. Zur Uebung kann Kaliumchlorid genommen werden, das vor dem Abwägen auszuglühen ist. — Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz in wenig Wasser auf, fügt eine möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss, sowie eine grössere Menge Weingeist hinzu und lässt mehrere Stunden absitzen; der Niederschlag wird dann auf einem bei 130° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnung. $2K : K_2PtCl_6 = x : N$.

Bemerkungen. Die Fällung des Kaliums als K_2PtCl_6 wird durch anwesende Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium nicht beeinträchtigt. K_2PtCl_6 ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; 1 Theil bedarf ferner 3775 Theile Spiritus von 75%, 1053 Theile von 50% Alkohol zur Lösung. Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt beträchtlich die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser sowie in Alkohol.

Natrium, Na, 23,05.

Natrium wird gewogen

1. als Natriumsulfat SO_4Na_2 ,
2. „ Natriumchlorid $NaCl$.

1. Die Bestimmung als Natriumsulfat.

Uebungsbeispiel: $NaCl$.

Diese Bestimmung wird in der gleichen Weise ausgeführt wie die Kaliumbestimmung als Sulfat. Das Natriumchlorid ist vor dem Abwägen auszuglühen, um das meist anhaftende Mutterlaugenwasser, sog. Decrepitationswasser zu entfernen, dann lässt man im Exsiccator erkalten und wägt ungefähr $\frac{1}{2}$ g für die Bestimmung ab.

Berechnung. $2 Na : SO_4Na_2 = x : N$.

2. Die Bestimmung als Natriumchlorid.

Für diese Bestimmung verwendet man als Uebungsaufgabe ebenfalls Chlornatrium, und bestimmt in dessen Lösung zunächst das Chlor durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägen des Silberchlorids; im Filtrat fällt man das überschüssige, in Lösung gegangene Silber mit Salzsäure aus und benutzt das Filtrat von dem hierbei erhaltenen Silberchloridniederschlag für die Bestimmung des Natriums. Man verdampft die Lösung zuerst in einer Porcellanschale auf ein kleines Volum, dann in einer tarirten Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand nur gelinde bis zum constanten Gewicht.

Berechnung. $Na : NaCl = x : N$.

Bemerkungen. Natriumchlorid ist weniger flüchtig als Kaliumchlorid; doch ist auch hierbei ein längeres Glühen über dem Gebläse zu vermeiden. — Die Bestimmung giebt bei einiger Vorsicht recht befriedigende Resultate.

III.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der
wichtigeren Säuren.

Erste Gruppe.

Die Halogenwasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff, *HCl*.

Die Bestimmung als Silberchlorid.

Chlorwasserstoff wird als Silberchlorid, *AgCl* gefällt und gewogen. Diese Bestimmung ist bei der Analyse des Baryumchlorids bereits behandelt worden. Vgl. S. 18. — In den meisten Chlormetallen kann das Chlor direct mit Silbernitrat bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure ausgefällt und bestimmt werden. Bei Vorhandensein von Blei- oder Quecksilberverbindungen erhält man bei directer Fällung ein blei- resp. quecksilberhaltiges Silberchlorid. Blei wird durch längeres Stehenlassen der gelösten Substanz mit Natriumbicarbonat in der Kälte ausgefällt, dann das Chlor im Filtrat vom basischen Bleicarbonat bestimmt. — Quecksilber fällt man in neutraler Lösung mit Schwefelwasserstoff aus, entfernt im Filtrat von *HgS* den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure und fällt dann die Salzsäure mit Silbernitrat aus. — Auch Chromsäure und ihre Salze beeinträchtigen die Bestimmung der Salzsäure mehr oder weniger, indem sich, auch in stark salpetersaurer Lösung dem Chlorsilber leicht Silberchromat beimengt; in einem solchen Fall reducirt man die Chromsäure am besten in der Kälte mit einigen Tropfen schwefliger Säure, entfernt das Chrom mit Ammoniak oder Natriumcarbonat in der Siedehitze und fällt im Filtrat vom Chromhydroxyd das Chlor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat aus.

Berechnung. Vgl. S. 19.

Bemerkungen. Erhitzt man die Lösung eines Chlormetalls mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so kann Chlorwasserstoff entweichen und dadurch ein Verlust eintreten. Um dies zu vermeiden, fällt man die Chloridlösung zunächst mit Silbernitrat

vollständig aus, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und kocht erst dann auf. Ueberschüssige verdünnte Salpetersäure beeinträchtigt die Bestimmung nicht, da sich Silberchlorid hierbei nicht löst.

Bromwasserstoff, HBr .

Die Bestimmung als Silberbromid.

Uebungsbeispiel: KBr .

Bromwasserstoff wird als Silberbromid, $AgBr$ gewogen. Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz, die vor dem Abwägen bei 100° gut ausgetrocknet werden muss, mit Silbernitrat im Ueberschuss, dann mit 20 bis 30 Tropfen verdünnter Salpetersäure und kocht unter fleissigem Umrühren auf. Der Niederschlag von Bromsilber wird durch öfteres Decantiren mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Salzsäure kaum eine Trübung mehr giebt, bei 100° getrocknet, dann möglichst vollständig vom Filter losgelöst und in eine Uhrschaale gebracht; das Filter wird für sich im Porcellantiegel verbrannt und die Asche, welche stets reducirtes Silber enthält, zuerst mit einigen Tröpfchen conc. Salpetersäure vorsichtig abgeraucht, dann mit 2 bis 3 Tropfen Bromwasserstoffsäure vollständig zur Trockne gebracht; erst jetzt bringt man den Niederschlag in den Tiegel und erhitzt bis zum Schmelzen des Bromsilbers.

Berechnung. $Br : AgBr = x : N$.

Jodwasserstoff, HJ .

Jodwasserstoff wird gewogen

1. als Silberjodid AgJ .
2. „ Palladiumjodür PdJ_2 .

1. Die Bestimmung als Silberjodid.

Uebungsbeispiel: CdJ_2 .

Diese Bestimmung wird in gleicher Weise ausgeführt wie die des Chlorwasserstoffs als Chlorsilber. Da Jodsilber durch glühende Kohle nicht reducirt wird, so ist ein Behandeln der Filterasche mit Salpetersäure und Jodwasserstoff nicht nöthig. Das getrocknete Jodsilber wird möglichst vollständig vom Filter genommen, das Filter für sich im gewogenen Porcellantiegel verbrannt, dann das

Jodsilber zugefügt und so lange über der einfachen Flamme erhitzt, bis es gerade geschmolzen ist.

Berechnung. $J : AgJ = x : N$.

2. Die Bestimmung als Palladiumjodür.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und Palladiumchlorürlösung in geringem Ueberschusse und lässt 2 Tage an einem warmen Orte stehen; der braunschwarze Niederschlag von Palladiumjodür PdJ_2 wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Berechnung. $2J : PdJ_2 = x : N$.

Bemerkung. Palladiumjodür ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salz- oder Salpetersäure, aber löslich in Ammoniak. Diese Bestimmung wird meist nur dann ausgeführt, wenn man Jodwasserstoff neben Brom- oder Brom- und Chlorwasserstoff zu bestimmen hat.

Zweite Gruppe.

Schwefelsäure, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure.

Schwefelsäure, SO_4H_2 .

Die Bestimmung als Baryumsulfat.

Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gefällt und gewogen. Diese Bestimmung ist unter Magnesiumsulfat S. 21 bereits beschrieben.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure kann in fast allen Sulfaten bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryum direct gefällt werden; bei Vorhandensein von Eisen, Chrom oder Aluminium ist die directe Fällung nicht zulässig, da man sonst ein Baryumsulfat erhält, welches mit diesen Metallen mehr oder weniger verunreinigt ist; Eisen, eventuell nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure, sowie Chrom und Aluminium fällt man zuerst mit Ammoniak aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, indem man auf ein kleines Volum eindampft, mit Salzsäure ansäuert und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt. Ist

Chromsäure vorhanden, so wird sie zunächst durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure reducirt, dann wird mit Ammoniak in der Siedehitze das Chrom entfernt und im Filtrat vom Chromhydroxyd die Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum ausgefällt.

Bei Vorhandensein von freier Salpetersäure oder salpetersauren Salzen erhält man ein salpetersäurehaltiges Baryumsulfat, d. h. eine Doppelverbindung wie z. B. $SO_2 \begin{matrix} O Ba NO_3 \\ O Ba NO_3 \end{matrix}$, welche durch Salzsäure und heisses Wasser nicht zersetzt wird; man würde also in einem solchen Fall zu viel Schwefelsäure finden. Dies wird vermieden, wenn man die betreffende Substanz mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei alle freie und gebundene Salpetersäure beseitigt wird, den bleibenden Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und erst jetzt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausfällt.

Die in Säuren unlöslichen, bezw. schwer löslichen Sulfate müssen für die Bestimmung der Schwefelsäure zuerst aufgeschlossen werden. Baryum-, Strontium-, Calciumsulfat werden in einem Platintiegel mit etwa der vierfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat zusammengesmolzen; hierdurch entstehen schwefelsaure Alkalien und kohlen saure Erden; die Schmelze wird mit Wasser gut ausgekocht, das ungelöst gebliebene Carbonat abfiltrirt und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt. Filtrat und Waschwasser, eventuell nach vorausgegangenem Eindampfen, werden mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum ausgefällt.

Schweflige Säure, SO_2H_2 .

Die Bestimmung als Baryumsulfat.

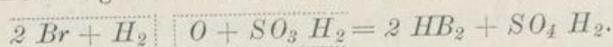
Schweflige Säure, freie wie gebundene, wird nach vorausgegangener Oxydation als Baryumsulfat gewogen. Die Oxydation wird entweder durch Bromwasser oder besser durch bromhaltende Salzsäure bewirkt; während gesättigtes Bromwasser nur 3% Brom enthält, nimmt conc. Salzsäure bis zu 13% Brom auf. — Man bringt zum Zweck der Oxydation die verdünnte Lösung der schwefligen Säure oder des schwefligsauren Salzes in kleinen Portionen in die Bromhaltende Flüssigkeit, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, lässt

einige Stunden stehen, verdampft dann das überschüssige Brom und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus.

Berechnung. 1. SO_3 gesucht: $SO_3 : SO_4 Ba = x : N$.

2. SO_2 gesucht: $SO_2 : SO_4 Ba = x : N$.

Bemerkungen. Brom wirkt wie folgt auf schweflige Säure ein:



Schwefelwasserstoff, SH_2 .

a) Freier Schwefelwasserstoff im Schwefelwasserstoffwasser wird am besten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt. Vgl. die näheren Angaben auf S. 156.

b) In Wasser lösliche Schwefelmetalle oxydirt man mit Brom und bestimmt die hierbei gebildete Schwefelsäure. — Man bringt in einen geräumigen Kolben bromhaltige Salzsäure oder starkes Bromwasser und lässt die Lösung des betreffenden Schwefelmetalls in kleinen Portionen zufließen, so dass der vorübergehend ausgeschiedene Schwefel wieder gelöst ist, ehe man eine neue Portion der Lösung zugiebt. Nach beendeter Oxydation wird der Inhalt des Kolbens etwas eingedampft und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid in der Siedehitze ausgefällt.

c) In Wasser unlösliche Schwefelmetalle werden ebenfalls oxydirt, um dann die entstandene Schwefelsäure zu bestimmen. Die Oxydation kann sowohl auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen mit einem Oxydationsmittel, als auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Es werden die folgenden Methoden empfohlen und angewandt.

1. Zusammenschmelzen mit Salpeter + Soda.
2. Schmelze mit chlorsaurem Kalium + Soda + Kochsalz.
3. Erhitzen im trocknen Chlorstrom.
4. Erhitzen mit Königswasser.
5. Oxydation durch rauchende Salpetersäure.
6. Oxydation durch bromhaltige Salzsäure.
7. Oxydation durch Salpetersäure (conc. oder rauchende) + chlorsaures Kalium.
8. Oxydation durch Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge in der Wärme.

Von diesen Methoden, welche in den schon früher erwähnten Handbüchern der analytischen Chemie ausführlich behandelt sind, kann ich nach meinen Erfahrungen besonders zwei empfehlen, nämlich Verfahren 7: Erhitzen mit Kaliumchlorat und conc. Salpetersäure und Schmelzmethode 2 mit Kaliumchlorat + Soda.

Uebungsbeispiel: *Hg S.*

1. Man bringt etwa 1 g Substanz in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, fügt wenig chlorsaures Kalium und 10 bis 15 ccm starke Salpetersäure dazu, die man vorher mit wenig rauchender Salpetersäure versetzt hat; dann erhitzt man den Kolben auf dem Wasserbad oder der Asbestplatte und trägt portionsweise kleine Mengen (etwa je 1 g) Kaliumchlorat in die heisse Flüssigkeit ein; hierbei findet jedesmal eine ziemlich heftige Reaction statt, indem reichlich braunrothe Dämpfe entwickelt werden. Man fährt mit dem Erhitzen und Eintragen von chlorsaurem Kalium so lange fort, bis ev. nach dem Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung entstanden ist. Wenn man richtig arbeitet, so scheidet sich hierbei keine Spur Schwefel aus. Den Inhalt des Kolbens verdampft man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, raucht zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure nochmals mit conc. Salzsäure ab und fällt aus der Lösung des erhaltenen Verdampfungsrückstandes in salzsäurehaltigem Wasser die gebildete Schwefelsäure in der Siedehitze mit Baryumchlorid aus.

2. Die Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und Soda leistet besonders bei der Bestimmung des Schwefels in den natürlich vorkommenden Schwefelmetallen gute Dienste. Vergl. die näheren Angaben hierüber unter Schwefelkies S. 113.

Chromsäure, CrO_4H_2 , bezw. CrO_3 .

Die Chromsäure wird gewogen

1. als Chromoxyd Cr_2O_3 ,
2. „ Bleichromat CrO_4Pb .

Beide Bestimmungsmethoden sind schon früher, S. 44, behandelt worden.

Berechnung. 1. $2 CrO_4 : Cr_2O_3 = x : N.$

2. $CrO_4 : CrO_4Pb = x : N.$

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure.

Salpetersäure, NO_3H .

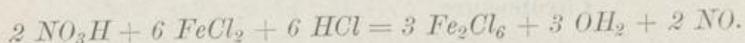
1. Gewichtsanalytisch kann die Salpetersäure nur ausnahmsweise bestimmt werden. Im Kali- und Natronsalpeter, sowie in den Nitraten der Erdalkalimetalle kann die Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäureanhydrid aus dem hierbei stattfindenden Gewichtsverlust, der durch das entweichende Salpetersäureanhydrid (bez. $2 NO_2 + O$) bedingt ist, ermittelt werden.

Etwa 2 g reines Kieselsäureanhydrid, erhalten durch Glühen von gefällter und gut ausgewaschener Kieselsäure, werden im Platintiegel ausgeglüht und nach dem Erkalten gewogen; dann bringt man die betreffende Substanz (0,5 g) in den Tiegel, wiegt, mischt möglichst gut und glüht etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gelinde bis zum constanten Gewicht. Der Gewichtsverlust, der nach dem Glühen eintritt, ergibt die Menge des Stickstoffpentoxyds N_2O_5 :



Sulfate und Chloride werden durch Kieselsäureanhydrid wenigstens bei gelindem Glühen nicht zersetzt; dieselben können somit bei der Bestimmung der Salpetersäure nach dieser Methode zugegen sein.

2. Die gasometrische Methode von SCHULZE-TIEMANN. Wird die Lösung eines salpetersauren Salzes mit überschüssiger Eisenchlorürlösung, die freie Salzsäure enthält, längere Zeit gekocht, so wird die Salpetersäure vollständig zu Stickoxyd NO reducirt:



Schliesst man bei diesem Versuche die Luft vollkommen aus, so entweicht die ganze Menge des gebildeten Stickoxyds und kann dann über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und gemessen werden. Auf dieses Verhalten der salpetersauren Salze gegen Eisenchlorür haben SCHULZE-TIEMANN ihre Methode der Salpetersäurebestimmung gegründet. Dieselbe giebt bei einiger Uebung recht gute Resultate.

Apparat. *A* ist ein starkwandiges Rundkölbchen von 150 bis 200 ccm Inhalt, welches mit einem zwei Mal durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist; durch die eine Oeffnung geht die gebogene Glasröhre *abc*, deren inneres Ende *a* zu einer feinen Spitze ausgezogen ist und etwa 2 cm unterhalb des Stopfens endigt. Die zweite Röhre *efg* schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Beide Glasröhren sind durch starke Gummischläuche, die mit Quetschhähnen oder besser Klemmschrauben verschliessbar

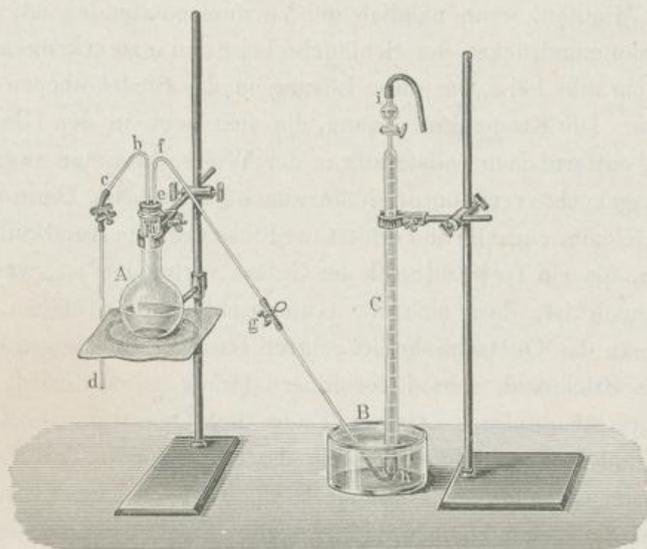


Fig. 4.

sind, mit den Röhren *cd* und *gh* verbunden; das gebogene Ende von *gh* ist mit einem Kautschukschlauch überzogen. *B* ist eine Glasschale, die zu etwa $\frac{2}{3}$ mit ausgekochter, 10%iger Natronlauge gefüllt ist und *C* eine in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte, mit derselben Lauge gefüllte Messröhre.

Ausführung. Man bringt in die Glasschale und die Messröhre die ausgekochte Natronlauge, löst alsdann 0,1 bis 0,2 g der betreffenden Substanz in etwa 100 ccm destillirtem Wasser in dem Rundkölbchen *A* auf, kocht einige Minuten und presst dann den Gummischlauch bei *g* mit dem Finger zusammen; steigt hierbei die Natronlauge sofort in die Höhe und füllt die Glasröhre und den Schlauch bis zu der eingedrückten Stelle vollständig an, so ist die Luft ausgetrieben, und man schliesst alsdann den Quetschhahn

von *g*. Man kocht weiter, bis ungefähr noch 10 ccm Flüssigkeit im Rundkölbchen vorhanden sind; das Ende der Röhre *d* lässt man in ausgekochtes Wasser eintauchen, das sich in einem Bechergläschen befindet; hierauf nimmt man den Brenner vom Rundkölbchen weg, schliesst die Klemmschraube bei *c* sofort, indem man gleichzeitig in die Glasröhre *d* von dem ausgekochten Wasser aufsaugen lässt; alsdann taucht man diese Röhre in ein Bechergläschen, das ungefähr 15 ccm Eisenchlorürlösung enthält und öffnet nach 2 bis 3 Minuten, wenn nämlich ein Vacuum entstanden ist, was an dem Zusammendrücken der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen ist, die Klemmschraube bei *c*, um diese Lösung in das Siedekölbchen fließen zu lassen. Die Eisenchlorürlösung, die sich noch in den Glasröhren befindet, entfernt man vollständig in der Weise, dass man zwei Mal je 5 ccm ausgekochte verdünnte Salzsäure nachfließen lässt. Dann schliesst man die Klemmschraube und erhitzt die Flüssigkeit im Rundkölbchen *A* so lange, bis ein Ueberdruck im Gefäss vorhanden ist, was daran zu erkennen ist, dass sich die Gummischläuche aufblähen. Jetzt ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt das Stickoxyd, sobald der innere Druck stärker wird, in die Messröhre übersteigen. Gegen Ende der Operation erhitzt man stärker und zwar so lange, bis sich das Gasvolum in der Messröhre nicht mehr vermehrt. Es kommt häufig vor, dass im Verlaufe des Versuchs die Entwicklung von Stickoxyd aufhört, obschon die dunkle Farbe der Eisenchlorürchloridlösung auf das Vorhandensein von *NO* in der Lösung hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff kann aus dieser Lösung das Stickoxyd ohne Schwierigkeit vollständig ausgetrieben werden; man unterbricht nämlich die Operation, wenn nur noch spärlich Gas entbunden wird, indem man den Quetschhahn aufsetzt, die Flamme entfernt und den Kolben etwas abkühlen lässt. Durch Verringerung des Druckes im Inneren des Kolbens wird jetzt das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxyd frei, und durch erneutes Erhitzen kann das entbundene Gas in die Messröhre übergeführt werden. In manchen Fällen ist es nöthig, diesen Kunstgriff wiederholt anzuwenden, bis kein Stickoxyd mehr frei wird. Die Messröhre bringt man alsdann mit dem Gas in einen weiten Glascylinder, welcher mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllt ist. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen mit Natronlauge zum Theil gefüllten Porcellanschälchens. Nach etwa

20 Minuten bestimmt man die Temperatur des Wassers im Cylinder, notirt den Barometerstand und das Volum des Stickoxydgases, indem man die Röhre so einstellt, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb derselben genau das gleiche Niveau hat. Das Volum des Stickoxyds ist nach der folgenden Formel auf Normal-Volum umzurechnen.

$$V_o = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

wobei V_t das abgelesene Volum Stickoxyd, p den Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Celsiusgraden und s die Tension des Wasserdampfes bei t° , ebenfalls in Millimetern ausgedrückt, bedeutet. Das nach der aufgestellten Formel erhaltene Normalvolum V_o muss mit 0,002414 multiplicirt werden, um das Gewicht an N_2O_5 , enthalten in der abgewogenen Substanzmenge, zu finden. Diese Zahl wird durch folgende Berechnung gefunden. Das Molekulargewicht von $NO(H=2)$ beträgt 30, das spezifische Gewicht ($H=1$) somit 15. — 1 ccm H wiegt bei 0° und 760 mm 0,00008958 g; 1 ccm NO unter denselben Bedingungen $15 \times 0,00008958 = 0,001344$ g.

Nach Proportion

$$\begin{aligned} 2 NO : N_2 O_5 &= 0,001344 : x \\ 60 : 108 & \\ x &= 0,002414 \end{aligned}$$

wiegt die 1 ccm Stickoxydgas entsprechende Menge $N_2 O_5$ 0,002414 g.

Das Messen der Gase. An dieser Stelle mögen einige Angaben über das Messen der Gase Aufnahme finden. Das Volum der Gase ist abhängig von der Temperatur, dem Drucke und der in ihnen vorhandenen Feuchtigkeit. Das Volum der trockenen Gase, bei 760 mm Druck und 0° , wird als Normalvolum angenommen. Hat man ein Gas unter anderen Bedingungen gemessen, so muss es für die Berechnung auf das Normalvolum reducirt werden.

Nach dem Gesetz von BOYLE-MARIOTTE sind die Volumina der Gase dem Drucke umgekehrt proportional; bezeichnet V das Volum bei dem Druck p und abgelesener Temperatur t° (in „Quecksilbermillimetern“), so beträgt sein Volum V bei 760 mm Druck:

$$V : V = 760 : p; \text{ hieraus } V = \frac{V \cdot p}{760};$$

dieses ist also das Volum des Gases bei 760 mm Druck und der abgelesenen Temperatur t° .

Nach dem Gesetze von GAY-LUSSAC dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Der Ausdehnungscoefficient der Gase beträgt 0,003665; wenn also ein Gas bei 0° das Volum 1 hat, so ist sein Volum bei 1° $1,003665$, bei 6° $1 + 6 \times 0,003665$ und bei t° $1 + 0,003665 t$. Bezeichnet V_0 das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das Volum bei der abgelesenen Temperatur t° und demselben Barometerstand, so besteht die Relation

$$V = V_0 + V_0 \times 0,003665 t = V_0 (1 + 0,003665 t),$$

hieraus
$$V_0 = \frac{V}{1 + 0,003665 t};$$

setzt man in diese Gleichung den nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze für V gefundenen Werth $\frac{V' \cdot p}{760}$ ein, so resultirt:

$$V_0 = \frac{V' \cdot p}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

Ferner wird das Gasvolum durch die Feuchtigkeit vergrössert, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendruck entgegenwirkt. Man hat also die Spannkraft des Wasserdampfes s von dem Druck p abzuziehen und kommt dadurch zu der obigen Gleichung, nach welcher gerechnet wird.

Die Tension des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen ist aus der Tabelle S. 226 zu finden.

Die Bestimmungsmethoden der Salpetersäure nach PELOUZE, ULSCH und TROMMSDORF sind maassanalytische und in dem betreffenden Theil des Buches behandelt.

Phosphorsäure, PO_4H_3 .

Phosphorsäure wird fast ausschliesslich als Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ gewogen. Liegt freie Phosphorsäure oder ein Alkalisalz derselben vor, so kann die directe Bestimmung mit Magnesiamischung ausgeführt werden.

1. Directe Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Uebungsbeispiel: Dinatriumphosphat [$PO_4Na_2H + 12 H_2O$].

Man löst etwa 0,5 g Substanz in einigen ccm Wasser auf, fügt eine klare, frisch bereitete Magnesiamischung in geringem Ueber-

T₁ / 11

vide pag. 20/21

schusse hinzu, rührt mit dem Glasstab um, ohne die Glaswand zu berühren und lässt im bedeckten Becherglase 12 bis 24 Stunden lang kalt stehen. Den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia bringt man auf ein Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak aus, trocknet und glüht, wie dies auf S. 20 bereits angegeben ist.

Berechnung. $2 PO_4 : P_2O_7Mg_2 = x : N$.

Häufig berechnet man die Phosphorsäure noch als P_2O_5 ; dann gilt die Proportion:

$$P_2O_5 : P_2O_7Mg_2 = x : N.$$

Bemerkungen. Da die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Wasser, auch ammoniakhaltigem, nicht ganz unlöslich ist, so muss die Phosphorsäure aus nicht zu verdünnter Lösung gefällt werden; anderenfalls hat man eine solche Lösung vor der Fällung auf ein kleines Volum einzudampfen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in den Mineralsäuren und auch in Essigsäure löslich. Etwa vorhandene freie Säure muss daher mit Ammoniak neutralisirt werden.

2. Indirecte Bestimmungen.

Bei Gegenwart von Schwermetallen, Erd- und Erdalkalimetallen kann die Phosphorsäure nicht direct bestimmt werden.

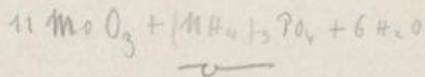
Die Metalle der I. und II. Gruppe werden aus salz- oder salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig beseitigt; in dem stark eingedampften Filtrat von den gefällten Schwefelmetallen wird dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausgefällt. — Silber wird zweckmässig mit Salzsäure und Blei mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure neben Metallen von der III., IV. und V. Gruppe wird nach einer der drei folgenden Methoden gearbeitet.

1. Molybdatmethode.

Uebungsbeispiel: Tricalciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$.

Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz in verdünnter Salpetersäure auf, fügt 200 bis 300 ccm Ammoniummolybdatlösung hinzu und digerirt 4 bis 6 Stunden lang auf dem warmen Wasserbad bei etwa 40 bis 50°. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird eine Probe der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit einer neuen Menge Ammoniummolybdat erwärmt, um zu sehen,



ob auch alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Dieser Controlversuch ist stets auszuführen! Entsteht bei der Controlprobe kein gelber Niederschlag mehr, so ist alle Phosphorsäure ausgefällt; dann filtrirt man den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium ab, wäscht mit einer verdünnten Lösung von Ammonium-Nitrat (1:500) aus und löst denselben in möglichst wenig heisser Ammoniakflüssigkeit auf, indem man einige Cubikcentimeter erwärmtes Ammoniak wiederholt auf das Filter giesst, bis der gelbe Niederschlag vollständig gelöst ist; schliesslich wird das Filter mit wenig ammoniakhaltigem Wasser gut ausgespült und in dem erhaltenen nicht zu verdünnten Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesia-mischung ausgefällt. = *Ammonium-magnesium-phosphat*.

$Mg(NH_4)PO_4$

Hat man Chrom, Eisen oder Aluminium neben der Phosphorsäure zu bestimmen, so befinden sich diese Metalle im Filtrat des phosphormolybdänsauren Ammoniums vor und werden durch Uebersättigen mit Ammoniak als Hydroxyde ausgefällt und nach den früheren Angaben bestimmt.

Hat man neben der Phosphorsäure Zink, Mangan, Nickel oder Kobalt zu bestimmen, so versetzt man das Filtrat vom phosphormolybdänsauren Ammonium mit überschüssigem Ammoniak und ziemlich viel frisch bereitetem Schwefelammonium und digerirt das Ganze in lose verschlossener Flasche längere Zeit auf dem warmen Wasserbade, bis die Flüssigkeit roth-gelb gefärbt ist. Hierbei wird die stets vorhandene überschüssige Molybdänsäure in lösliches sulfomolybdänsaures Ammonium, $MoS_4(NH_4)_2$, übergeführt, während die betreffenden Metalle in unlösliche Schwefelverbindungen übergehen; die letzteren werden abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in heisser Salzsäure oder in Königswasser gelöst, und in den so erhaltenen Lösungen die betreffenden Metalle nach den früheren Angaben bestimmt.

2. Methode. Entfernung der Phosphorsäure als Stanniphosphat. In einer Portion der Substanz fällt man nach den obigen Angaben mit Ammoniummolybdat die Phosphorsäure aus und bestimmt sie als Magnesium-Pyrophosphat. In einer zweiten Portion der ursprünglichen Substanz entfernt man mit metallischem Zinn und starker Salpetersäure die Phosphorsäure als Stanniphosphat $(PO_4)_4Sn_3$ und bestimmt im Filtrat des hierbei erhaltenen Niederschlags die an Phosphorsäure gebunden gewesenen Metalle. Zu dem

Fe_2O_3

Ta

Siehe
S. 70
 $FePO_4$

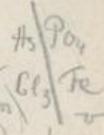
Zweck löst man das betreffende Phosphat in conc. Salpetersäure auf, fügt ziemlich viel, möglichst reines metallisches Zinn hinzu und digerirt unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat. Die klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser gut aus. In dem erhaltenen Filtrat bestimmt man das ursprünglich an Phosphorsäure gebunden gewesene Metall. — Diese und die folgende Methode werden besonders dann angewandt, wenn Calcium, Magnesium, Strontium oder Baryum neben Phosphorsäure zu bestimmen sind.

3. Methode. Entfernung der Phosphorsäure als Ferriphosphat. Man löst die Substanz in wenig kalter verdünnter Salpetersäure auf, fügt ziemlich viel Natriumacetatlösung hinzu, dann Eisenchlorid im Ueberschuss und kocht so lange, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und zur Bestimmung der Phosphorsäure in wenig heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, was durch wiederholtes Aufgiessen der Säure auf das Filter geschehen kann, welches zuletzt mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen wird. In der erhaltenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdätmethode.

In der vom basischen Ferriphosphat abfiltrirten Flüssigkeit wird das an Phosphorsäure gebunden gewesene Erdalkalimetall bestimmt. Baryum wird direct mit Schwefelsäure ausgefällt; Strontium und Calcium werden nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Alkohol und Schwefelsäure als Sulfate niedergeschlagen. Zur Bestimmung des Magnesiums wird das erhaltene Filtrat auf etwa 30 ccm eingedampft, dann mit Salmiak, überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat versetzt. — Calcium kann auch als Oxalat gefällt werden.

3. Die Bestimmung der Alkalimetalle neben Phosphorsäure.

In einer Portion bestimmt man die Phosphorsäure durch directe Fällung mit Magnesiämischung. — In einer zweiten Portion entfernt man die Phosphorsäure mit Zinn und starker Salpetersäure und bestimmt im Filtrat des erhaltenen Niederschlags das Alkalimetall als Sulfat, indem man eindampft, den Rückstand mit einigen



bildet ff:
bas. Ferriacetat
+ bas. Ferriphosphat
Siedet in H_2PO_4
mit HCl
gebunden.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst
Fe fällt als FePO_4
Niederschlag mit
essigsäure H_3PO_4
in Lösung gef.
Siedet auf ein
kl. Volumen mit
Alkohol - fällt als
Magn. pyrophosphat
als CO_3
 SO_4 H_2
v

FeCl₂

Ta

Siehe
S. 70

FePO₄

Tropfen Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale abraucht und bis zur Gewichtsconstanz glüht.

Die Phosphorsäure kann auch mit überschüssigem Bleiessig vollständig ausgefällt werden; im Filtrat vom Bleiphosphat entfernt man das in Lösung befindliche Blei mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, dampft das Filtrat ein und bestimmt das Alkalimetall als Chlorid oder Sulfat.

Arsenige Säure und Arsensäure.

Arsenige Säure wird, falls die Bestimmung überhaupt zulässig ist, als Arsentrisulfid As_2S_3 gewogen. — Arsensäure wird als Magnesium-Ammoniumarseniat gefällt und als Magnesiumpyroarseniat $As_2O_7Mg_2$ gewogen. Vgl. S. 37.

Vierte Gruppe.

Kohlensäure, Kieselsäure.

Kohlensäure, CO_2 , 44.

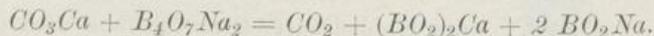
Die Kohlensäure in ihren Salzen kann durch den Gewichtsverlust, der beim Glühen für sich oder mit Boraxglas, sowie bei der Zersetzung mit Säuren entsteht, bestimmt werden. Man kann aber auch die Gewichtszunahme von Absorptionsapparaten, in welche man die bei der Zersetzung der Carbonate frei werdende Kohlensäure einleitet, bestimmen.

1. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen der Carbonate für sich.

Mit Ausnahme der Alkalicarbonate und des Baryumcarbonates werden die kohlen-sauren Salze beim Erhitzen mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar die neutralen Salze in Kohlendioxyd und Metalloxyd, die basischen Salze in diese Stoffe und Wasser. Enthält das betreffende Carbonat ausser Kohlensäure keine anderen beim Glühen flüchtige Stoffe, so erhitzt man eine abgewogene Menge desselben im gewogenen Platintiegel, event. über dem Gebläse so lange, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Der Gewichtsverlust, der nach dem Glühen eingetreten ist, ergiebt direct die Menge der Kohlensäure CO_2 .

2. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen mit Boraxglas.

Geschmolzenes Boraxglas zersetzt alle kohlensauren Salze unter Freiwerden von Kohlensäure und Bildung von metaborsaurigen Salzen:



Diese Bestimmung kann nur dann ausgeführt werden, wenn ausser Carbonaten keine anderen Stoffe zugegen sind, welche durch Boraxglas in der Glühhitze verändert werden; also bei Abwesenheit von salpetersauren, schwefelsauren, schwefligsauren Salzen etc.

Man bringt in einen Platintiegel ziemlich viel Borax, erhitzt Anfangs gelinde, später stärker über der einfachen Bunsenflamme, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen und der Borax zu einer klaren durchsichtigen Masse zusammengeschmolzen ist; nach dem Erkalten wägt man den Tiegel; hierauf erhitzt man wiederum etwa 10 Minuten lang und wägt wieder den erkalteten Tiegel. Falls die beiden Wägungen nicht übereinstimmen, ist noch ein drittes bzw. viertes Mal zu glühen, d. h. so lange bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Ein Glühen über dem Gebläse ist nicht zulässig, weil sich sonst Bortrioxyd B_2O_3 verflüchtigen würde. Ist Gewichtsconstanz erreicht, so bringt man das Boraxglas nochmals zum Schmelzen, fügt 0,5 bis 1 g der Substanz dazu und erhitzt wiederum bis zum constanten Gewicht. Der erhaltene Gewichtsverlust ergibt auch hierbei die Menge der Kohlensäure CO_2 .

3. Die Bestimmung der Kohlensäure im Apparat von Will-Fresenius.

Das kohlensaure Salz wird in einem besonderen Apparat mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure zersetzt und zwar so, dass die hierbei frei werdende Kohlensäure vor dem Entweichen aus dem Apparat getrocknet wird. Der Gewichtsverlust des Apparates nach der Zersetzung des kohlensauren Salzes zeigt die Menge der frei gewordenen Kohlensäure an. Bei Carbonaten, welche lösliche Sulfate geben, verwendet man als Zersetzungssäure verdünnte, etwa 15procentige Schwefelsäure, bei Baryum, Calcium, Strontiumcarbonat aber verdünnte Salpetersäure von derselben Stärke. — Von den vielen zu diesem Zweck construirten Apparaten hat sich besonders der nebenan abgebildete als brauchbar erwiesen.

In das Gefäß *a* bringt man die betreffende Substanz (etwa 1 g), die mit wenig Wasser angeschüttelt wird; *b* enthält die Zersetzungssäure (verdünnte $SO_4 H_2$ oder $NO_3 H$) und *c*

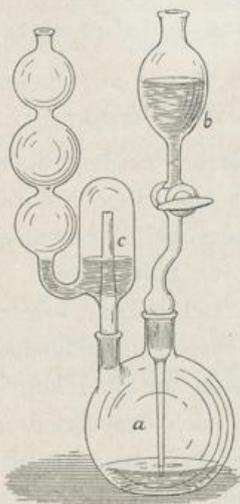


Fig. 5.

bis zu der angedeuteten Stelle reine conc. Schwefelsäure zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure. Die Substanz wird für sich gewogen, ferner der ganze für den Versuch fertig gestellte Apparat, also Apparat + Substanz + Wasser + Zersetzungssäure. Man lässt die Säure aus *b* tropfenweise in das Gefäß *a* einfließen, so dass eine nur langsame Gasentwicklung erfolgt; ist die Zersetzung beendet und alle Säure im Gefäß *a*, so schliesst man den Hahnen und erwärmt den Apparat auf einer Asbestplatte auf etwa 40 bis 60°; dann befestigt man am oberen Theil von *c* einen Gummischlauch, öffnet den Hahnen und saugt längere Zeit einen mässigen Luft-

strom durch den Apparat, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben. Nach vollständigem Erkalten wird der Apparat zurückgewogen. Es empfiehlt sich, den Apparat ein zweites Mal zu erwärmen, nochmals Luft durchzusaugen und abermals zu wägen, d. h. bis zur Gewichtskonstanz. — Diese Methode giebt nur bei sorgfältigem Arbeiten ein befriedigendes Resultat.

4. Die Bestimmung der Kohlensäure nach der Absorptionsmethode.

Nach diesem Verfahren wird das kohlensaure Salz mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zerlegt und die entweichende getrocknete Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Bei Carbonaten, deren entsprechende Sulfate in Wasser löslich sind, nimmt man zur Zerlegung verdünnte Schwefelsäure, so bei Magnesit, Zinkspath, Mangan-, Eisenspath; auch bei der Bestimmung der Kohlensäure vom Dolomit und Kalkspath kann man verdünnte Schwefelsäure anwenden. Witherit und Strontianit zerlegt man mit verdünnter Salzsäure. Man benützt für diesen Versuch den nebenan abgebildeten Apparat. *a* ist ein zur Zersetzung des Carbonates dienender Glaskolben von etwa 300 cem Inhalt; die Kugelhöhre *b*, welche zur Condensation von übergehendem Wasser-

dampf dient, ist an ihrem unteren Ende schräg abgeschnitten; die U-röhren *c*, *d* und *e* sind etwa 17 cm lang und dienen zur Befreiung der Kohlensäure von Wasserdampf und Salzsäure; *c* ist nur

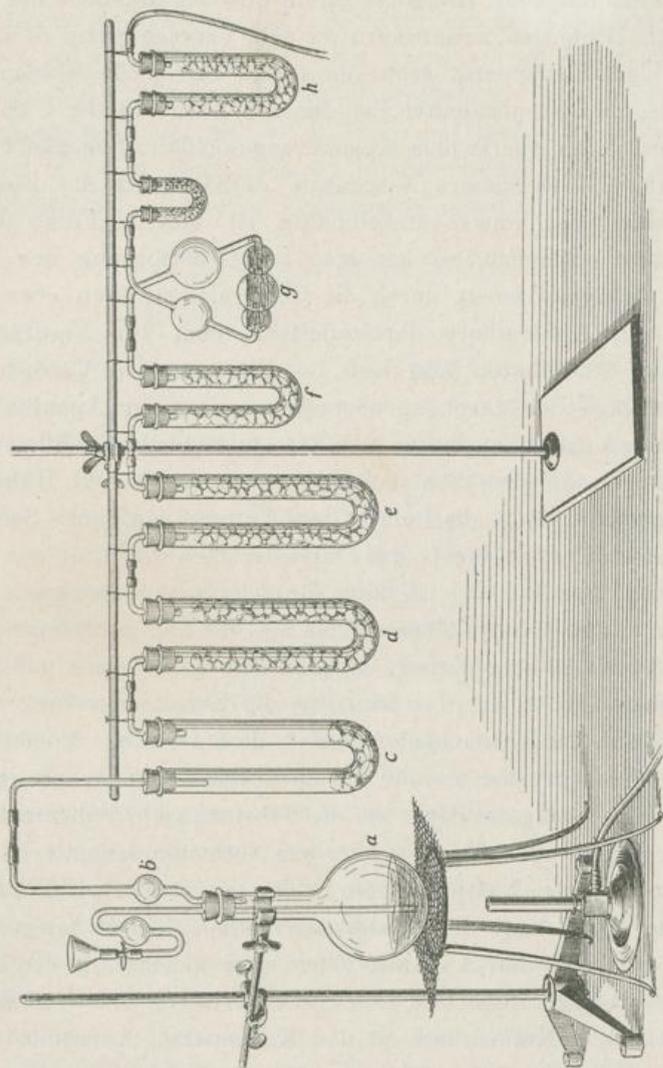


Fig. 6.

mit wenig, *d* aber vollständig mit Chlorcalciumstückchen angefüllt, *e* ist mit Bimsteinstückchen besetzt, welche man vorher mit einer gesättigten Kupfervitriollösung gekocht und hierauf im Luftbad bei 250 bis 300° getrocknet hat; dieselben dienen zur Absorption übergegangenener Salzsäure; diese Röhre fällt natürlich weg, wenn man

verdünnte Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet. Die kleinere Röhre *f* enthält wieder Chlorcalcium. Zur Aufnahme der Kohlensäure dient der Kaliapparat *g* mit dem Kaliröhrchen; derselbe ist in seinem unteren Theil mit conc. Kalilauge gefüllt und das Röhrchen mit Kalistückchen. Beide sind zusammen vor dem Versuch genau zu wägen. Um von dem Kaliapparat etwa von aussen zutretende Kohlensäure und Wasserdämpfe abzuhalten, ist derselbe noch mit der U-röhre *h* verbunden, deren innerer dem Apparat zugewendeter Schenkel Chlorcalciumstücke, der äussere Natronkalk enthält. Da das käufliche Chlorcalcium fast immer ätzkalkhaltig ist und in Folge dessen Kohlensäure aufnimmt, so hat man zur Ueberführung des Aetzkalks in Calciumcarbonat durch die Chlorcalciumröhren etwa eine Stunde lang Kohlensäure durchzuleiten, dann zur Verdrängung dieser etwa 10 Minuten lang Luft. — Ehe man den Versuch ausführt, hat man sich davon zu überzeugen, dass der Apparat auch vollkommen dicht ist, indem man den Quetschhahn *i* schliesst und durch Saugen an dem Schlauchende *k*, am besten mit Hülfe der Wasserstrahlpumpen die Luft in dem Apparat verdünnt. Schliesst der Apparat dicht, so dauert das Durchstreichen von Luft nur ganz kurze Zeit. Der Apparat ist dann für den Versuch geeignet.

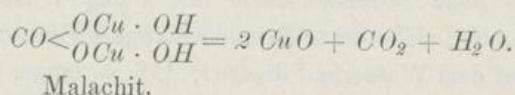
Man bringt in den Kolben *a* 1 bis 2 g der fein zerriebenen Substanz und etwa 50 ccm Wasser, schliesst den Quetschhahn und giesst in den oberen Theil der Trichterröhre die Zersetzungssäure. Man öffnet alsdann den Quetschhahn so weit, dass die Säure tropfenweise in den Kolben einfliesst und die Gasentwicklung eine nur mässige ist. Ist keine Einwirkung der Säure auf die Substanz mehr wahrzunehmen, so nimmt man die obere Trichterröhre weg, verbindet den unteren Theil derselben mit einer Natronkalkröhre oder einem sog. „Kalithurm“¹ und saugt nun mit der Wasserstrahlpumpe einen langsamen Strom Luft durch den Apparat, indem man gleichzeitig den Inhalt vom Entwicklungskolben fast zum Sieden erhitzt. Nach 10 bis 15 Minuten ist alle Kohlensäure in den Kaliapparat übergeführt, der nach dem Erkalten zurückgewogen wird. Die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge der absorbierten Kohlensäure aus. Diese Methode giebt bei exactem Arbeiten recht befriedigende Resultate.

¹ Ein cylinderförmiges Gefäss, das zur Absorption der Kohlensäure der Luft mit Aetzkalkstückchen gefüllt ist.

5. Die Bestimmung von Kohlensäure und Wasser in basischen Carbonaten.

Beispiele: Malachit, Kupferlasur, Bleiweiss.

Hat man in basischen Carbonaten nur die Kohlensäure zu bestimmen, so kann dies mit Hilfe des Apparates von WILL-FRESENIUS oder durch die Absorptionsmethode geschehen. Interessant auch der Wassergehalt, so hat man zu glühen und das hierbei frei werdende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre, die entstandene Kohlensäure im gewogenen Kaliapparat aufzufangen:



Eine etwa 0,5 m lange zur Bajonettspitze ausgezogene Kali-
glasröhre wird gut ausgetrocknet, indem man durch Schwefel-
säure und Chlorcalcium getrocknete Luft durchsaugt bzw. durch-
presst und gleichzeitig die Röhre im Verbrennungsofen erhitzt; dann
schmilzt man rasch die Spitze vom Bajonett zu, verschliesst die
Röhre mit einem Stopfen, der ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr
trägt und lässt vollständig erkalten. Man wägt unterdessen 1 bis 2 g
der fein zerriebenen Substanz in ein vorher ausgeglühtes und erkal-
tetes Porcellanschiffchen ab und schiebt dieses in die ausgetrocknete
Kaliglasröhre. Die letztere verbindet man dicht mit einer Chlor-
calciumröhre und diese mit einem Kaliapparat. Beide Apparate sind
vor dem Versuch, natürlich jeder für sich, genau zu wägen. Hierauf
erhitzt man die Glasröhre sowohl vor als hinter dem Schiffchen und
schreitet mit dem Erhitzen langsam bis zu der Stelle vor, wo sich
die Substanz befindet. Hier hat man vorsichtig und nicht zu stark
zu glühen, damit nicht plötzlich eine zu stürmische Entwicklung von
Kohlensäure eintritt und diese nicht etwa unabsorbirt den Apparat
verlässt. Kommen keine Gasblasen mehr und beginnt die Lauge
im Kaliapparat zurückzusteigen, so ist das Carbonat vollständig zer-
setzt. Man hört jetzt mit dem Erhitzen auf, bricht die Spitze der
Bajonetttröhre mit Hilfe einer Zange ab und saugt einige Minuten
kohlenensäure- und wasserfreie Luft durch, indem man dieselbe vorher
durch einen „Kalithurm“ gehen lässt, der Kali- und Chlorcalcium-
stücke enthält. Nach dem Erkalten werden das Chlorcalciumrohr und
der Kaliapparat zurückgewogen. Die Gewichtszunahme des ersteren

drückt die Menge des Wassers, die des letzteren die Menge der absorbierten Kohlensäure aus.

Kieselsäure, $Si(OH)_4$, bezw. $SiO(OH)_2$.

Kieselsäure wird als Kieselsäureanhydrid SiO_2 gewogen.

1. Bestimmung der Kieselsäure in durch Salzsäure zersetzbaren Silikaten.

Uebungsbeispiele: Wasserglas, Nathrolit, Meerschaum.

Die sehr fein gepulverte, event. gebeutelte Substanz wird in einer Platin- oder Porcellanschale mit wenig Wasser angerührt, dann mit ziemlich viel starker Salzsäure längere Zeit unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbad digerirt, d. h. so lange, bis das Silikat vollständig zersetzt ist; hierbei scheidet sich die Kieselsäure gallertig aus; man kann sich dann durch Umrühren mit einem Glasstabe leicht davon überzeugen, ob noch unzersetztes hartes, sandiges Mineral vorhanden ist oder nicht. Ist die Zersetzung beendet, so dampft man zur Trockne ein, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen und erhitzt den Rückstand im Luftbad auf etwa 120° , bis er staubig trocken erscheint; dann durchfeuchtet man den Rückstand zur Lösung gebildeter basischer Salze gleichmässig mit conc. Salzsäure, erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in der bedeckten Schale auf dem Wasserbade, versetzt hierauf mit ziemlich viel kochend heissem Wasser, rührt gut durch, lässt absitzen und giesst die klare, über dem Kieselsäureniederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter. Da die Kieselsäure leicht die Poren des Filters verstopft, so wird sie in der Schale durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und erst dann auf's Filter gespült. Die getrocknete Kieselsäure wird im Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse geglüht. Rückstand: SiO_2 .

Berechnung. Gesucht SiO_3 . $SiO_3 : SiO_2 = x : N$.
Gesucht SiO_4 . $SiO_4 : SiO_2 = x : N$.

2. Die Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten.

Uebungsbeispiele: Feldspath, Granat, Hornblende, Augit.

a) Die Aufschliessung durch Kaliumnatriumcarbonat.

Die höchst fein gepulverte Substanz wird in einem Platintiegel mit der 4—5fachen Menge Kaliumnatriumcarbonat mit Hilfe eines

dickeren Platindrahtes möglichst gut gemischt und diese Mischung zunächst über der Bunsenflamme schwach, später über dem Gebläse stark geglüht. Man hat so lange — häufig 15—20—30 Minuten lang — im bedeckten Tiegel zu glühen, bis die Masse zusammengeschmolzen ist, ruhig fließt und aus derselben keine Gasblasen mehr aufsteigen. Den erkalteten Tiegel kocht man in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser aus, so dass sich sein Inhalt vollständig löst, nimmt den Tiegel heraus, spült ihn gut ab und übersättigt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Das Ganze wird zur staubigen Trockne eingedampft und die Kieselsäure nach den obigen Angaben ausgeschieden und bestimmt.

b) Die Aufschliessung mit Schwefelsäure.

Diese Methode wendet man besonders dann an, wenn neben der Kieselsäure Eisenoxydul zu bestimmen ist und zwar in einem Silikat, das durch verdünnte Salzsäure nicht zerlegt wird.

Die Substanz (1 bis 2 g) wird mit 4 bis 6 ccm einer Mischung aus 3 Theilen reiner conc. Schwefelsäure und 1 Theil Wasser in einer etwa 0,5 m langen Röhre aus Kaliglas 2 bis 3 Stunden lang auf 200 bis 250° erhitzt; die Röhre soll nicht mehr als zu $\frac{1}{3}$ mit Flüssigkeit gefüllt sein. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig über dem Gebläse, spült den Inhalt in eine Schale und verdampft die überschüssige Schwefelsäure auf der Asbestplatte. Den Rückstand versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab. — Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in einem Silikat verfährt man in der gleichen Weise, nur verdrängt man vor dem Zuschmelzen die Luft in der Kaliglasröhre durch Einleiten von Kohlensäure; nach dem Erhitzen verdünnt man den Röhreninhalt mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser und titrirt das Eisenoxydulsalz mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung. Vgl. die Angaben auf S. 141.

IV.

Die wichtigeren Trennungen.

A. Metalle.

Erste und zweite Gruppe.

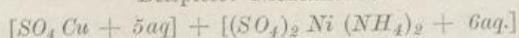
Kupfer und Silber.

Beispiel: Silbermünze.

Man löst $\frac{1}{2}$ silbernes Zwanzigpfennigstück, das sorgfältig gereinigt worden ist, in einem geräumigen Becherglas in einigen Cubikcentimetern einer Salpetersäure, die aus 2 Theilen conc. Säure und 1 Theil Wasser hergestellt ist, auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auf. Hierbei scheiden sich häufig einige schwarze Flöckchen aus, die aus Kohle bestehen und die man abfiltrirt. Aus der erhaltenen Lösung fällt man in der Siedehitze das Silber mit Salzsäure im geringen Ueberschuss aus und im Filtrat vom Silberchlorid das Kupfer mit Natronlauge. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit vor dem Ausfällen des Kupfers auf ein kleineres Volum einzuengen.

Kupfer und Nickel¹.

Beispiele: Nickelmünze.



Ein halbes gut gereinigtes Fünfpennigstück wird im Becherglas in wenig Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand nochmals mit wenig Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen, der hierbei bleibende Rückstand in heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und das Kupfer in dieser Lösung als Rhodanür $CNSCu$ oder als Sulfür Cu_2S bestimmt. Filtrat und Waschwasser vom kupferhaltigen Niederschlag werden auf ein kleineres Volum eingeengt; hieraus wird dann Nickel in der Siedehitze mit Natronlauge als Oxydulhydrat $Ni(OH)_2$ ausgefällt.

¹ Diese Trennung, welche erst unter der vierten Gruppe behandelt werden sollte, folgt aus Zweckmässigkeitsgründen schon an dieser Stelle.

Die Mischung vom Beispiel 2 wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, in dieser Lösung das Kupfer als Rhodanür oder Sulfid ausgefällt und im Filtrat vom kupferhaltigen Niederschlag das Nickel bestimmt.

Zinn und Blei.

Beispiel: Schnellloth.

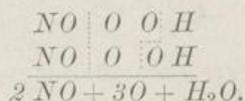
Zinn und Kupfer.

Beispiel: Bronze.

Man erhitzt etwa 1 g der betr. möglichst zerkleinerten Legirung in einem Erlenmeyerkolben mit einer Salpetersäure, die durch Mischen von 2 Theilen conc. Säure (etwa 60% NO_3H) und 1 Theil Wasser hergestellt ist, so lange, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind; hierauf dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, lässt absetzen und filtrirt die ausgeschiedene Metazinnsäure SnO_3H_2 ab; diese wird mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser keinen gefärbten Niederschlag mehr giebt, dann getrocknet und nach den früheren Angaben durch Glühen in Zinnoxid übergeführt. — Zur Bestimmung des Bleis wird die von der Zinnsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, dann wird der Rückstand mit Alkohol übergossen und das Bleisulfat nach einigem Stehen abfiltrirt.

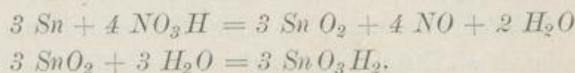
Kupfer wird im Filtrat von der Metazinnsäure, ev. nach vorausgegangener Concentration, mit Natronlauge in der Siedehitze ausgefällt, wenn Kupfer und Zinn zu trennen sind.

Bemerkungen. Wirkt Salpetersäure oxydirend, so werden aus 2 Molekülen stets 3 Atome Sauerstoff auf die oxydable Substanz übertragen:



Diese Gleichung drückt das constante Oxydationsverhalten der Salpetersäure aus.

3 Atome Zinn werden somit von $2 NO_3H$ zu SnO_2 oxydirt, welches mit vorhandenem Wasser die Metazinnsäure SnO_3H_2 giebt:



Das erhaltene Zinnoxid enthält fast immer Spuren von Blei- bzw. Kupfer beigemischt. Um diese zu bestimmen, wird das gewogene Zinnoxid in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel mit etwa der 5fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel über der einfachen Bunsenflamme zusammenschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt. Zinn geht hierbei als sulfozinnsaures Natrium SnS_3Na_2 in Lösung, während Bleisulfid zurückbleibt, das für sich gewogen wird.

Quecksilber und Kupfer.

Beispiel: $\text{HgO} + \text{CuO}$.

1. Methode. Man versetzt die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure mit reinem Cyankalium bis zur Wiederlösung des erst entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas Cyankalium zu und fällt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium aus; Kupfer bleibt hierbei als Kaliumcuprocyanid $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ in Lösung. Das Quecksilbersulfid wird nach den früheren Angaben auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. — Zur Bestimmung des Kupfers dampft man das Filtrat vom HgS zur Zersetzung der Cyanverbindung mit wenig Salpetersäure + reiner Schwefelsäure ein und fällt dann das Kupfer in der Siedehitze mit Kalilauge aus.

2. Methode. Aus der Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure fällt man das Quecksilber in der Kälte mit phosphoriger Säure als Chlorür aus und bestimmt im Filtrat vom HgCl das Kupfer als Oxyd.

Quecksilber und Blei.

Beispiel: $\text{HgO} + \text{PbO}$.

Man versetzt die verdünnte Lösung der Substanz in Salpetersäure mit Natriumcarbonat im ganz geringen Ueberschuss, fügt Cyankaliumlösung hinzu, digerirt einige Zeit auf dem Wasserbad, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser nach. Auf dem Filter findet sich basisches kohlen-saures Blei, im Filtrat Quecksilbercyanid vor. Aus dem letzteren fällt man das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als HgS aus und bringt dieses zur Wägung; da der „Bleiniederschlag“ stets alkalihaltig ist, so wird

er in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der erhaltenen Lösung mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure das Blei ausgefällt.

Quecksilber und Wismuth.

Beispiel: $HgCl_2 + BiOCl$.

Die verdünnte Lösung der Substanz in Salzsäure sättigt man unter zeitweiligem Umschütteln gut mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Niederschlag sorgfältig und vollständig mit SH_2 -haltigem Wasser aus; derselbe wird möglichst vollständig vom Filter genommen und mit einer mässig verdünnten Salpetersäure erwärmt. In dem erhaltenen Filtrat wird das Wismuth mit Ammoniumcarbonat gefällt und als Oxyd gewogen. — Der erhaltene schwarze Filterrückstand ($HgS + S$) wird in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und das Quecksilber mit phosphoriger Säure als Chlorür ausgefällt und gewogen.

Ueber die Trennung von Blei und Wismuth, sowie Blei und Cadmium vgl. die Analyse der Wood'schen Legirung.

Zinn, Blei und Wismuth (ROSE's Metall). — Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium (WOOD'sche Legirung).

1,5 bis 2 g der zerkleinerten Legirung werden nach den obigen Angaben mit einer mässig verdünnten Salpetersäure erhitzt und die ausgeschiedene Metazinnsäure so lange mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Färbung mehr giebt. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, dann wird Wasser zugefügt und unter Umrühren wieder verdampft. Dies wird so oft wiederholt, bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht, welcher alsdann mit einer Lösung von Ammoniumnitrat (1 : 500) angerührt wird. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag von basischem Wismuthnitrat wird abfiltrirt, mit einer Ammoniumnitratlösung von obiger Concentration gut ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen in Wismuthoxyd übergeführt. In der vom wismuthhaltigen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Blei, indem man dieselbe auf ein kleines Volum eindampft, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschusse und eine der Flüssigkeit

gleiche Menge Alkohol zufügt. Nach einigem Stehen filtrirt man das Bleisulfat ab, welches mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol ausgewaschen wird. In dem hierbei erhaltenen Filtrat fällt man das Cadmium mit Kaliumcarbonat in der Siedehitze aus und wägt es als Oxyd, oder man neutralisirt das Filtrat bis zur schwachsauren Reaction, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Cadmium als Sulfid.

Antimon und Blei.

Beispiel: Letternmetall.

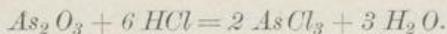
Man erhitzt die möglichst zerkleinerten Lettern — etwa 1 g — so lange mit einer Salpetersäure von oben angegebener Concentration, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind und sich ein weisser pulveriger Niederschlag ausgeschieden hat. Hierauf verdampft man vollständig zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit heissem salpetersäurehaltigem Wasser aus und filtrirt die ausgeschiedene Antimonsäure ab; dieselbe wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Antimontetroxyd Sb_2O_4 übergeführt, welches gewogen wird. — Das Filtrat von der Antimonsäure wird zur Trockne eingedampft, so dass alle Salpetersäure verdampft, dann mit Schwefelsäure und Alkohol das Blei als Sulfat ausgefällt und als solches gewogen.

Arsen und Antimon.

Trennung nach EMIL FISCHER.

Beispiele: $As_2O_3 +$ Brechweinstein,
 $As_2O_3 + Sb_2O_3$.

Diese Trennung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride von Arsen und Antimon bei der Destillation in einem trocknen Strom von Chlorwasserstoff. Arsenrichlorid $AsCl_3$ destillirt hierbei über, während Antimonrichlorid $SbCl_3$ zurückbleibt. Liegt Arsensäure oder ein Salz derselben vor, so muss man zur Lösung der ursprünglichen Substanz in starker Salzsäure 20 bis 30 g Eisenvitriol oder Ferroammoniumsulfat zufügen; hierdurch wird die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt; nur die letztere giebt nämlich mit Chlorwasserstoff Arsenrichlorid:



Weniger Säure

*CHOK
COOH
COOH
CHOSb=O*

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂

Der Apparat für diese Destillation ist aus der nebenstehenden Zeichnung leicht zu verstehen. *A* ist ein etwa 3 Liter fassender Glaskolben, der mit $\frac{1}{2}$ kg Kochsalz beschickt wird und zu dem man bei Beginn des Versuchs 150 bis 200 ccm reine arsenfreie Schwefelsäure durch die Trichterröhre zufließen lässt. Es empfiehlt sich, die Schwefelsäure abzumessen und dieselbe vor dem Erhitzen

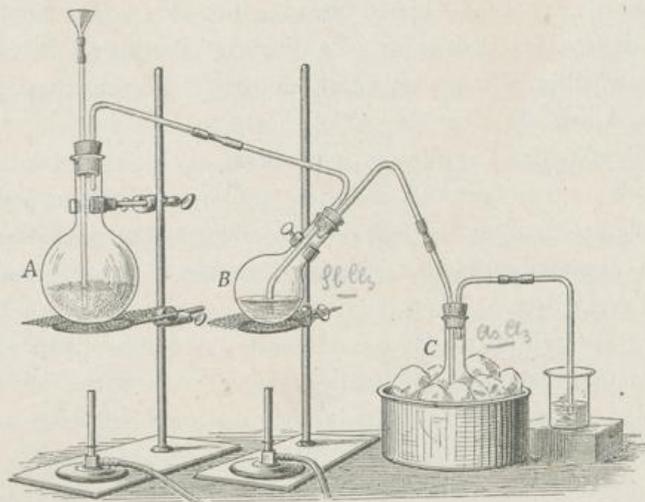


Fig. 7.

Apparat für die Trennung von Arsen und Antimon nach E. FISCHER.

allmählich zum Kochsalz zuzugießen. Ist nämlich die Destillation bereits im Gange und will man dann zu der heissen Flüssigkeit noch Schwefelsäure zusetzen, so kann es leicht vorkommen, dass der Glaskolben springt. Glaskolben *B*, von ungefähr 500 bis 600 ccm Inhalt, dient zur Aufnahme der Substanz, die in Salzsäure gelöst wird. Die Vorlage *C* von etwa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt wird mit etwa 200 ccm Wasser beschickt und während der ganzen Destillation mit Eis gut gekühlt. Man stellt *C* in ein geräumiges Wasserbad und füllt dieses mit zerkleinertem Eis auf.

Ausführung. Man bringt 0,4 bis 0,6 g Substanz in den Kolben *B*, fügt 100 ccm conc. Salzsäure hinzu und leitet 15 bis 20 Minuten lang trocknen Chlorwasserstoff durch den Apparat, indem man Kolben *A*, welcher mit Kochsalz und arsenfreier Schwefelsäure beschickt ist, auf einer Asbestplatte mit kleiner Flamme erwärmt. Hierdurch wird die Salzsäure in *B* wie auch das Wasser

der Vorlage mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hierauf erhitzt man auch den Kolben *B*, Anfangs gelinde, später stärker und destillirt mindestens die Hälfte seines Inhaltes im lebhaften Chlorwasserstoffstrom ab. Zweckmässig bringt man vor dem Versuch am Kolben *B* einen Papierstreifen als Marke an, bis zu welcher Stelle man abzudestilliren hat. Arbeitet man in dieser Weise, so ist die Destillation meist in 30 bis 40 Minuten beendet, und man ist dann sicher, dass alles Arsen in die Vorlage übergegangen ist. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Arsen als Trisulfid As_2S_3 bestimmt.

Will man die Destillation unterbrechen, so müssen zunächst die Stopfen von *C* und *B* gelüftet werden; erst dann kann man die Gasflammen unter den Glaskolben wegnehmen; auf diese Weise wird ein Zurückfliessen der Flüssigkeiten von *C* nach *B* und von *B* nach *A* verhindert.

Zur Bestimmung des Antimonos verdampft man von dem Destillationsrückstand (von *B*) die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbad grösstentheils, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff aus und bringt es als Sb_2S_3 zur Wägung.

Man kann das Arsen im Destillat auch durch Titration bestimmen; zu dem Zweck verdünnt man das Destillat auf ein bestimmtes Volum, schüttelt gut durch und misst eine aliquote Menge davon genau ab. Hierin titirt man das Arsen mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat. Vgl. S. 156.

Diese Methode zur Trennung von Arsen und Antimon giebt recht befriedigende Resultate. Dieselbe kann auch angewandt werden, wenn man **Arsen** von **Zinn**, **Kupfer** oder den anderen Metallen der ersten Gruppe zu trennen hat.

Antimon und Zinn.

Beispiel: Britanniametall.

Man erhitzt etwa 1 g der zerkleinerten Legirung mit einigen Cubikcentimetern Salpetersäure von oben angegebener Concentration in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad so lange, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind, verjagt die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser vollständig und bringt den Rückstand, der aus Metazinnsäure und Metantimonsäure besteht, mit Hilfe von wenig Wasser vollständig in einen blanken Silber-

tiegel. Nachdem das Ganze, am besten auf dem Wasserbad, zur Trockne gebracht ist, schmilzt man den Rückstand mit der 4—5-fachen Menge reinem, aus Metall dargestelltem Aetznatron über der einfachen Bunsenflamme zusammen, spült nach dem Erkalten den Inhalt des Tiegels mit ziemlich viel heissem Wasser in ein Becherglas, setzt ein Drittel Volum Alkohol hinzu, rührt gut durch, lässt absitzen und filtrirt ab. Zinn findet sich als zinn-saures Natrium im Filtrat vor, Antimon als pyroantimonsaures Natrium auf dem Filter. Der Niederschlag wird mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des mit Salzsäure angesäuerten Waschwassers mit Schwefelwasserstoff keine Zinnreaction mehr giebt.

Zur Bestimmung des Antimons bringt man den Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen von heisser, weinsäurehaltiger Salzsäure auf das Filter in Lösung und fällt aus dem erhaltenen Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Antimon als Pentasulfid Sb_2S_5 aus. Dieses wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, dann mit Alkohol, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol ausgewaschen, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und als Sb_2S_5 berechnet. Zur Controlle wird eine aliquote Menge des Niederschlags in einem Porcellanschiffchen im Kohlensäurestrom geglüht, bis ein constantes Gewicht erreicht ist und als Sb_2S_3 berechnet.

Um das Zinn zu bestimmen, wird das erhaltene Filtrat, welches das zinn-saure Natrium enthält, zur Entfernung des Alkohols einige Zeit gekocht, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einigem Stehen wird abfiltrirt und der Niederschlag zuerst mit Kochsalzlösung, dann mit einer Lösung von Ammoniumacetat, am besten durch Decantation, so lange ausgewaschen, bis man im Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr bekommt. Zinnsulfid geht nämlich beim Auswaschen mit reinem Wasser sehr leicht durch's Filter; man muss daher die angegebenen Salzlösungen benützen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses für sich im Porcellantiegel verbrannt, die Asche mit wenig Salpetersäure abgeraucht, dann der Niederschlag in den Tiegel gebracht und dieser Anfangs ganz schwach, später stark bis zum constanten Gewicht geglüht. Rückstand: SnO_2 .

Allgemeine Methoden, um die Metalle der ersten Gruppe von denen der zweiten Gruppe zu trennen.

1. Methode. Fällung aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Behandeln des Niederschlags mit gelbem Schwefelammonium.

Dieses Trennungsverfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelverbindungen der betreffenden Metalle gegen warmes, gelbes Schwefelammonium; Schwefelarsen, -antimon und -zinn werden hierbei zu Sulfosalzen gelöst, während die Sulfide der Metalle von der ersten Gruppe zurück bleiben.

Man sättigt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der ursprünglichen Substanz mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus. Den Niederschlag spritzt man möglichst vollständig mit nicht zu viel Wasser in ein Becherglas, fügt 5 bis 10 ccm gelbes Schwefelammonium hinzu und digerirt einige Minuten unter Umrühren auf dem Wasserbade; dann giesst man durch das Filter, auf dem sich noch geringe Mengen des erst erhaltenen Niederschlags befinden, erwärmt das Filtrat und giesst es nochmals auf; dies wiederholt man einige Male; schliesslich wird der Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Wasser beim Ansäuern mit Salzsäure nur noch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel giebt. Aus dem erhaltenen Filtrat fällt man mit verdünnter Salzsäure das betreffende Schwefelmetall aus und behandelt es nach den früheren Angaben weiter. Ist Zinnsulfür zugegen, so muss dem Schwefelammonium etwas Schwefel zugemischt werden und der Schwefelwasserstoffniederschlag längere Zeit mit demselben digerirt werden. — Bei Vorhandensein von Kupfer kann man diese Methode nicht anwenden, weil dessen Sulfid CuS in gelbem Schwefelammonium in erheblicher Menge löslich ist. Man nimmt in diesem Fall Schwefelnatrium oder arbeitet nach der unter 3. angegebenen allgemeinen Methode.

2. Methode. Directe Behandlung der Substanz mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium.

Beispiel: $As_2O_3 + HgCl_2$

Man versetzt die fein gepulverte Substanz oder deren Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit Ammoniak und ziemlich viel gelbem

Schwefelammonium (20 bis 30 ccm auf etwa 1 g Substanz) und lässt lose verschlossen unter häufigem Umschütteln 1 bis 2 Stunden auf dem warmen, nicht kochenden Wasserbade stehen. Dann lässt man absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit einer neuen Menge gelbem Schwefelammonium auf und digerirt wiederum kurze Zeit auf dem Wasserbade. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter und arbeitet sonst nach den unter 1. gemachten Angaben. — Dem Arsenpentasulfid, welches aus der Schwefelammoniumlösung durch Säure gefällt wird, ist viel Schwefel beigemischt, der sich mit Alkohol-Schwefelkohlenstoff kaum vollständig entfernen lässt. Man oxydirt daher den Niederschlag mit conc. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und bestimmt die entstandene Arsensäure als Magnesiumpyroarseniat.

3. Methode. Die Schmelzmethode mit Soda und Schwefel. Liegt eine trockene Substanz zur Untersuchung vor, in welcher kein Quecksilber zu bestimmen ist, so schmilzt man etwa 1 g derselben mit 5 bis 6 g einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zusammen. Man lässt die Masse einige Zeit im Schmelzfluss, lässt erkalten, kocht den Tiegel in einer geräumigen Porcellanschale wiederholt mit Wasser aus und filtrirt ab. Arsen, Antimon und Zinn finden sich dann als Sulfosalze im Filtrat vor, während die Sulfide der anderen Metalle ungelöst bleiben. — Nach dieser Methode kann man Arsen, Antimon oder Zinn auch von Eisen, Nickel, Mangan, Zink und Kobalt trennen.

Dritte Gruppe.

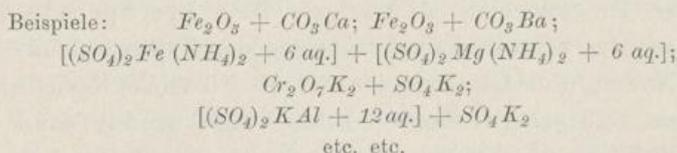
Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der ersten und zweiten Gruppe zu trennen.

Beispiele: $[SO_4 Cu + 5 aq.] + [(SO_4)_2 AlK + 12 aq.]$;
 $[SO_4 Cu + 5 aq.] + [(SO_4)_2 Fe (NH_4)_2 + 6 aq.]$.

Man säuert die Lösung der Substanz mit verdünnter Salzsäure an und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff; das gefällte Schwefelmetall wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und nach den früheren Angaben weiter behandelt. Zur Bestimmung des Metalls der dritten Gruppe wird die vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit etwas eingengt, dann

Aluminium oder Chrom mit Ammoniak ausgefällt; ist Eisen zu bestimmen, so hat man zunächst das eingeengte Filtrat mit 2 bis 3 ccm rauchender Salpetersäure oder starkem Bromwasser zu erhitzen, um das Eisenoxydul- in Eisenoxydsalz überzuführen.

Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der fünften und sechsten Gruppe zu trennen.



Man versetzt die Lösung der Substanz mit ziemlich viel Salmiak¹, fügt möglichst kohlenstofffreies Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Metalle der dritten Gruppe werden hierbei als Hydroxyde ausgefällt; der Niederschlag wird durch Decantiren mit kochend heissem Wasser ausgewaschen und nach den früheren Angaben weiter behandelt. In dem erhaltenen Filtrat wird, event. nach vorausgegangener Concentration, das Alkali bezw. Erdalkalimetall bestimmt. — Chromsäure, freie wie gebundene, muss zuerst mit Alkohol + Salzsäure reducirt werden; erst dann kann nach den obigen Angaben das Chrom ausgefällt werden.

Aluminium und Eisen.

Beispiel: Alaun + Eisenalaun.

1. Methode. Man giesst die Lösung von etwa 1 g Substanz allmählich und unter Umrühren in heisse Kalilauge ein, die sich in einer Porcellan-, besser Platinschale befindet und in ziemlich grossem Ueberschuss vorhanden sein muss (Lackmuspapier); Kaliumaluminat $Al(OK)_3$ geht hierbei in Lösung, während Ferrihydroxyd gefällt wird. Da der Eisenniederschlag auch bei sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig bleibt, so wird er nochmals in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was auf dem Filter geschehen kann und aus der erhaltenen Lösung das Eisen mit Ammoniak gefällt.

Zur Bestimmung des Aluminiums wird das erhaltene alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleineres Volum

¹ Ist neben Eisen, Chrom oder Aluminium, ein Alkali-, nicht aber ein Erdalkalimetall zu bestimmen, so kann der Zusatz des Salmiaks unterbleiben.

ingedampft, dann in der Siedehitze das Aluminium mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt.

2. Methode, die auch zur Trennung von Chrom und Eisen verwendet werden kann.

Beide Metalle werden durch Ammoniak als Hydroxyde zusammen ausgefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Eine aliquote Menge des Glührückstandes wird im gewogenen Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrom etwa 1 Stunde lang stark geglüht; hierbei wird Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, während Aluminiumoxyd unverändert bleibt. Aus dem Gewichtsverlust an Sauerstoff nach dem Glühen wird die Menge Eisenoxyd berechnet, die in dem Porcellanschiffchen vorhanden gewesen ist. Der so gefundene Werth muss natürlich auf den Gesamtglührückstand von $[Fe_2O_3 + Al_2O_3]$ umgerechnet werden. — Zur Reduction des Eisenoxydes bringt man das Porcellanschiffchen mit der abgewogenen Substanz in eine schwer schmelzbare Kaliglasröhre, die mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung steht; der Wasserstoff muss durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet werden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Oeffnung eine gebogene Glasröhre einpasst. Ehe man erhitzt, muss der Wasserstoff untersucht werden, ob er fast frei von Luft ist; dies ist der Fall, wenn das in einem trocknen, senkrecht zu haltenden Reagenzglase aufgesammelte Gas beim Entzünden ohne merkliche Detonation verbrennt. Man erhitzt jetzt die Röhre allmählich zur Rothgluth und lässt sie auch im Wasserstoffstrom vollständig erkalten.

Berechnung. $(Fe_2O_3 - 2Fe) : Fe_2O_3 = d^1 : x.$

$$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 - 2Fe} = 3,33 \dots$$

3. Methode. Man fällt die beiden Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde aus, trocknet den gut ausgewaschenen Niederschlag, glüht im Platintiegel und wägt. Hierauf fügt man zum Glührückstand ziemlich viel saures schwefelsaures Kalium SO_4KH , erhitzt Anfangs gelinde, später stärker und so lange, bis das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist; die Schmelze löst man in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, reducirt in einem

¹ d = Gewichts-differenz nach dem Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrom.

Ventilkölbchen mit einigen Stückchen Zink das Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalz und titrirt letzteres mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung. Vgl. S. 145.

Aluminium und Chrom.

Beispiel: Alaun + Chromalaun.

Man fällt beide Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde aus und schmilzt diese nach dem Trocknen mit der 3 bis 4fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda + Salpeter in einem Platintiegel zusammen. Die Schmelze kocht man in einer Porcellanschale mit Wasser aus, dampft mit Salzsäure unter Zusatz von wenig chlorsaurem Kalium ein, um das beim Schmelzen entstandene Kaliumnitrit zu zersetzen, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Aluminium mit Ammoniak aus. Im starkeingedampften Filtrat vom Aluminiumhydroxyd reducirt man die Chromsäure mit schwefliger Säure oder mit Alkohol + Salzsäure und scheidet das Chrom ebenfalls mit Ammoniak als Hydroxyd ab.

Bei Vorhandensein eines chromsauren Salzes fällt man das Aluminium direct mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat aus.

Eisen und Kupfer.

Beispiel: $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6aq.] + [(SO_4)_2Cu(NH_4)_2 + 6aq.]$.

Die Lösung von etwa 1 g Substanz erhitzt man kurze Zeit mit wenig rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, fällt das Eisen heiss mit überschüssigem Ammoniak aus und filtrirt ab; da der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd stets kupferhaltig ist, so wird er nochmals in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was durch Aufgiessen der Säure auf's Filter geschehen kann, und in dieser Lösung das Eisen wiederum mit Ammoniak ausgefällt; die vereinigten Filtrate vom Ferrihydroxyd werden in einer Porcellanschale auf ein kleines Volum ingedampft, dann wird mit Salzsäure angesäuert und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. — Man kann auch zuerst in der salzsauren Lösung das Kupfer mit SH_2 ausfällen und im Filtrat vom CuS das Eisen bestimmen; da aber fast immer ein eisenhaltiges CuS erhalten wird, so ist eine zweimalige Fällung des Kupfers mit SH_2 nötig, was sehr zeitraubend ist.

pag. 45

pag 24

Vierte Gruppe.

Allgemeine Methode, um die Metalle der vierten Gruppe von Baryum, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium zu trennen.

Beispiele: $ZnO + CO_2Ca$; $ZnO + MgO$;
 $(SO_4)_2 Zn K_2 + 6 aq.$; $[(SO_4)_2 Mn (NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4 K_2$,
 etc. etc.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit ziemlich viel Salmiaklösung, möglichst kohlenstofffreiem Ammoniak im Ueberschuss und fällt mit Schwefelammonium in der Wärme vollständig aus. Zink, Mangan, Kobalt (Nickel) werden hierbei als Schwefelmetalle vollständig ausgefällt, während sich die Metalle der fünften und sechsten Gruppe im Filtrate vorfinden. Zink wird besser aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Hat man z. B. eine Mischung von Zinkoxyd + Calciumcarbonat oder Zinkoxyd + Magnesiumoxyd zu analysiren, so löst man etwa 1 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, übersättigt mit Ammoniak, säuert hierauf mit verdünnter Essigsäure an und sättigt die erwärmte Lösung mit Schwefelwasserstoff. Im Filtrat vom Schwefelzink wird das Calcium, bez. Magnesium bestimmt.

Zink und Kupfer.

1. Beispiel: $ZnO + CuO$ ¹; $[(SO_4)_2 Cu K_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2 Zn K_2 + 6 aq.]$.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, fügt einige Cubikcentimeter schweflige Säure hinzu und fällt mit Rhodankalium das Kupfer vollständig als Rhodanür aus, das nach den früheren Angaben bestimmt wird. Das Filtrat vom CNSCu wird stark eingeengt, dann das Zink in der Siedehitze mit Natriumcarbonat ausgefällt.

2. Beispiel: Messing; $Cu + Zn + (Fe)$.

Man löst 0,3 bis 0,5 g Messing in einem bedeckt zu haltenden Becherglase in mässig verdünnter Salpetersäure auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so dass die Salpeter-

¹ Zinkoxyd zieht aus der Luft Kohlensäure an; man hat daher die Mischung vor dem Abwiegen so lange gelinde zu glühen, bis sich eine herausgenommene Probe in Säuren ohne Aufbrausen löst.

säure vollständig verjagt ist, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und leitet in die auf etwa 70° erwärmte Lösung bis zum Erkalten H_2S ein. Das erhaltene Kupfersulfid wird möglichst rasch abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gut ausgewaschen und nach den früheren Angaben in Kupfersulfür übergeführt.

Enthält das Messing Eisen, was meist der Fall ist, so muss dieses vor der Fällung des Zinks entfernt werden; man dampft dann das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure theilweise ab, oxydirt mit rauchender Salpetersäure und scheidet das Eisen mit überschüssigem Ammoniak aus; da der abfiltrirte Niederschlag von Ferrihydroxyd fast immer zinkhaltig ist, so wird er nochmals in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was auf dem Filter geschehen kann und die Fällung wiederholt. Im Filtrat vom Eisenoxydhydrat wird Zink als Schwefelzink bestimmt, indem dasselbe stark eingedampft, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

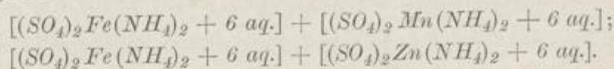
Zink und Blei.

Beispiele: Legirung; $ZnO + PbO$.

Die salpetersaure Lösung der Legirung oder Mischung wird mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft, so dass kein Geruch nach Salpetersäure mehr wahrzunehmen ist, dann wird der Rückstand mit Wasser übergossen, dem man $\frac{1}{3}$ Volum Weingeist zugefügt hat und das hierbei ausgefällte Bleisulfat mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat vom SO_4Pb wird, nach Entfernung des Alkohols und entsprechender Concentration, das Zink mit Natriumcarbonat in der Siedehitze ausgefällt und als Oxyd gewogen.

Eisen und Zink. — Eisen und Mangan.

Beispiele:



Man löst etwa 1 g Substanz in wenig Wasser auf, kocht zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes mit etwa 2 ccm rauchender Salpetersäure einige Minuten, lässt vollständig erkalten und fügt soviel Natriumacetatlösung hinzu, dass die Flüssigkeit tiefroth

gefärbt ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser und erhitzt nur kurze Zeit¹ zum Sieden, wobei alles Eisen als basisches Ferriacetat gefällt wird; man lässt einige Minuten absitzen, giesst die klare und farblose Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag durch öfteres Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd Fe_2O_3 . Da das basische Ferriacetat leicht etwas Alkalisalz zurückhält, so findet man bei einmaliger Fällung meist zuviel Eisen. Bei genauen Untersuchungen muss daher der Niederschlag von basischem Ferriacetat nochmals auf dem Filter in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst und das Eisen aus dieser Lösung mit Ammoniak ausgefällt werden.

Die vom basischen Ferriacetat abfiltrirte Flüssigkeit wird stark eingedampft, dann das Zink, bezw. Mangan mit Natriumcarbonat in der Siedehitze ausgefällt.

Nach dieser Methode können auch

Aluminium und Zink. — Aluminium und Mangan

von einander getrennt werden. — Der Niederschlag von basischem Aluminiumacetat lässt sich nicht immer klar abfiltriren; man verwendet zum Auswaschen am besten siedendes Wasser, dem Ammoniumacetatlösung² beigemischt ist.

Chrom und Zink. — Chrom und Mangan.

Beispiele: $[(SO_4)_2Cr(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 $[(SO_4)_2Cr(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$

Man schmilzt etwa 1 g Substanz mit der 6fachen Menge Soda-Salpetermischung (1 + 1) in einem Platintiegel zusammen, kocht die erkaltete Schmelze in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser aus und filtrirt ab; Chrom findet sich dann als chromsaures Alkali im Filtrat, während die Oxyde der Metalle von der vierten Gruppe abgeschieden werden; Mangan geht zum Theil als mangan- und übermangansaures Alkali in Lösung; beim Kochen mit wenig Alkohol werden diese unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat reducirt. Wird jetzt nochmals filtrirt, so findet sich alles Mangan im Niederschlag auf dem Filter vor.

¹ Durch andauerndes Kochen wird der Niederschlag schleimig.

² Wird durch Neutralisation von Ammoniak mit verdünnter Essigsäure erhalten.

Zink und Mangan.

Beispiel: $[(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$.

Man versetzt die heisse Lösung von etwa 1 g Substanz mit einigen Cubikcentimetern Natriumacetatlösung, mit wenig Essigsäure und fällt nach den früheren Angaben das Zink mit Schwefelwasserstoff aus. Im Filtrat vom Schwefelzink scheidet man das Mangan nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volum mit Natriumcarbonat in der Siedehitze aus und wägt es als Manganoxyduloxyd oder mit Schwefelammonium, wenn es als Sulfür MnS bestimmt werden soll. Nach diesem Verfahren können auch **Zink** und **Eisen** getrennt werden.

Zink und Nickel (+ Kupfer).

Beispiele: Neusilber.

$[(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$

Man löst etwa 1 bis 1,5 g der zerkleinerten Legirung in Salpetersäure auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade unter Zusatz von conc. Salzsäure zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus (vgl. Trennung von $Cu + Ni$). Das Filtrat vom CuS wird stark eingedampft, dann mit Kalilauge im Ueberschuss und mit soviel einer frisch bereiteten Lösung von reinem Cyankalium¹ versetzt, dass der erst entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Dann erhitzt man fast zum Sieden und fügt Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium!) im Ueberschuss hinzu; Zink wird hierbei als Sulfid gefällt, während Nickel als Kaliumnickelcyanür $K_2Ni(CN)_4$ in Lösung bleibt. Das Schwefelzink wird mit einer verdünnten Schwefelkaliumlösung ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure auf dem Filter gelöst² und aus dieser Lösung das Zink, nach Entfernung des SH_2 durch Erhitzen, mit Natriumcarbonat ausgefällt.

Zur Bestimmung des Nickels wird das Filtrat vom Schwefelzink fast zur Trockne verdampft, zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs mit Königswasser oder Salzsäure unter Zusatz von Kalium-

¹ Das sog. LIEBIG'sche Cyankalium, das grössere Mengen von kohlen-saurem und cyansaurem Kalium enthält, kann für diesen Versuch nicht verwendet werden.

² Da das mit Schwefelkalium gefällte Schwefelzink leicht Schwefelkalium zurückhält, so kann es nicht direct gewogen werden.

chlorat auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt, dann wird das Nickel in der Siedehitze mit Kalilauge ausgefällt.

Enthält das Neusilber, wie es häufig vorkommt, Eisen in wägbarer Menge, so wird das durch Aufkochen vom SH_2 befreite Filtrat vom Schwefelkupfer mit wenig rauchender Salpetersäure erhitzt, dann mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt. Da das hierbei erhaltene Ferrihydroxyd meist zink- und nickelhaltig ist, muss es nochmals in wenig Salzsäure gelöst und wiederum mit Ammoniak ausgefällt werden. Zur Trennung des Zinks vom Nickel wird das erhaltene Filtrat durch Eindampfen möglichst vollständig vom Ammoniak befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und nach den obigen Angaben weiter behandelt.

**Kobalt und Nickel. — Kobalt und Mangan. —
Kobalt und Zink.**

Beispiele: $[(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 " " $+ [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 " " $+ [(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.]$

Die Trennung des Kobalts von Nickel, Mangan, sowie Zink beruht auf der Fällbarkeit des ersteren als Kaliumcobaltinitrit $[(NO_2)_12K_6Co_2 + x H_2O]$ durch Kaliumnitrit bei Gegenwart von freier Essigsäure und Natriumacetat; die anderen Metalle bleiben hierbei in Lösung. — Man versetzt die nicht zu verdünnte Lösung der Substanz mit ziemlich viel einer gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Kaliumnitrit, mit einigen Cubikcentimetern Natriumacetatlösung und soviel Essigsäure, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, lässt mindestens 24 Stunden kalt stehen, giesst dann eine Probe der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ab und untersucht, ob auf weiteren Zusatz von Kaliumnitrit keine gelbe Trübung mehr erfolgt; ist dies der Fall, so ist alles Kobalt ausgefällt; andernfalls muss diese Probe zur Hauptlösung zurückgegeben und diese mit einer weiteren Menge von Kaliumnitrit versetzt werden. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter und verfährt nach den früheren Angaben auf S. 52.

Aus der vom Niederschlag abfiltrirten, durch Eindampfen conc. Lösung fällt man Nickel mit Kalilauge, vorhandenes Zink oder Mangan aber mit Natriumcarbonat in der Siedehitze aus.

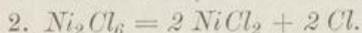
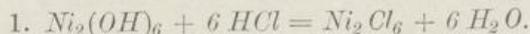
Kobalt und Nickel.

Beispiel: $[(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$.

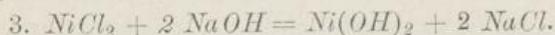
2. Methode (nach LIEBIG). Diese Trennung des Kobalts vom Nickel beruht auf dem verschiedenen Verhalten der mit Cyankalium dargestellten Doppelcyanüre $K_2Ni(CN)_4$ und $K_2Co(CN)_4$ gegen unterchlorig-, bezw. unterbromigsaures Alkali bei Gegenwart von Kalilauge; Nickel wird hierbei als schwarzes Oxydhydrat $Ni_2(OH)_6$ gefällt, während Kobalt als Kaliumcobaltcyanid $K_6Co_2(CN)_{12}$ in Lösung bleibt. Diese Methode ist besonders dann zu empfehlen, wenn kleine Nickelmengen von viel Kobalt zu scheiden sind. Man versetzt die Lösung der Substanz mit überschüssiger Kalilauge, fügt soviel reines Cyankalium hinzu, dass sich der erst entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, dann ziemlich viel starkes Bromwasser und noch etwas Kalilauge, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man lässt etwa 1 Stunde lang kalt stehen und untersucht dann eine Probe der über dem Nickeloxydhydrat stehenden Flüssigkeit mit einer neuen Menge Bromwasser, ob alles Nickel gefällt ist. Ist dies der Fall, so bringt man den Niederschlag auf's Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, löst ihn in Salzsäure nochmals auf, da er stets alkalihaltig ist und fällt aus der heissen Lösung mit Kalilauge das Nickel aus, das jetzt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$ erhalten wird.

Zur Bestimmung des Kobalts wird das Filtrat vom Nickeloxydhydrat zur Trockne verdampft und zur Zersetzung der Cyanverbindung mit conc. Schwefelsäure so lange in einer Platinschale erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure verjagt ist; der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung das Kobalt mit Kalilauge ausgefällt und als Metall gewogen.

Bemerkungen. Das schwarze $Ni_2(OH)_6$ wird von Salzsäure unter Freiwerden von Chlor zu Nickelchlorür $NiCl_2$ gelöst; in der Kälte entsteht zunächst Ni_2Cl_6 , welches alsbald zerfällt:



Aus dieser Lösung fällt dann Kalilauge apfelgrünes Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$:



Fünfte Gruppe.

Baryum und Strontium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Sr$.

Man löst die Substanz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf, versetzt mit einer nicht zu alten Kieselflussssäure im Ueberschuss, dann mit ungefähr einem Drittel Volum von der Flüssigkeitsmenge Weingeist, lässt 12 Stunden kalt stehen und sammelt das ausgeschiedene Kieselfluorbaryum $BaSiF_6$ auf einem gewogenen Filter und wäscht es mit einer Mischung gleicher Theile Weingeist und Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Der Niederschlag wird bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — In der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Strontium als Sulfat.

Baryum und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Ca$.

1. Methode. Man fällt aus der stark verdünnten salzsauren Lösung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure das Baryum aus und im Filtrat vom Baryumsulfat nach vorausgegangenem Eindampfen und Uebersättigen mit Ammoniak das Calcium mit oxalsaurem Ammonium.

2. Methode. Man verfährt wie bei der Trennung des Baryums vom Strontium.

3. Methode. Die Lösung der Substanz in verdünnter Essigsäure wird mit Kaliumchromat (CrO_4K_2) im Ueberschuss versetzt und 2 Stunden stehen gelassen. — Im Filtrat vom Baryumchromat wird das Calcium nach dem Eindampfen und Uebersättigen mit Ammoniak mit Ammoniumoxalat gefällt.

Strontium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Sr + SO_3Ca$.

1. Methode. Die Trennung der Nitrats mit Alkohol-Aether. Man verdampft die salpetersaure Lösung der Substanz auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne, übergiesst den Rückstand in einem trocknen Erlenmeyerkolben mit einer Mischung aus 2 Theilen

Alkohol und 1 Theil Aether und lässt unter häufigem Umschütteln einige Stunden verschlossen stehen. Das ungelöst bleibende Strontiumnitrat wird abfiltrirt, mit Aetheralkohol ausgewaschen und durch Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Strontiumsulfat übergeführt, das man zur Wägung bringt. Das Calcium wird in dem erhaltenen Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers als Calciumoxalat abgeschieden.

2. Methode. Die Trennung der Sulfate mit Ammoniumsulfat. Man verdampft die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und digerirt in einem Erlmeyerkolben mit etwa 100 ccm einer 20 %igen Lösung von Ammoniumsulfat einige Stunden auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln oder man lässt kalt 12 Stunden lang stehen. Dann filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag mit einer conc. Ammoniumsulfatlösung so lange aus, bis das Waschwasser mit oxalsaurem Ammonium keine Trübung mehr giebt. Der Filtrerrückstand, der aus Strontiumsulfat besteht, wird vorsichtig geglüht und gewogen. — Im erhaltenen Filtrat wird das Calcium als Oxalat gefällt.

Sechste Gruppe.

Die Trennung der Metalle der sechsten Gruppe von den Metallen der fünf ersten Gruppen.

Die Metalle der ersten und zweiten Gruppe werden in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat vom erhaltenen Niederschlag Magnesium als Magnesiumpyrophosphat, Kalium und Natrium als Chloride oder Sulfate bestimmt. Silber wird stets mit Salzsäure ausgefällt und Blei zweckmässig mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Metalle der dritten Gruppe werden mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Salmiak und die der vierten Gruppe mit Schwefelammonium vorher abgeschieden. — Zink wird aus essigsaurer Lösung mit SH_2 ausgefällt.

Von den Metallen der fünften Gruppe werden Baryum und Strontium mit Schwefelsäure, Calcium aber mit oxalsaurem Ammonium entfernt.

Magnesium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ca + MgO$.

Man löst etwa 1 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, erhitzt einige Zeit, um die Kohlensäure auszutreiben, fügt Salmiaklösung hinzu und übersättigt stark mit Ammoniak. Hierbei muss eine klare Lösung entstehen; dieselbe versetzt man mit Ammoniumoxalatlösung so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, dann mit einer weiteren Menge, welche genügend erscheint, das vorhandene Magnesium ebenfalls in oxalsaures Salz überzuführen. Man lässt 12 Stunden kalt stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch's Filter, wäscht den Niederschlag durch Decantation 1 oder 2 Mal aus und löst ihn, da er immer magnesiumhaltig ist, auf dem Filter in verdünnter Salzsäure auf. Diese Lösung übersättigt man alsdann mit Ammoniak, fügt noch wenig oxalsaures Ammonium hinzu und lässt wiederum einige Stunden absitzen; die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit giesst man durch das zuerst benützte Filter, wäscht den Niederschlag aus und spült ihn zuletzt mit ammoniakhaltigem Wasser darauf. Das oxalsaure Calcium wird entweder durch gelindes Glühen in Carbonat oder durch starkes Glühen über dem Gebläse in Oxyd übergeführt.

Die sämtlichen erhaltenen Filtrate dampft man in einer Porcellanschale auf ein kleineres Volum ein, übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so bald sich ein Niederschlag auszuscheiden beginnt und concentrirt die Flüssigkeit weiter auf etwa 30 bis 40 ccm¹. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wird das Magnesium mit Natriumphosphat als $PO_4Mg(NH_4)$ ausgefällt.

Magnesium und Kalium. — Magnesium und Natrium.

Beispiel: $(SO_4)_2MgK_2 + 6 aq$.

Die Lösung von etwa 1 bis 1,5 g Substanz in wenig Wasser erhitzt man zum Sieden, fügt Aetzbaryt in geringem Ueberschuss hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt den Niederschlag, der aus Magnesiumhydroxyd und Baryumsulfat besteht, heiss ab und wäscht so

¹ Dampft man die ammoniakalische Lösung zu stark ein, so scheidet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat resp. des Doppelsalzes aus, der sich nur schwer in Salzsäure wieder löst. Sobald sich daher beim Eindampfen ein derartiger Niederschlag bildet, muss man mit Salzsäure ansäuern.

lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt.

Zur Bestimmung des Magnesiums löst man das Hydroxyd in wenig verdünnter Schwefelsäure auf, was in der Weise geschehen kann, dass man die heisse Säure wiederholt auf's Filter giesst und dieses zuletzt mit wenig Wasser ausspült; das dem $Mg(OH)_2$ beigemischt gewesene Baryumsulfat bleibt hierbei zurück. Das klare Filtrat wird mit wenig Salmiaklösung versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt und aus dieser klaren Lösung das Magnesium mit Natriumphosphat ausgefällt.

Aus dem Filtrat von dem mit Aetzbaryt erhaltenen Niederschlag wird für die Bestimmung des Kaliums das in Lösung gegangene Baryum in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, das hierbei gewonnene Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft, dann ohne Verlust in eine gewogene Platinschale gebracht, zur Trockne eingedampft, geglüht und das Alkalimetall als Sulfat gewogen.

In vielen Fällen ist es rätlich, Magnesium und das Alkalimetall in zwei gesonderten Portionen zu bestimmen. In der einen Portion bestimmt man das Magnesium direct und in der zweiten das Alkalimetall als Sulfat, nachdem man vorher in der angegebenen Weise das Magnesium ausgefällt hat.

Kalium und Natrium.

Beispiel: $KCl + NaCl$.

1. Methode. Directe Bestimmung. Man löst etwa $\frac{1}{2}$ g der vorher bei 100° getrockneten Substanz in wenig Wasser auf, fügt ziemlich viel Platinchlorid hinzu, so dass auch das vorhandene Chlornatrium in Platindoppelsalz übergeführt wird, versetzt hierauf mit Weingeist und lässt einige Stunden unter zeitweiligem Umrühren stehen; die über dem gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 stehende Flüssigkeit muss tief gelb gefärbt sein; ist dies nicht der Fall, so fehlt es an Platinchlorid. Der Niederschlag wird nach den früheren Angaben weiter behandelt.

Um die Menge an Chlornatrium zu erfahren, berechnet man das Kaliumchlorid, welches in dem gewogenen Kaliumplatinchlorid enthalten ist und zieht es von dem Gewichte der angewandten Substanz ab. Liegen die Alkalimetalle nicht in Form ihrer Chloride

vor, so müssen sie erst in diese übergeführt werden. In vielen Fällen genügt schon ein Abdampfen der Substanz mit conc. Salzsäure; bei den salpetersauren Salzen ist ein wiederholtes Abdampfen der Substanz mit Salzsäure nothwendig, bis das Gewicht der gelinde geglühten Masse nicht mehr abnimmt. Schwefelsaure Salze führt man durch wiederholtes vorsichtiges Glühen mit Salmiak in Chloride über.

2. Methode. Indirecte Bestimmungen. Eine indirecte Bestimmung kann ausgeführt werden, wenn beide Metalle als Chloride oder als Sulfate vorhanden sind, ist aber nur dann zu empfehlen, wenn solche Mischungen vorliegen, welche von beiden Metallen ziemliche Mengen enthalten.

a) Aus der Chloridbestimmung.

Falls nicht schon die trocknen Chloride vorliegen, versetzt man die betr. Substanz, die ausser Kalium- und Natriumsalzen nur noch Ammoniumverbindungen, aber keine Alkaliphosphate, -borate oder -sulfate enthalten darf, in einem Platintiegel mit wenig conc. Salzsäure, dampft vorsichtig ein und glüht gelinde bis zum constanten Gewicht. Dieser genau gewogene Glührückstand, der aus $xKCl$ und $yNaCl$ besteht, wird in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Chlor in der üblichen Weise bestimmt. Aus den gefundenen Werthen läst sich dann der Gehalt der ursprünglichen Substanz an Kalium- und Natriumchlorid nach der unten aufgestellten Gleichung 1. Grades mit 2 Unbekannte x und y berechnen. Es soll bezeichnen:

S = abgewogene Substanzmenge von Chlorkalium + Chlor-
natrium.

x = die unbekannte Menge von KCl } in S .
 y = " " " " $NaCl$ }

C = gefundene Chlormenge.

74,6 Theile KCl (= 1 Mol.) enthalten 35,45 Theile Cl .

1 KCl enthält somit $\frac{35,45}{74,6} = 0,4753 Cl$ und

$x KCl$: $0,4753 x Cl$. Ferner

58,5 Theile $NaCl$ (= 1 Mol.) enthalten 35,45 Theile Cl ;

1 $NaCl$ enthält $\frac{35,45}{58,5} = 0,606 Cl$ und

$y NaCl$ enthalten $0,606 y Cl$.

Es gelten die Gleichungen:

$$\text{I. } S = x + y;$$

$$\text{II. } C = 0,4753 x + 0,606 y;$$

$$\text{aus Gleichung I folgt: } y = S - x;$$

führt man diesen Werth für y in Gleichung II ein, so folgt:

$$\text{II' } C = 0,4753 x + 0,606 S - 0,606 x$$

$$= 0,606 S - 0,1307 x \text{ oder:}$$

$$x = \frac{0,606 S - C}{0,1307}.$$

Nach $y = S - x$ berechnet man den Gehalt an NaCl .

b) Aus der Sulfatbestimmung.

Falls nicht schon Sulfate vorliegen, raucht man die abgewogene Substanz, welche neben Kalium- und Natriumsalzen nur Ammoniumverbindungen enthalten darf¹, in einem Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure ab und glüht bis zur Gewichtskonstanz, event. unter Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat. Der gewogene Glührückstand, der jetzt aus $x \text{ SO}_4\text{K}_2$ und $y \text{ SO}_4\text{Na}_2$ besteht, wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und in dieser Lösung die Schwefelsäure bestimmt. Nach der unten aufgestellten Gleichung findet man die Menge SO_4K_2 , bzw. SO_4Na_2 , die in der abgewogenen Sulfatmischung enthalten ist. Es soll bezeichnen:

S = gewogene Substanzmenge von Kaliumsulfat + Natriumsulfat,

x = unbekannte Menge von SO_4K_2 } enthalten in S .
 y = " " " " SO_4Na_2 }
 s = gefundene Schwefelsäure (SO_4).

174,36 (= 1 Mol.) SO_4K_2 enthalten 96,06 SO_4 ,

1 SO_4K_2 enthält $\frac{96,06}{174,36} = 0,551 \text{ SO}_4$ und

$x \text{ SO}_4\text{K}_2$ enthalten $0,551 x \text{ SO}_4$; ferner

142,16 (= 1 Mol.) SO_4Na_2 enthalten 96,06 SO_4 ,

1 SO_4Na_2 enthält $\frac{96,06}{142,16} = 0,676 \text{ SO}_4$ und

$x \text{ SO}_4\text{Na}_2$ enthalten $0,676 x \text{ SO}_4$.

¹ Auch borsäure, phosphorsäure und kieselsäure Salze der Alkalimetalle dürfen nicht vorhanden sein.

Es gelten die folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } S = x + y;$$

$$\text{II. } s = 0,551 x + 0,676 y;$$

$$\text{aus I folgt } y = S - x;$$

führt man diesen Werth für y in Gleichung II ein, so folgt:

$$\begin{aligned} \text{II'} \quad s &= 0,551 x + 0,676 S - 0,676 x \\ &= 0,676 S - 0,125 x \text{ und hieraus} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,676 S - s}{0,125}.$$

Nach Gleichung $y = S - x$ berechnet man den Gehalt an Natriumsulfat.

B. Trennung von Säuren.

Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KJ$.

Man wägt 0,5 bis 0,8 g von der vorher gelinde geglühten Mischung ab, löst sie in Wasser auf und fällt in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Chlor- und Jodwasserstoff vollständig aus. Der auf einem Filter gesammelte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und möglichst vollständig vom Filter losgelöst; das Filter wird mit wenig warmem Ammoniak wiederholt über-gossen, um die Spuren von Chlorsilber, die dem Filter anhaften, zu lösen und dieses ammoniakalische Filtrat zunächst bei Seite gestellt. Das Filter wird in gewogenem Porcellantiegel verbrannt; erhitzt man hierbei nicht zu stark, so wird das dem Filter noch anhaftende Jod-silber nicht reducirt; zu der Filterasche im Tiegel bringt man den ammoniakalischen Auszug des Filters und dunstet diesen auf dem Wasserbad zur Trockne ein; erst jetzt fügt man den Gesamtniederschlag hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt nach dem Erkalten. Auf diese Weise erhält man das Gewicht des Gesamtniederschlags von $[AgCl + AgJ]$. Man bringt nun eine aliquote und zwar die grösste Menge des Chlor-Jodsilbers in eine gewogene Kugelhöhre aus schwer schmelzbarem Glas, leitet einen langsamen Strom trocknes Chlorgas durch, erhitzt den Inhalt zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse in der Kugel

herum, so dass sie mit dem Chlor gut in Berührung kommt. (Vgl. Fig. 8.) Nach Verlauf von etwa 10 Minuten nimmt man die Röhre

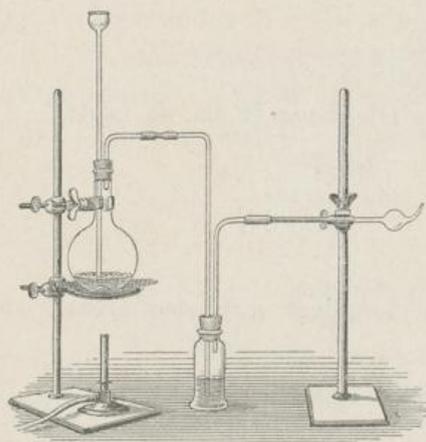


Fig. 8.

Apparat zum Erhitzen von Chlor-Jodsilber, bzw. Chlor-Bromsilber im Chlorstrom.

ab, lässt im Exsiccator erkalten und wägt sie. Dann erhitzt man nochmals den Kugelinhalt etwa 5 Minuten lang im Chlorstrom und wägt wiederum nach dem Erkalten. Ergeben die beiden Wägungen dasselbe Resultat, dann ist der Versuch beendet; andernfalls ist noch ein drittes Mal im Chlorstrom zu erhitzen, d. h. so lange, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der erhaltene Gewichtsverlust, den die abgewogene Substanz in der Kugelröhre bei diesem Versuch erleidet, ist zunächst

auf den gesammten Chlor-Jodsilberniederschlag umzurechnen.

Berechnung. Da AgJ im Chlorstrom in $AgCl$ übergeführt wird, so tritt hierbei für 1 Molekül AgJ ein Gewichtsverlust von $(AgJ - AgCl) = 91,41$ ein; somit ist zu rechnen nach:

$$AgJ : (AgJ - AgCl) = x : d \text{ (gefundene Differenz)}$$

$$\frac{AgJ}{AgJ - AgCl} = \frac{234,8}{91,4} = 2,568.$$

Die Gewichts-differenz d , die der Gesamtniederschlag beim Schmelzen im Chlorstrom erleidet, multipliziert mit $2,568$, giebt somit die Menge des vorhandenen Jodsilbers an. — Zieht man dasselbe vom Gewicht des Gesamtchlorjodsilbers ab, so erfährt man das Chlorsilber, welches im Niederschlag enthalten ist: $(AgJ + AgCl) - AgJ = AgCl$.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KBr$.

Diese Bestimmung wird in der gleichen Weise wie die vorige ausgeführt. Das Filter ist nach der Extraktion mit Ammoniak für sich im gewogenen Porcellantiegel zu veraschen und die Asche mit

einigen Tropfen Salpetersäure, dann mit Bromwasserstoffsäure abzurauchen, um das reducirte Silber wieder in Bromsilber überzuführen.

$$\begin{aligned} \text{Berechnung: } AgBr : (AgBr - AgCl) &= x : d \text{ (gef. Differenz)} \\ 187,89 : 44,51 &= x : d \\ x &= \frac{187,89}{44,51} \times d = 4,221 d. \end{aligned}$$

Der Gewichtsverlust d , welchen der Gesamtniederschlag von $[AgBr + AgCl]$ beim Erhitzen im Chlorstrom erleidet, multipliziert mit $4,221$, ergiebt die Menge Bromsilber, welche im Niederschlag enthalten ist. Diese Methode liefert ganz genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist. Wenn nur Spuren von Brom vorliegen, muss man bestrebt sein, einen Silberniederschlag herzustellen, der alles Brom, aber nur einen verhältnissmässig kleinen Theil des Chlors enthält. In einem solchen Falle fällt man kalt unter Umrühren nicht vollständig mit Silbernitrat aus, lässt den gelblichen Niederschlag absitzen und fügt noch etwas Silbernitrat hinzu; entsteht jetzt ein rein-weisser Niederschlag, so ist alles Brom gefällt und man kann denselben abfiltriren. Die Menge des Chlors findet man in der Weise, dass man eine neue Portion Substanz mit Silbernitrat ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlag das gefundene und der angewandten Substanzmenge entsprechende Bromsilber abzieht.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KBr + KJ$.

Man bestimmt in einer Portion das Jod als Palladiumjodür PdJ_2 , indem man die Lösung von etwa 0,5 g ausgetrockneter Substanz mit wenig verdünnter Salzsäure und überschüssigem Palladiumchlorür 2 Tage lang an einem warmen Orte stehen lässt und den erhaltenen Niederschlag von Palladiumjodür auf einem gewogenen Filter sammelt und nach den früheren Angaben weiter behandelt.

In einer zweiten Portion Substanz fällt man die beiden Halogenwasserstoffsäuren zusammen mit Silbernitrat aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlags von $[AgBr + AgJ]$. Durch Differenzrechnung findet man dann das Brom.

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff [nebeneinander].

Beispiel: $KCl + KBr + KI$.

Man bestimmt in einer Portion der Substanz durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägen des Niederschlags alle drei Halogene zusammen. — In einer zweiten Portion fällt man das vorhandene Jod mit Palladiumnitrat als Jodür aus und wägt dieses; die davon abfiltrirte Flüssigkeit befreit man erst mit Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Schwefelwasserstoff und bestimmt dann nach den obigen Angaben, Chlor und Brom zusammen.

V.

Die Analyse einiger Mineralien.

Der quantitativen Analyse von Mineralien muss stets eine genaue qualitative Untersuchung vorhergehen. Man stellt sich von dem betr. Mineral eine solche Menge höchst feines Pulver her [3 bis 6 g], dass es ausreichend erscheint für die vollständige qualitative und quantitative Untersuchung.

Analyse von natürlich vorkommendem Sulfat.

Schwerspath.

Der Schwerspath besteht aus Bariumsulfat, das häufig mit kleinen Mengen Strontiumsulfat gemengt ist.

Man mischt etwa 1 g höchst fein gepulvertes Mineral in einem Platintiegel möglichst gut mit der 4- bis 6fachen Menge trockner Soda und glüht das Gemisch über dem Gebläse so lange, bis die Masse ruhig fließt und aus derselben keine Gasblasen mehr aufsteigen. Den erkalteten Tiegel kocht man in einer geräumigen Porcellanschale mit ziemlich viel Wasser aus, so dass sich der Inhalt vom Tiegel vollständig löst, nimmt dann den Tiegel heraus, spült ihn gut ab und lässt den Niederschlag absitzen. Derselbe besteht aus Baryumcarbonat, event. gemengt mit Strontiumcarbonat

und ist mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis eine Probe des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt. Enthält der Schwerspath kein Strontium, so kann das auf dem Filter befindliche Baryumcarbonat getrocknet, gelinde geglüht und als solches gewogen werden.

Ist der Schwerspath strontiumhaltig, so löst man den erhaltenen Niederschlag aus den beiden Carbonaten in möglichst wenig Essigsäure auf, fällt das Baryum mit chromsaurem Kalium als Chromat CrO_4Ba und im Filtrat davon das Strontium als Carbonat aus.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird der erhaltene wässrige Auszug der Schmelze, welche die Gesamtschwefelsäure als Natriumsulfat enthält, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, aufgekocht und in der Siedehitze mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt. — Enthält der Schwerspath Kieselsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Schwefelsäure beseitigt werden, indem man den wässrigen filtrirten Auszug der Schmelze mit Salzsäure ansäuert, zur Trockne eindampft, den Rückstand im Luftbad auf etwa 120° erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure auszieht und im Filtrat von der ausgeschiedenen Kieselsäure die Schwefelsäure bestimmt.

Bei Vorhandensein von Calciumsulfat im Schwerspath ist eine Trennung von Baryum und Calcium, bezw. von Baryum, Strontium und Calcium nach den früheren Angaben auszuführen.

Analyse natürlich vorkommender Carbonate.

Dolomit.

Dolomit besteht im Wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, häufig gemengt mit Spuren von Ferrocarbonat, Thonerde und Silikat.

Für die Bestimmung der Metalle erhitzt man 1 bis 1,5 g fein gepulverten und bei 100° getrockneten Dolomit in einer Porcellanschale mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, dampft dann zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand noch kurze Zeit im Luftbad auf 120° , wenn der Dolomit Kieselsäure, bezw. Silikat enthält. Den trocknen Rückstand durchfeuchtet man mit conc. Salzsäure, um die basischen Chloride in Lösung zu bringen, kocht

nach einiger Zeit mit Wasser aus und filtrirt vorhandene Kieselsäure ab; diese wird nach den früheren Angaben durch Glühen in SiO_2 übergeführt. Zu dem erhaltenen Filtrat fügt man Salmiaklösung und Ammoniak im Ueberschusse und kocht aus; Aluminium und Eisen werden hierbei als Hydroxyde ausgefällt, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und, falls der Niederschlag gering ist, zusammen als Oxyde bestimmt werden. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Calcium und Magnesium nach den auf S. 103 gemachten Angaben. Eine zweimalige Fällung des Calciums als Calciumoxalat ist unbedingt nothwendig, da der erst erhaltene Niederschlag stets magnesiumhaltig ist.

Die Kohlensäure bestimmt man am besten nach der Absorptionsmethode und verwendet hierzu 2 bis 3 g fein gepulverten Dolomit. Kommt es hierbei nicht auf eine absolute Genauigkeit an, so kann die Kohlensäure in dem Apparat von WILL-FRESENIUS oder auch durch Schmelzen mit Boraxglas bestimmt werden.

Spatheisenstein

besteht aus Ferro-, Mangan-, Calcium- und Magnesiumcarbonat.

1 bis 1,5 g sehr fein gepulvertes, bei 100° getrocknetes Mineral werden in Salzsäure durch Erhitzen gelöst; enthält der Spatheisenstein Kieselsäure (Gangart), so wird diese nach dem unter Dolomit angegebenen Verfahren entfernt. Die erhaltene salzsaure Lösung wird zur Oxydation des Eisenchlorürs mit 3 bis 5 ccm rauchender Salpetersäure erhitzt und, falls sehr viel Säure zum Lösen des Minerals verwendet worden ist, der Ueberschuss derselben durch Eindampfen grösstentheils beseitigt; hierauf verdünnt man mit Wasser und fügt soviel Natriumacetatlösung hinzu, dass die Flüssigkeit tief dunkelroth gefärbt ist. Durch Erhitzen bis zum Sieden fällt dann das Eisen als basisches Ferriacetat aus, und im Filtrat davon wird das Mangan nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Zusatz von viel Salmiak in der Siedehitze mit Schwefelammonium gefällt. In der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden, event. nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volum, Calcium und Magnesium nach den früheren Angaben getrennt und bestimmt.

Die Bestimmung des Eisens geschieht am raschesten auf maassanalytischem Wege. Man löst 0,2 bis 0,4 g fein ge-

pulvertes Mineral in Salzsäure auf, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Salzsäure vollständig verjagt ist und verdünnt mit Wasser. Zur Reduction des Eisenoxydsalzes bringt man ein Stückchen eisenfreies Zink in die Lösung und lässt am besten im Ventilkölbchen so lange stehen, bis ein herausgenommener Tropfen mit Rhodankaliumlösung eine kaum wahrnehmbare Rothfärbung giebt. Dann nimmt man noch etwa vorhandenes Zink heraus und titirt das Eisenoxydsalz mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung. Vgl. die unter dem Kapitel „Oxydimetrie“ gemachten Angaben.

Die Kohlensäure kann nach der Absorptionsmethode, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Boraxglas bestimmt werden. Man schmilzt das vorher bis zur Gewichtsconstanz erhitzte Boraxglas, von welchem ziemlich viel für den Versuch verwendet werden muss, lässt den fein gepulverten Spatheisenstein (etwa 1 g) hineinfallen, so dass das Pulver auf den Boden des Tiegels zu liegen kommt und so die Oxydation des Eisenoxydsalzes möglichst verhindert wird und erhitzt dann im bedeckten Tiegel über der einfachen Bunsenflamme bis zum constanten Gewicht.

Analyse natürlich vorkommender Schwefelmetalle.

Schwefelkies.

Hauptbestandtheile: Eisen und Schwefel; beigemengt sind gewöhnlich Kupfer, Arsen, Calcium, Magnesium und Quarz.

Für die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies führt die Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und trockner Soda am raschesten zum Ziele und giebt bei einiger Uebung auch befriedigende Resultate. Das sehr fein gepulverte Mineral, in einer Menge von 0,2 g, wird mit 10 g einer Mischung aus 1 Theil Kaliumchlorat und 5 Theilen Soda in einem bedeckt zu haltenden Platintiegel über der gewöhnlichen Bunsenflamme 15 bis 20 Minuten lang geschmolzen. Der erkaltete Tiegel wird mit seinem Inhalte in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser wiederholt ausgekocht, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure in der Siedehitze mit Chlorbaryum ausgefällt.

Zur Bestimmung der Metalle wird der fein gepulverte Schwefelkies (1 bis 2 g) mit Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem

Kalium oder mit Königswasser, das aus 1 Theil conc. Salzsäure und 6 Theilen conc. Salpetersäure besteht, in einem mit einem Trichter bedeckten Erlenmeyerkolben gelöst. In beiden Fällen dampft man das Ganze mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ein, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen und etwa vorhandene Kieselsäure unlöslich abzuscheiden. Den Rückstand nimmt man in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt vorhandene Kieselsäure ab, fällt im Filtrat das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus und bestimmt es als Kupfersulfür Cu_2S ; im erhaltenen Filtrat wird, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen und darauf folgender Oxydation mit rauchender Salpetersäure, das Eisen mit Ammoniak ausgefällt; und in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit werden nach den früheren Angaben Calcium und Magnesium bestimmt.

Arsenikkies.

Bestandtheile: Arsen, Eisen, Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral (1 bis 2 g) wird entweder mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oder mit einem Königswasser aufgeschlossen, das durch Mischen von 1 Theil Salzsäure und 6 Theilen Salpetersäure hergestellt ist. Die Lösung wird zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure zur Trockne verdampft, event. wiederholt eingedampft, dann der Rückstand in Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Lösung, falls es nöthig ist, filtrirt und auf ein bestimmtes Volum verdünnt. In dem einen, genau abgemessenen Theil bestimmt man die Schwefelsäure, in dem anderen Theil Arsen und Eisen. Zur Trennung dieser beiden Metalle wird in die heisse Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet und zur vollständigen Fällung des Arsens die mit SH_2 gut gesättigte Flüssigkeit im lose verschlossenen Kolben einige Stunden stehen gelassen; wenn eine abfiltrirte Probe beim Erwärmen und Einleiten von H_2S keinen gelben Niederschlag mehr giebt, so ist alles Arsen gefällt; anderenfalls ist die erwärmte Flüssigkeit nochmals mit Schwefelwasserstoff gut zu sättigen; der Niederschlag stellt ein Gemenge von Arsenpentasulfid As_2S_5 , Arsentrisulfid As_2S_3 und mechanisch beigemengtem Schwefel dar und kann deshalb nicht als solcher gewogen werden; er wird mit rauchender Salpetersäure oder mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in verdünntem Ammoniak

aufgenommen und die gebildete Arsensäure mit Magnesiainischung ausgefällt und als Magnesiumpyroarseniat $As_2O_7Mg_2$ gewogen.

Im Filtrat vom Schwefelarsen wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und darauffolgender Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser, das Eisen mit Ammoniak niedergeschlagen.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man leicht ein mit Eisen verunreinigtes Baryumsulfat; kommt es auf grosse Genauigkeit an, so fällt man das Eisen zuerst mit Ammoniak aus und bestimmt im Filtrat vom Ferrihydroxyd die Schwefelsäure, oder man bestimmt in einer neuen Portion Mineral nach der Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und Soda den Schwefel.

Zinkblende.

Bestandtheile: Zink, Eisen und Schwefel.

1 bis 2 g fein gepulvertes Mineral werden mit Salpetersäure erwärmt und unter Zusatz von chlorsaurem Kalium in Lösung gebracht; die Lösung wird zur Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, diese Lösung auf ein bestimmtes Volum verdünnt und in zwei Theile getheilt; den einen Theil verwendet man zur Bestimmung der Schwefelsäure und den zweiten Theil zur gleichzeitigen Bestimmung von Eisen und Zink. Zur Trennung der beiden Metalle wird die salzsaure Lösung verdünnt und mit soviel Natriumacetatlösung versetzt, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint, dann wird durch Aufkochen das Eisen als basisches Ferriacetat gefällt und im Filtrat davon das Zink in der Siedehitze mit Natriumcarbonat niedergeschlagen.

Nach einem zweiten Verfahren wird die salzsaure Lösung zuerst mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme das Zink vollständig ausgefällt; im Filtrat vom Schwefelzink wird nach entsprechender Concentration der Flüssigkeit und Oxydation mit rauchender Salpetersäure das Eisen mit Ammoniak niedergeschlagen. Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders dann, wenn die Zinkblende nur wenig Eisen enthält. In einem solchen Falle kann man auch das Eisen, das in der Oxydform vorliegen muss, zweimal mit viel überschüssigem Ammoniak ausfällen und in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit in essigsaurer Lösung das Zink als Sulfid bestimmen.

Analyse natürlich vorkommender Silikate.

In den natürlich vorkommenden Silikaten finden sich besonders die Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, an Kieselsäure gebunden vor, in selteneren Fällen auch Chrom, Mangan, Nickel und Lithium. Nur in wenigen Silikaten sind Metalle von der Schwefelwasserstoffgruppe vorhanden. — Eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Silikaten wird durch conc. Salzsäure zerlegt; die meisten müssen für die Bestimmung der Metalle durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat oder mit Flusssäure-Schwefelsäure aufgeschlossen werden.

Orthoklas.

Kalium-Aluminiumsilikat; enthält häufig geringe Mengen von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

Das fein gepulverte und gebeutelte Mineral, in einer Menge von 1 bis 1,5 g, wird in einem Platintiegel mit der 6- bis 8fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat über dem Gebläse zusammengeschmolzen und die Kieselsäure nach den auf S. 80 gemachten Angaben ausgeschieden und als SiO_2 gewogen. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird das Aluminium, event. gemengt mit Eisen, ausgefällt, und zwar ist wegen des Vorhandenseins von viel Alkalisalz eine doppelte Fällung zu empfehlen. Der Gehalt des Orthoklas an Eisen ist meist so gering, dass das Eisenoxyd zusammen mit der Thonerde gewogen werden kann; eine Trennung beider Metalle ist dann nicht nöthig.

Sind Calcium und Magnesium vorhanden, so werden sie im Filtrat vom $Al_2(OH)_6$ nach S. 103 abgeschieden und bestimmt.

Zur Bestimmung des Kaliums wird eine neue Portion (1 bis 2 g) fein gepulvertes Mineral in einer geräumigen Platinschale mit alkalifreier Flusssäure zu einem dünnen Brei angerührt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf der Asbestplatte gelinde erhitzt; dann fügt man 1 bis 2 ccm reine conc. Schwefelsäure hinzu und dampft vorsichtig zur Trockne ein; den Rückstand erhitzt man zunächst mit wenig conc. Salzsäure, um die basischen Salze in Lösung zu bringen, verdünnt mit Wasser, kocht auf und filtrirt, falls es nöthig ist. Bleibt ein in Salzsäure unlöslicher Rückstand, so ist derselbe nochmals mit

Flusssäure und Schwefelsäure abzurauchen und die Lösung dieses Rückstandes mit der erst erhaltenen zu vereinigen. — Aus dieser Lösung wird das Aluminium mit Ammoniak gefällt und im Filtrat vom $Al(OH)_3$ das Kalium als Sulfat SO_4K_2 bestimmt.

Granat.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure.

Die Aufschliessung des Granats wird wie die des Feldspaths ausgeführt. Für die Bestimmung der Metalle wird das Mineral am besten mit Flusssäure-Schwefelsäure aufgeschlossen. Zur Trennung und Bestimmung des Eisens und Aluminiums wird nach einer der S. 92 angegebenen Methoden gearbeitet. Eine zweimalige Fällung des Eisen-Aluminiums ist angebracht, da die erste Fällung meist kalk- und magnesiahaltig ist.

Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes wird eine neue Portion von dem feingepulverten Granat in einer Röhre mit 4 bis 5 ccm reiner conc. Schwefelsäure versetzt, zur Verdrängung der Luft einige Minuten Kohlensäure in die Röhre eingeleitet, dann wird dieselbe zugeschmolzen und etwa 3 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt; nach dem Erkalten wird die Röhre mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgespült und das Eisenoxydulsalz sofort mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung durch Titration bestimmt. Vgl. Oxydimetrie S. 141.

Augit. (Hornblende.)

Bestandtheile: Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Kieselsäure.

Die Analyse des Augits wird in derselben Weise wie die des Feldspaths und Granats ausgeführt.

Für die Bestimmung der Alkalimetalle raucht man eine besondere Portion fein gepulverte Substanz, etwa 2 g, mit Flusssäure-Schwefelsäure ab, fällt aus der salzsauren Lösung des Verdampfungsrückstandes Eisen und Aluminium mit Ammoniak und aus der von dem erhaltenen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammonium das Calcium aus; das hierbei gewonnene Filtrat dampft man zur Trockne ein, glüht zur Entfernung der Ammoniaksalze und fällt im Glührückstand mit Aetzbaryt das Magnesium aus; in der vom Magnesiumhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Baryum mit

Schwefelsäure beseitigt, und schliesslich werden die Alkalimetalle zusammen als Sulfate gewogen und entweder auf indirectem Wege bestimmt, nämlich durch Bestimmung der Schwefelsäure im gewogenen Sulfatrückstand, oder dadurch, dass man das Kalium mit Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid ausfällt und aus der Differenz das Natrium berechnet.

Olivin.

Bestandtheile: Magnesium, Eisen, Kieselsäure.

Olivin gehört zu denjenigen Silikaten, welche durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zerlegt werden. — 1 bis 2 g fein gepulvertes Mineral werden mit conc. Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbad digerirt, dann wird eingedampft und die Kieselsäure in der auf S. 80 angegebenen Weise abgeschieden und bestimmt. Das erhaltene Filtrat wird, falls Eisenoxydulsalz zugegen ist, zur Oxydation mit rauchender Salpetersäure gekocht, dann mit Ammoniak das Eisen gefällt und im Filtrat vom Ferrihydroxyd, nach dem Eindampfen auf etwa 30 ccm das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden. — Enthält der Olivin Thonerde, so stellt der gewogene „Eisenniederschlag“ das Gewicht von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd dar. Man bestimmt dann in einer neuen Portion das Eisen maassanalytisch.

Analyse eines natürlich vorkommenden Oxydes.

Zinnstein

besteht aus viel Zinnoxid und wenig Eisenoxyd.

Etwa 1 g des fein zerriebenen Minerals wird mit der 8- bis 10fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel mit einem Platindraht möglichst gut gemischt und diese Mischung in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zusammenschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen und filtrirt; das Filtrat, in welchem sich Zinn als sulfozinnsaures Natrium SnS_3Na_2 vorfindet, wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt und das ausgeschiedene Zinnsulfid SnS_2 nach den früheren Angaben in Zinndioxyd übergeführt.

Der in Wasser unlösliche schwarze Rückstand von Eisensulfür wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung das Eisen, nach vorausgegangener Oxydation, mit Ammoniak ausgefällt und als Fe_2O_3 gewogen.

Analyse natürlich vorkommender Sulfosalze.

Fahlerz und Rothgültigerz.

Fahlerz enthält Arsen, Antimon, Silber, Kupfer, Zink, Eisen, Schwefel und Gangart.

Rothgültigerz enthält Antimon (Arsen), Silber, Schwefel, und Gangart.

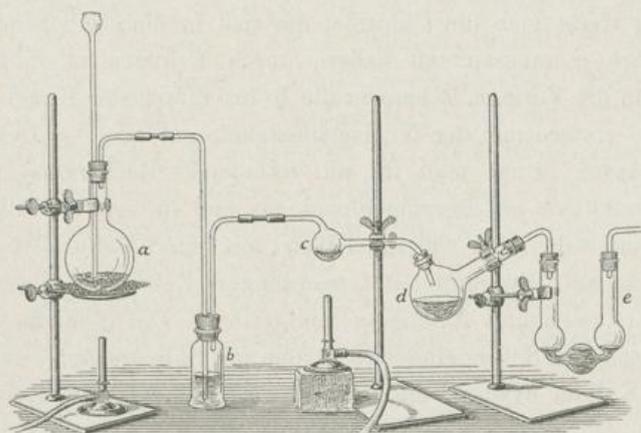


Fig. 9.

Apparat zur Zersetzung des Fahlerzes im Chlorstrom.

Diese schwefelhaltigen Mineralien werden am besten durch Erhitzen in einem Strom trocknen Chlors aufgeschlossen; Schwefel, Arsen, Antimon, Zink und ein Theil des Eisens destilliren hierbei über, während sich Kupfer, Silber, ein Theil des Eisens, sowie die Gangart im Rückstande vorfinden.

Die Destillation wird in dem folgenden Apparat ausgeführt: *a* ist ein Chlorentwickler, in dem man aus Braunstein und arsenfreier Salzsäure Chlor entwickelt; *b* ist eine Trockenflasche, die reine conc. Schwefelsäure enthält, *c* eine Kugelhöhle, die aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt ist und zur Aufnahme der Substanz dient; *d* und *e* sind Vorlagen, die mit einem Gemisch aus Salzsäure und Weinsäurelösung theilweise gefüllt sind. Den Apparat stellt man unter dem Abzug auf; in die Kugelhöhle bringt man etwa 2 g höchst fein gepulvertes Mineral. Ist der Apparat zusammengestellt, so leitet man einen nur schwachen Chlorstrom durch

die Kugelhöhre und zwar so lange, etwa 20 Minuten lang, als noch eine Zersetzung der Substanz stattfindet, was man an der erheblichen Erwärmung der Kugelhöhre erkennt. Hierauf erhitzt man dieselbe im lebhafteren Chlorstrom zunächst ganz gelinde, dann allmählich stärker, so dass aber die Kugel nicht rothglühend wird. Hierbei sublimiren die Chloride von Arsen, Antimon, Schwefel vollständig, die von Eisen und Zink nur theilweise in die Vorlage über. Sublimirt bei weiterem Erhitzen der Kugel Nichts mehr über, so treibt man die Chloride, die sich in dem gebogenen Theil der Röhre *c* angesammelt haben, durch Erhitzen möglichst vollständig in die Vorlage, schneidet die Röhre hinter der Kugel ab und spült die erstere mit der Vorlageflüssigkeit gut aus. — Den Inhalt der Vorlagen bringt man in ein geräumiges Becherglas, füllt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus und entfernt im Filtrat vom Baryumsulfat den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure. In die abfiltrirte heisse Flüssigkeit leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, um Arsen und Antimon auszufällen. Die gesammelten und ausgewaschenen Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium oxydirt, die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der aus Arsen- und Antimonsäure bestehende Rückstand nach dem Verfahren von E. FISCHER im lebhaften Chlorwasserstoffstrom bei Gegenwart von Ferroammoniumsulfat (ca. 20 g) der Destillation unterworfen.

Die vom Schwefelantimon-Schwefelarsenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Eisen und Zink, welche man nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium in der Wärme vollständig als Schwefelmetalle ausfällt; dieselben werden abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter durch wiederholtes Aufgiessen in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird mit der filtrirten Lösung des Kugelinhaltes (siehe weiter unten) vereinigt. Der Inhalt der Kugel wird nämlich mit stark verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, wobei Silberchlorid und Gangart zurückbleiben, dann wird abfiltrirt und der Rückstand gut ausgewaschen. Diesem Rückstande entzieht man mit heissem Ammoniak vollständig das Silberchlorid und fällt es aus der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure wieder aus.

In den vereinigten salzsauren Lösungen des mit Schwefelammonium erhaltenen Niederschlags (s. o.) und des Kugelinhaltes bestimmt

man das Kupfer als Sulfür und im Filtrat vom *CuS* werden Zink und Eisen nach einer der früher angegebenen Methoden getrennt.

Analyse natürlich vorkommender Phosphate.

Phosphorit. Apatit.

Hauptbestandtheile: Calciumphosphat mit Chlorcalcium (und Fluorcalcium bei manchen Apatiten).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 0,2 bis 0,3 g fein gepulverte Substanz in conc. Salzsäure gelöst; ist die Zersetzung beendet, so dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, befeuchtet den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure, dampft wieder ein und nimmt den Rückstand schliesslich in heissem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure auf. In dieser nöthigenfalls vorher filtrirten Lösung wird die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode bestimmt.

Für die Bestimmung des Calciums muss in einer neuen Portion Substanz die Phosphorsäure mit Zinn und Salpetersäure zunächst beseitigt werden. Man verdampft die salzsaure Lösung der Substanz (0,5 g) mit Salpetersäure und erwärmt den Rückstand mit Zinn und conc. Salpetersäure einige Zeit auf dem Wasserbade, bis alle Phosphorsäure als Stanniphosphat ausgefällt ist; im Uebrigen verfährt man nach den S. 72 gemachten Angaben. — Das erhaltene phosphorsäurefreie Filtrat verdampft man auf ein kleines Volum, übersättigt es mit Ammoniak und fällt das Calcium mit oxalsaurem Ammonium aus; im Filtrat vom Calciumoxalat wird vorhandenes Magnesium mit Natriumphosphat abgeschieden. — Man kann die Phosphorsäure auch als Ferriphosphat ausfällen und dann im hierbei erhaltenen Filtrat das Calcium bestimmen.

Für die Bestimmung des Chlors werden 2 bis 3 g Substanz mit der 3fachen Menge reiner Soda oder besser mit aus Metall dargestelltem Aetznatron in einem Nickeltiegel zusammengeschmolzen; die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt und im Filtrat das Chlor nach dem Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure gewichtsanalytisch oder durch Titriren nach VOLHARD bestimmt. — Es ist nicht zulässig, das Mineral durch Erwärmen in conc. Salpetersäure zu lösen, weil sich sonst Chlorwasserstoff verflüchtigen würde.

A n h a n g.

Die Analyse des Schiesspulvers.

Schiesspulver besteht aus Kalisalpeter, Schwefel und Kohle.

Fein geriebenes Schiesspulver wird im Exsiccator über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 70° gut ausgetrocknet. 1 bis 2 g desselben bringt man auf ein bei 100° bis zum constanten Gewicht ausgetrocknetes Filter und giesst wiederholt heisses Wasser darüber, bis aller Salpeter gelöst ist, d. h. bis 3 Tröpfchen des Filtrates die Salpetersäureprobe mit Brucin-Schwefelsäure nicht mehr geben; das erhaltene Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft und der aus Salpeter bestehende Trockenrückstand bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. — Der auf dem Filter befindliche Rückstand von Schwefel + Kohle wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und in einer trocknen Kochflasche unter häufigem Umschütteln mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen; dann wird durch das erste Filter gegossen und die rückständige Kohle so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bis einige Tröpfchen des Filtrates beim Eindunsten im Uhrschälchen keinen Rückstand mehr hinterlassen. — Die Schwefelkohlenstofflösung wird in einer tarirten Platin- oder Porcellanschale eingedunstet, der Rückstand bei 70° getrocknet und gewogen. Man kann auch den Schwefel aus der Differenz berechnen, indem man nur das Gewicht der bei 100° getrockneten Kohle bestimmt und die Summe aus dieser und dem gefundenen Kalisalpeter von dem Gewicht der ursprünglich verwendeten Substanz abzieht.