

Mit Logarithmen.

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

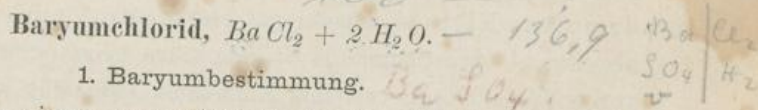
Der Anfänger im Logarithmiren wird zweckmässig die Kennziffern notiren; dann ist für das angeführte Beispiel zu schreiben:

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

II.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle.

Zwei einfache Uebungsbeispiele.



1. Baryumbestimmung.

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.

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

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

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

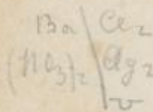
Der gefundene Werth für $x = \text{Baryum}$ wird schliesslich wie bei allen quantitativen Bestimmungen auf Procente umgerechnet.

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.

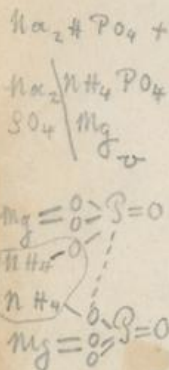
Eine abgewogene Menge Substanz (etwa 1 g) wird in einem Platin- oder Porcellantiegel über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht gelinde geglüht und der Glühverlust in Procente umgerechnet.

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.



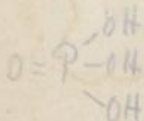
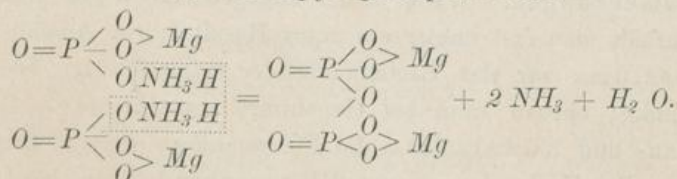
Berechnung.

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

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

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

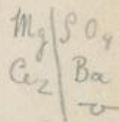
Bemerkungen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in kaltem Wasser etwas löslich (1 : 15 300), in ammoniakhaltigem Wasser viel weniger löslich; aus diesem Grunde wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und nicht mit reinem Wasser ausgewaschen; auch Salmiak und Natriumphosphat vermindern die 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



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

$Cu \ 504$
 $\frac{0 \#}{0 \#} \ K$

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

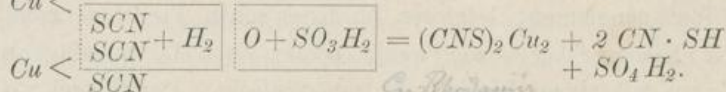
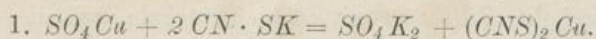
As!

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

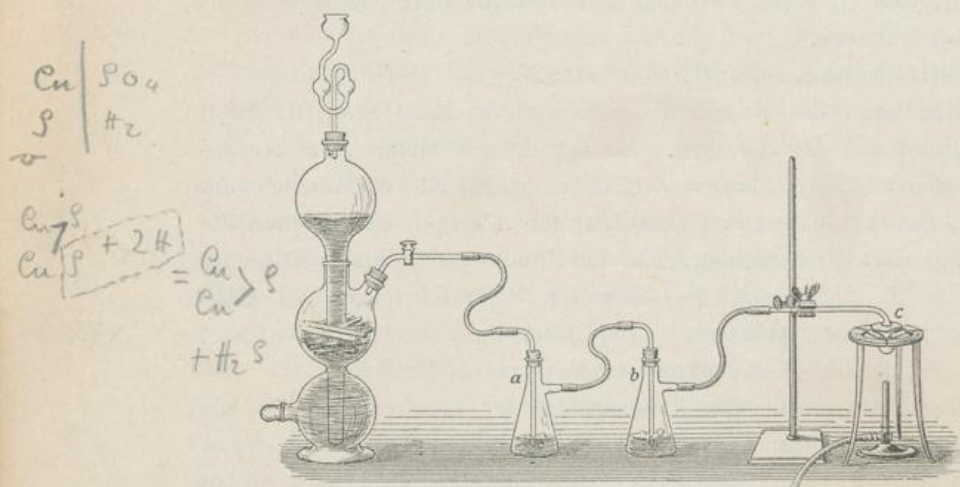


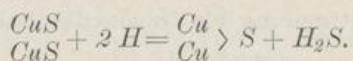
Fig. 3.

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.

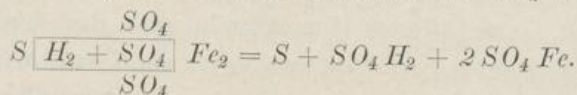
Bemerkungen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Quecksilberchloridlösung entstehen zunächst gelb- bis braunroth

HgCl₂
S/H₂
 w

*

gefärbte Niederschläge von Sulfochloriden wie $S \left\langle \begin{array}{l} HgCl \\ HgCl \end{array} \right\rangle$, 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:



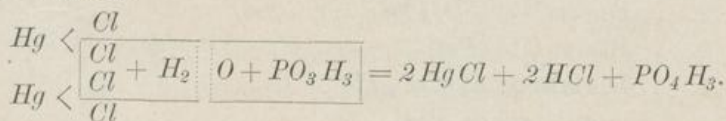
Will man in einer Quecksilberoxydulverbindung das Quecksilber als HgS bestimmen, so hat man diese durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas chloresurem Kalium in Quecksilberchlorid zu verwandeln; etwa noch in Lösung befindliches freies Chlor muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff verjagt werden.

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.

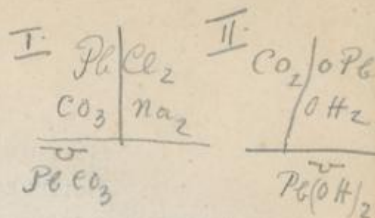
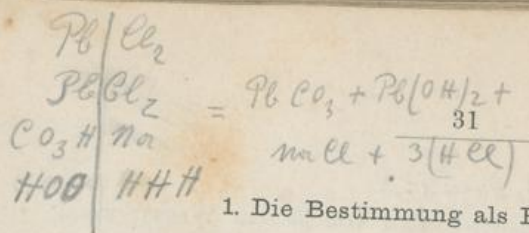
Blei, *Pb*, 206,9.

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

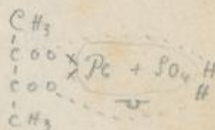
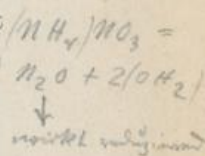
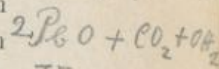
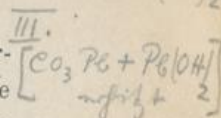
Bemerkungen. Natriumcarbonat kann als Fällungsmittel des Bleis nicht verwendet werden, weil es basisches Bleicarbonat in erheblicher Menge auflöst.

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.

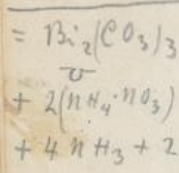
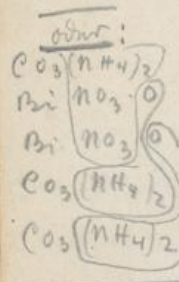
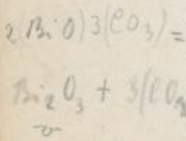
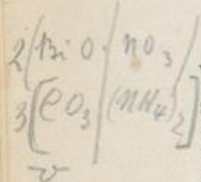
Wismuth wird gewogen

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 .



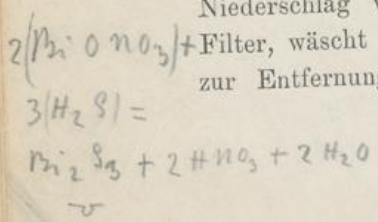
Berechnung. $2 Bi : Bi_2O_3 = x : N$.

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 abgiebt, 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.

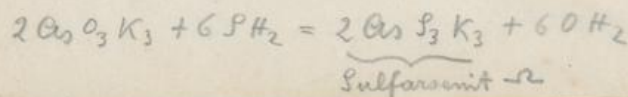
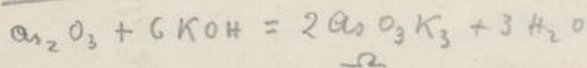
Arsen, As , 75.

a) Arsenige Säure. Liegt weisser Arsenik oder ein arsenigsaures 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-



As_2O_3
 S_3 #6
 \rightarrow

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 Uhrschale 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 Magnesiamixtur im Ueberschuss und lässt bedeckt kalt stehen. Wenn sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit geklärt hat, prüft man, ob auf weiteren Zusatz von Magnesiamixtur 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

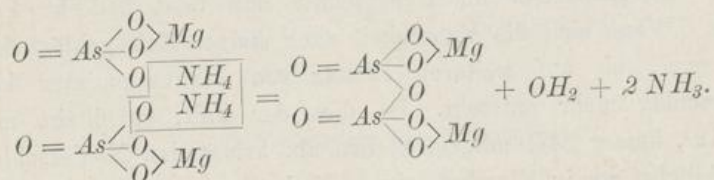
so lange aus, bis das mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat nur noch schwach opalisirend getrübt wird. Der erhaltene krystallinische Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat $[As O_4 Mg (NH_4) + 6 H_2 O]$ wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und dieses 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 weissen 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 Magnesiainmischung 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;

aus diesem Grunde wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und nicht mit reinem Wasser ausgewaschen.

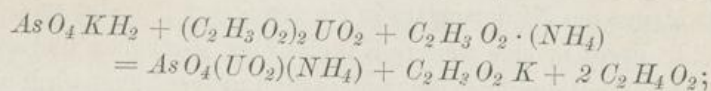
3. Die Bestimmung als Uranylpyroarseniat.

Die Arsensäure kann auch als Uranylammioniumphosphat $AsO_4(VO_2)(NH_4)$ gefällt und als Uranylpyroarseniat $As_2O_7(VO_2)_2$ gewogen werden.

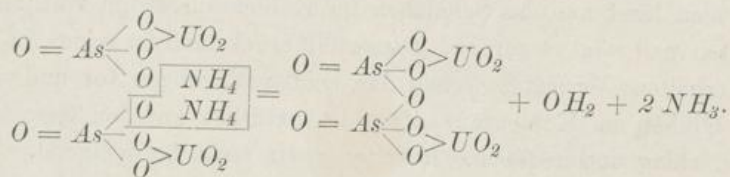
Man versetzt die Lösung der Substanz (etwa 0,5 g AsO_4KH_2) mit einigen Cubikcentimetern Ammoniak, säuert hierauf mit Essigsäure an, versetzt mit Uranylacetat im Ueberschuss und kocht auf. Der gelblichgrüne und ziemlich schleimige Niederschlag wird durch Decantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses wird mit Ammoniumnitratlösung befeuchtet und für sich im gewogenen Porcellantiegel verbrannt; dann wird der Niederschlag zugegeben, mit starker Salpetersäure durchtränkt, vorsichtig verdampft und in der gleichen Weise wie die arsensaure Ammoniak-Magnesia geglüht. Der Glührückstand, der von hellgelber Farbe sein soll, besteht aus Uranylpyroarseniat $As_2O_7(VO_2)_2$; ist derselbe durch Einwirkung reducirender Gase grünlich geworden, so nimmt er durch Befeuchten mit starker Salpetersäure und abermaliges Glühen eine gelbe Farbe an.

Berechnung. $2As : As_2O_7(VO_2)_2 = x : N$.

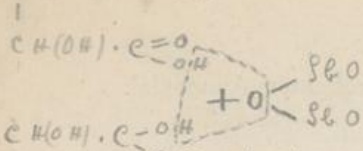
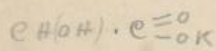
Bemerkungen. Uranylammioniumphosphat entsteht wie folgt:



es ist in Wasser, Essigsäure und Ammoniumsalzen unlöslich, wird aber von Mineralsäuren leicht gelöst; durch Glühen wird es in Wasser, Ammoniak und Uranylpyroarseniat zersetzt.

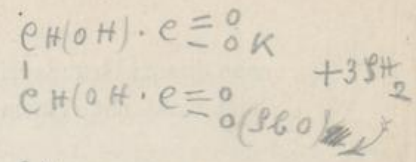


Das Uranylpyroarseniat ist feuerbeständig.



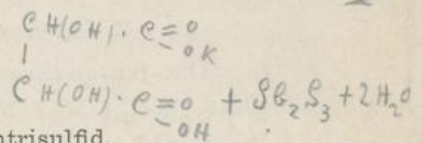
40

Antimon, Sb, 120.

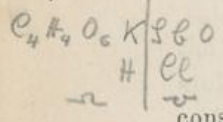


Das Antimon wird gewogen

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

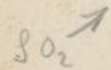
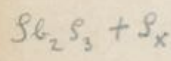
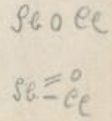


1. Die Bestimmung als Antimontrisulfid.



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

Etwa $\frac{1}{2}$ g Brechweinstein* wird bei 100° bis zur Gewichtsconstanz 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
$$Sn + \frac{11000H}{11000H} = H_2SnO_3$$

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

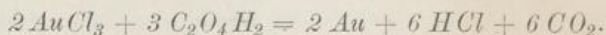
Niederschlag bringt man möglichst vollständig vom Filter auf eine Uhrschaale, verbrennt das Filter für sich im gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure, dampft ein, bringt dann in den fast erkalteten Tiegel den Niederschlag, erhitzt Anfangs gelinde, zuerst im bedeckten, dann 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.

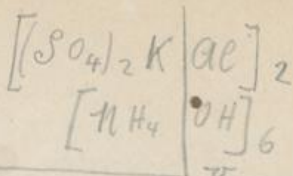


Platin, *Pt*, 194,8.

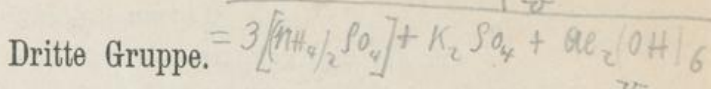
Platin wird als Metall gewogen; es wird erhalten durch Glühen von Platinsalmiak $(NH_4)_2 Pt Cl_6$ und Schwefelplatin $Pt S_2$, sowie durch Reduction der Platinsalze mit Zink oder Eisenvitriol.

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.

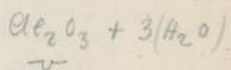
Uebungsbeispiel: Alaun, $(SO_4)_2 KAl + 12 H_2O$.

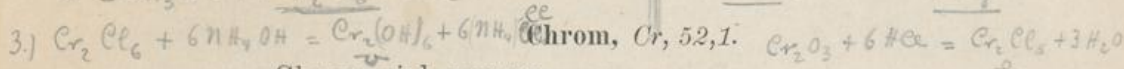
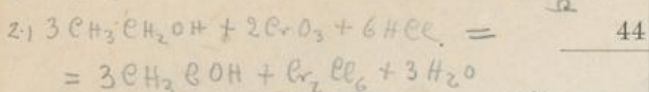
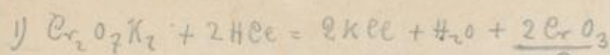
Man löst nicht zu wenig Substanz (etwa 1 g) in 50 bis 60 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt wenig Salmiaklösung sowie Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich gebläut wird; dann kocht man noch einige Minuten, um das überschüssige Ammoniak möglichst vollständig 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. $2Al : Al_2O_3 = x : N$.

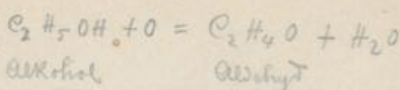
Bemerkungen. Die Fällung des Aluminiums wird in einer Platinschale, oder in Ermangelung einer solchen in einer Porcellanschale ausgeführt; Glas wird durch eine ammoniakhaltige zumal heisse Flüssigkeit merklich angegriffen. Zur Fällung des Aluminiums kann auch Ammoniumcarbonat oder Schwefelammonium verwendet 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) $Cr_2(OH)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O$
- Chrom wird gewogen
1. als Chromoxyd Cr_2O_3 .
 2. " Bleichromat CrO_4Pb .



1. Die Bestimmung als Chromoxyd.

Uebungsbeispiel: $Cr_2O_7K_2$.

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 Reduction ist meist in 5 Minuten beendigt. 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 Reduction der Chromsäure kann auch durch schweflige Säure bewirkt werden.

Berechnung. $2Cr : Cr_2O_3 = x : N$.

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 $(SO_4)_2ZnK_2 + 6H_2O$.

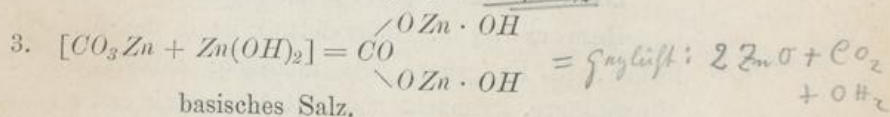
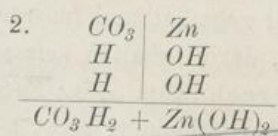
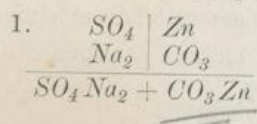
Diese Zinkbestimmung als die einfachere wird immer dann ausgeführt, wenn ausser Zink keine anderen Metalle, die durch Natriumcarbonat ausgefällt werden, und keine Ammoniaksalze in grösserer Menge vorhanden sind.

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. $Zn : ZnO = x : N$.

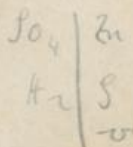
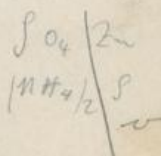
Bemerkungen. Fällt man Zink in der Kälte mit Natriumcarbonat aus, so bleibt etwas Zink als Bicarbonat in Lösung und man erhält ein Filtrat, das mit Schwefelammonium eine weisse Fällung giebt. Bei der Reaction mit Natriumcarbonat wird nämlich basisches Zinkcarbonat gebildet, also wird Kohlensäure frei,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

$Mn \begin{array}{l} SO_4 \\ CO_3 \\ Na_2 \end{array}$
 $MnCO_3 = MnO + CO_2$
 $3MnO + O \xrightarrow{\text{Luft}}$
 $= Mn_3O_4$
 für Luftführung

$Mn \begin{array}{l} SO_4 \\ OH \\ Na \end{array}$
 $MnOH = MnO + H_2$
 $3MnO + O = Mn_3O_4$

$Mn(OH)_2$ 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.

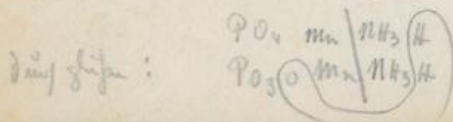
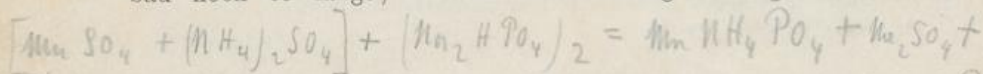
Berechnung. $Mn : MnS = x : N$.

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



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

$(SO_4)_2 Ni(NH_4)_2 + 2 Ni(OH)_2 =$
 $Ni(OH)_2 + Ni_2 SO_4 + H_2 SO_4 + 2 NH_3$ ↓

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.

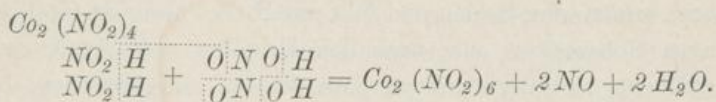
Bemerkungen. Die Alkalien geben mit Kobaltsalz in der Kälte blaue Niederschläge von basischem Salz, das erst beim Kochen mit überschüssiger Lauge in Oxydulhydrat $Co(OH)_2$ übergeführt und schliesslich bei Luftzutritt missfarben und schwarz wird, indem ein Theil des Oxydulhydrats durch Oxydation in Oxydhydrat 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_2SiF_6~~
 ~~$Ba Cl_2$~~

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.

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 gegläht. 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 gegläht; 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.

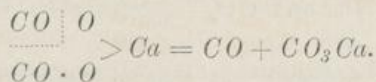
Berechnung. $Ca : CO_3Ca = x : N$.

2. Die Bestimmung als Calciumoxyd.

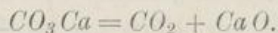
Weit einfacher ist die Bestimmung, wenn man das Calcium als Oxyd wägt; man glüht dann den bedeckten Platintiegel, welcher das Calciumcarbonat enthält, 15 bis 20 Minuten lang stark über dem Gebläse und wägt nach dem Erkalten sofort zurück. Da die letzten Spuren von Calciumcarbonat nur schwer zersetzt 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. $Ca : CaO = x : N$.

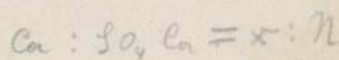
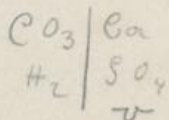
Bemerkungen. Das Calciumoxalat zerfällt schon bei gelindem Glühen in Kohlenoxyd und Calciumcarbonat:



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

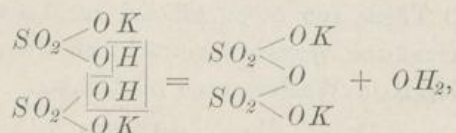
1. als Kaliumsulfat SO_4K_2 ,
2. „ Kaliumchlorid KCl ,
3. „ Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 .

1. Die Bestimmung als Kaliumsulfat.

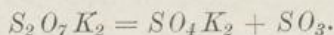
Man übergiesst die abgewogene Substanz (etwa 1 g) in einer gewogenen Platinschale mit 20 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure, erhitzt Anfangs gelinde und vorsichtig auf der Asbestplatte, dann stärker, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und zuletzt zur stärksten Rothgluth. Das hierbei erhaltene Kaliumsulfat 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.