

IV.

Die wichtigeren Trennungen.

A. Metalle.

Erste und zweite Gruppe.

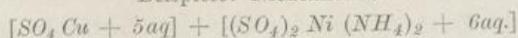
Kupfer und Silber.

Beispiel: Silbermünze.

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

Kupfer und Nickel¹.

Beispiele: Nickelmünze.



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

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

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

Zinn und Blei.

Beispiel: Schnellloth.

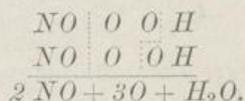
Zinn und Kupfer.

Beispiel: Bronze.

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

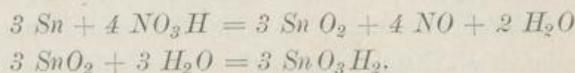
Kupfer wird im Filtrat von der Metazinnsäure, ev. nach vorausgegangener Concentration, mit Natronlauge in der Siedehitze ausgefällt, wenn Kupfer und Zinn zu trennen sind.

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



Diese Gleichung drückt das constante Oxydationsverhalten der Salpetersäure aus.

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



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

Quecksilber und Kupfer.

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

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

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

Quecksilber und Blei.

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

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

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

Quecksilber und Wismuth.

Beispiel: $HgCl_2 + BiOCl$.

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

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

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

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

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

Antimon und Blei.

Beispiel: Letternmetall.

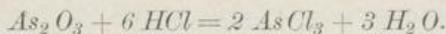
Man erhitzt die möglichst zerkleinerten Lettern — etwa 1 g — so lange mit einer Salpetersäure von oben angegebener Concentration, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind und sich ein weisser pulveriger Niederschlag ausgeschieden hat. Hierauf verdampft man vollständig zur Trockne, zieht den Rückstand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

Arsen und Antimon.

Trennung nach EMIL FISCHER.

Beispiele: As_2O_3 + Brechweinstein,
 As_2O_3 + Sb_2O_3 .

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



Wenige Säure

C H O K
C O O H
C O O H
C H O - S b - O

$(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$

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

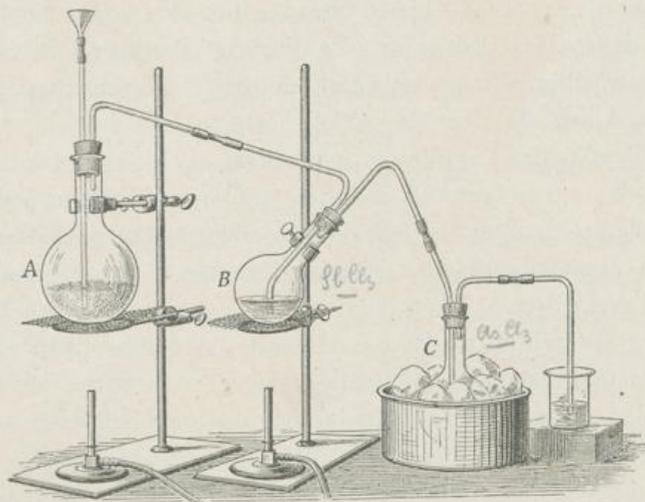


Fig. 7.

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

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

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

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

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

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

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

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

Antimon und Zinn.

Beispiel: Britanniametall.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Beispiel: $As_2O_3 + HgCl_2$

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

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

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

Dritte Gruppe.

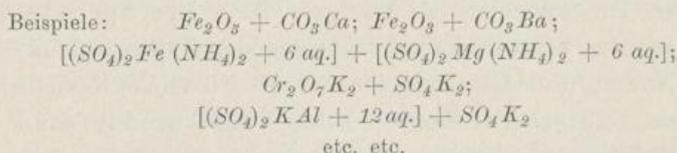
Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der ersten und zweiten Gruppe zu trennen.

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

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

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

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



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

Aluminium und Eisen.

Beispiel: Alaun + Eisenalaun.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aluminium und Chrom.

Beispiel: Alaun + Chromalaun.

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

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

Eisen und Kupfer.

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

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

pag. 45

pag 24

Vierte Gruppe.

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

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

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

Zink und Kupfer.

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

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

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

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

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

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

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

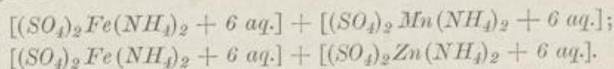
Zink und Blei.

Beispiele: Legirung; $ZnO + PbO$.

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

Eisen und Zink. — Eisen und Mangan.

Beispiele:



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

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

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

Nach dieser Methode können auch

Aluminium und Zink. — Aluminium und Mangan

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

Chrom und Zink. — Chrom und Mangan.

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

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

¹ Durch andauerndes Kochen wird der Niederschlag schleimig.

² Wird durch Neutralisation von Ammoniak mit verdünnter Essigsäure erhalten.

Zink und Mangan.

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

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

Zink und Nickel (+ Kupfer).

Beispiele: Neusilber.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

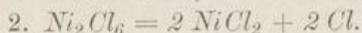
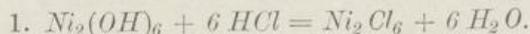
Kobalt und Nickel.

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

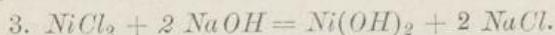
2. Methode (nach LIEBIG). Diese Trennung des Kobalts vom Nickel beruht auf dem verschiedenen Verhalten der mit Cyankalium dargestellten Doppelcyanüre $K_2Ni(CN)_4$ und $K_2Co(CN)_4$ gegen unterchlorig-, bezw. unterbromigsaures Alkali bei Gegenwart von Kalilauge; Nickel wird hierbei als schwarzes Oxydhydrat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

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

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



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



Fünfte Gruppe.

Baryum und Strontium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Sr$.

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

Baryum und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Ca$.

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

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

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

Strontium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Sr + SO_3Ca$.

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

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

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

Sechste Gruppe.

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

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

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

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

Magnesium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ca + MgO$.

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

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

Magnesium und Kalium. — Magnesium und Natrium.

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

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

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

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

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

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

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

Kalium und Natrium.

Beispiel: $KCl + NaCl$.

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

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

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

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

a) Aus der Chloridbestimmung.

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

S = abgewogene Substanzmenge von Chlorkalium + Chlor-
natrium.

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

C = gefundene Chlormenge.

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

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

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

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

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

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

Es gelten die Gleichungen:

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Aus der Sulfatbestimmung.

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

S = gewogene Substanzmenge von Kaliumsulfat + Natriumsulfat,

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

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

$$1 \text{ SO}_4\text{K}_2 \text{ enthält } \frac{96,06}{174,36} = 0,551 \text{ SO}_4 \text{ und}$$

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

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

$$1 \text{ SO}_4\text{Na}_2 \text{ enthält } \frac{96,06}{142,16} = 0,676 \text{ SO}_4 \text{ und}$$

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

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

Es gelten die folgenden Gleichungen:

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

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

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

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

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

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

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

B. Trennung von Säuren.

Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KJ$.

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

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

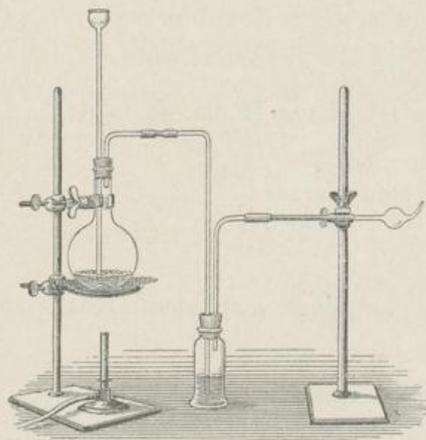


Fig. 8.

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

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

auf den gesammten Chlor-Jodsilberniederschlag umzurechnen.

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

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

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

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

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KBr$.

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

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

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

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

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KBr + KJ$.

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

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

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff [nebeneinander].

Beispiel: $KCl + KBr + KI$.

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

V.

Die Analyse einiger Mineralien.

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

Analyse von natürlich vorkommendem Sulfat.

Schwerspath.

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

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