

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.

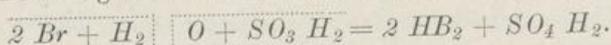
Schweflige Säure, freie wie gebundene, wird nach vorausgegangener Oxydation als Baryumsulfat gewogen. Die Oxydation wird entweder durch Bromwasser oder besser durch bromhaltende Salzsäure bewirkt; während gesättigtes Bromwasser nur 3% Brom enthält, nimmt conc. Salzsäure bis zu 13% Brom auf. — Man bringt 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 .

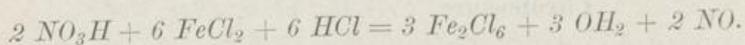
1. Gewichtsanalytisch kann die Salpetersäure nur ausnahmsweise bestimmt werden. Im Kali- und Natronsalpeter, sowie in den Nitraten der Erdalkalimetalle kann die Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäureanhydrid aus dem hierbei stattfindenden Gewichtsverlust, der durch das entweichende Salpetersäureanhydrid (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

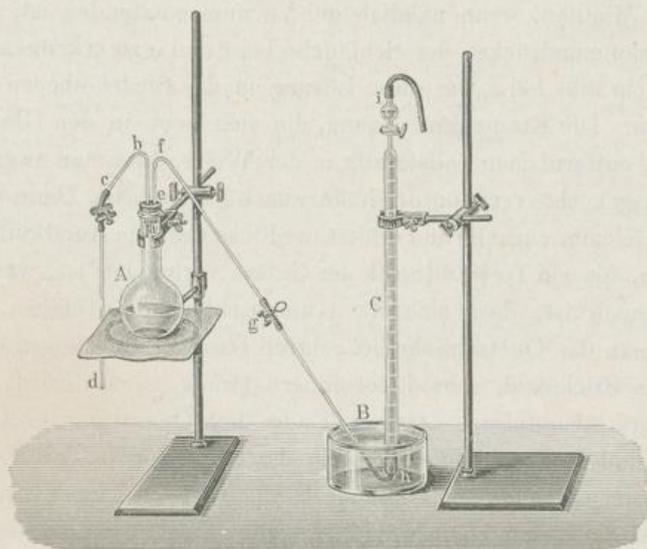


Fig. 4.

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.

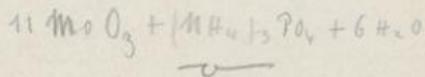
Die Metalle der I. und II. Gruppe werden aus salz- oder salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig beseitigt; in dem stark eingedampften Filtrat von den gefällten Schwefelmetallen wird dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausgefällt. — Silber wird zweckmässig mit Salzsäure und Blei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

Fe₂Cl₂

Ta

Siehe
S. 70

FePO₄

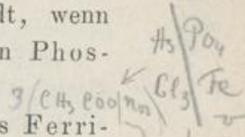
Zweck löst man das betreffende Phosphat in conc. Salpetersäure auf, fügt ziemlich viel, möglichst reines metallisches Zinn hinzu und digerirt unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat. Die klare Flüssigkeit giesst man 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 Molybdatmethode.

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 FeS .
Niederschlag mit
essigsäure H_3PO_4
in Lösung gef.
Siedet auf ein
kl. Volumen mit
Alk. — fällt als
Magn. pyrophosphat
als CO_3
 SO_4 H_2
v

FeCl_2

Ta

Siehe
S. 70

FePO_4

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.

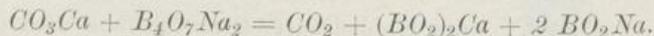
Die Kohlensäure in ihren Salzen kann durch den Gewichtsverlust, der beim Glühen für sich oder mit Boraxglas, sowie bei der Zersetzung mit Säuren entsteht, bestimmt werden. Man kann aber auch die Gewichtszunahme von Absorptionsapparaten, in welche man die bei der Zersetzung der Carbonate frei werdende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

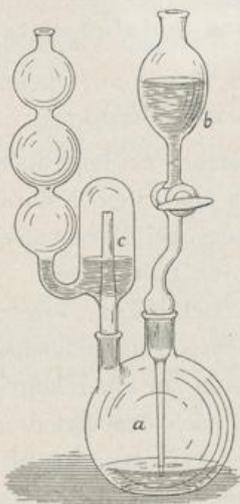


Fig. 5.

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 kohlen-saure 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 Kugelröhre *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

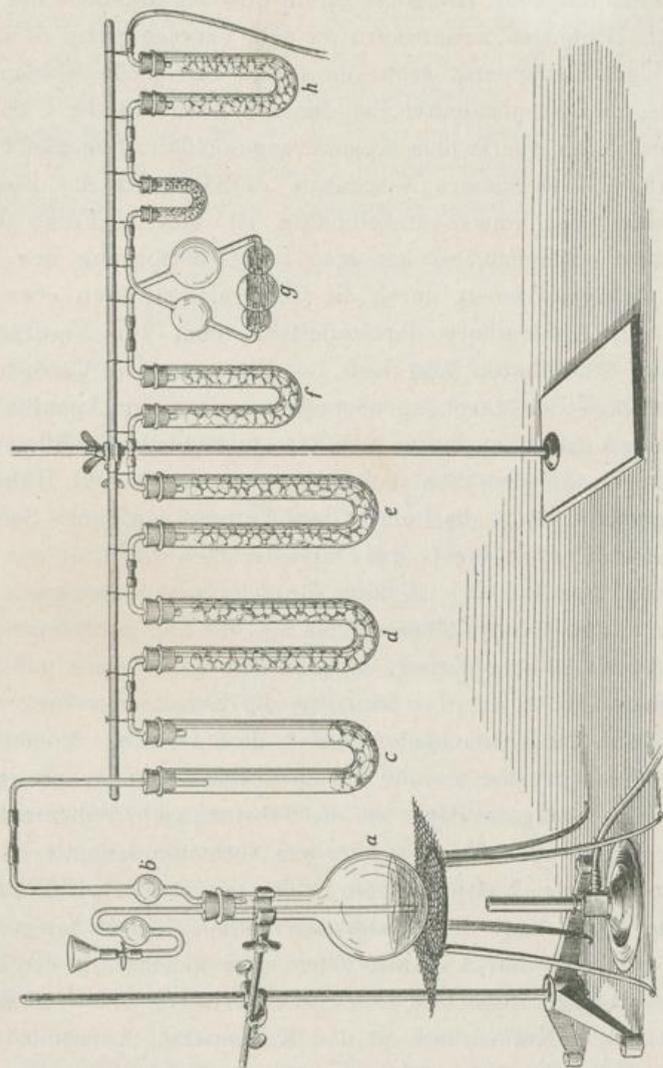


Fig. 6.

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.

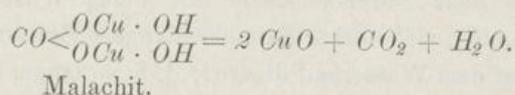
Man bringt in den Kolben *a* 1 bis 2 g der fein zerriebenen Substanz und etwa 50 ccm Wasser, schliesst den Quetschhahn und giesst in den oberen Theil der Trichterröhre die Zersetzungssäure. Man öffnet alsdann den Quetschhahn so weit, dass die Säure tropfenweise in den Kolben einfliesst und die Gasentwicklung 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 Aetzkalistückchen 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 erkalt-
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.