

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff [nebeneinander].

Beispiel: $KCl + KBr + KI$.

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

V.

Die Analyse einiger Mineralien.

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

Analyse von natürlich vorkommendem Sulfat.

Schwerspath.

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

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

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

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

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

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

Analyse natürlich vorkommender Carbonate.

Dolomit.

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

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

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

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

Spatheisenstein

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

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

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

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

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

Analyse natürlich vorkommender Schwefelmetalle.

Schwefelkies.

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

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

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

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

Arsenikkies.

Bestandtheile: Arsen, Eisen, Schwefel.

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

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

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

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

Zinkblende.

Bestandtheile: Zink, Eisen und Schwefel.

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

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

Analyse natürlich vorkommender Silikate.

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

Orthoklas.

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

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

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

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

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

Granat.

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

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

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

Augit. (Hornblende.)

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

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

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

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

Olivin.

Bestandtheile: Magnesium, Eisen, Kieselsäure.

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

Analyse eines natürlich vorkommenden Oxydes.

Zinnstein

besteht aus viel Zinnoxid und wenig Eisenoxyd.

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

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

Analyse natürlich vorkommender Sulfosalze.

Fahlerz und Rothgültigerz.

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

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

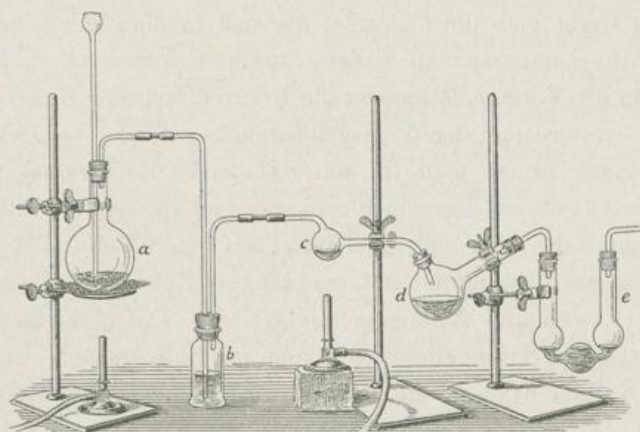


Fig. 9.

Apparat zur Zersetzung des Fahlerzes im Chlorstrom.

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

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

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

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

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

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

Analyse natürlich vorkommender Phosphate.

Phosphorit. Apatit.

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

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

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

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