

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper*).

§. 96.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits ins Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkte der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmässig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem anderen, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend, handeln wir denn im

*) Die Ueberschrift dieses Abschnittes könnte möglichenfalls zu der Meinung Veranlassung geben, es seien in demselben die Maassmethoden nicht enthalten. Es ist dies jedoch der Fall; denn auch das Ziel dieser Methoden ist ja die Ermittlung des Gewichts der Körper. Worin sie sich unterscheiden, ist nur die Methode, nach welcher sie dies Ziel erreichen.

geg
we
ver
Met
auf
Kör
geth
stof
sers

näm
sch
sei
wäg
eine
mu
nebr
zu k
tita
gefu
übe
wen
Grü
einz

wed
Me
Fehl
Aus
wort
ohne
zu t
Mes
Reag
leer
Grö
der
ren
eine
was

so s
lösl
troch

gegenwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung im freien Zustande oder in Verbindungen verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall oder ein Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kenntnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan haben, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln und die Elemente, welche mit Wasserstoff Säuren bilden, bei den entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmässigsten in Lösung gebracht wird, seine Auflösung, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt oder nach denen überhaupt — etwa mit Hülfe einer Maassmethode — seine Quantität ermittelt wird, seine Bestimmung. Bei der letzteren haben wir einmal die praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Genauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letzteren Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grosse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte und Messgefässe nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Grössen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden, betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen, dass bei Maassanalysen die

Endreaction in der Regel erst durch einen kleinen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit eintritt, der sich je nach Verdünnung, Temperatur u. s. w. nicht immer ganz gleich bleibt etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Ungenauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens, unvorsichtigen Titirens etc. sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von Fehlerquellen frei ist, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe gibt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit grössere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Strontianbestimmungen mittelst Schwefelsäure leicht statt 100,0 Theilen Strontian nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich soeben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wie viel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein- für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt, beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt; denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass eine mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet es sich am Anfange, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem anderen Orte nicht vollständig auswäscht und dergleichen, so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt. — Als Regel kann man feststellen, dass eine Analyse bessere Arbeit beurkundet, wenn sie einen kleinen Verlust zeigt, als wenn sie einen Ueberschuss ergibt.

Als ein bei Gewichtsanalysen allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient end-

lich noch aufs Nachdrücklichste empfohlen zu werden, dass man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaften (Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Ich lasse aus diesem Grunde alle Körper, welche im Laufe einer Analyse gewogen worden sind, zwischen Uhrgläsern aufheben, bis die ganze Arbeit fertig ist. Es bleibt so die Möglichkeit, jeden Körper nochmals auf eine Verunreinigung zu prüfen, auf deren mögliches Vorhandensein man manchmal erst später aufmerksam wird. — Da die Eigenschaften der zur Wägung kommenden Körper im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich im vierten Abschnitte damit, auf die bezüglichen Paragraphen des dritten zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitte unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrensweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

§. 97.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden häufig am zweckmässigsten durch andauern des gelindes Glühens in bedeckten Tiegeln in kohlen-saures Kali übergeführt. Erhitzt man zum Schmelzen, so wirkt die Kohle auf das kohlen-saure Kali; es entweicht Kohlenoxyd und das kohlen-saure Kali enthält Aetzkali. Beim Verkohlen findet ein geringer, beim Erhitzen zum Schmelzen (was daher zu vermeiden) ein weiterer Kaliverlust Statt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird nach §. 68 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien oder kohlen-sauren Kalis vergleiche §. 219 und 220.

Man verwandelt zweckmässig in

1. Schwefelsaures Kali: Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc.
2. Salpetersaures Kali: Kaustisches Kali und Verbindungen des Kalis mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlen-saures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).
3. Chlorkalium: Im Allgemeinen kaustisches Kali und Kalisalze mit schwachen, flüchtigen Säuren, namentlich auch solchen, welche durch Salpetersäure zerlegt werden, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besonderen schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.
4. Kaliumplatinchlorid: Kalisalze mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Säuren, z. B. phosphorsaures, borsaures Kali.

Im borsauren Kali lässt sich das Kali auch als schwefelsaures Kali bestimmen (§. 136), im phosphorsauren Kali als Chlorkalium (§. 135).

Als Kaliumplatinchlorid kann man, ausser in den angeführten, das Kali überhaupt in allen Salzen bestimmen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind. Diese Bestimmungsform des Kalis ist ferner deswegen besonders wichtig, weil es die ist, in welcher es vom Natron etc. geschieden wird.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand in einem Platintiegel oder einer Platinschale, und wägt ihn (§. 42). Vor dem Glühen muss der Salzurückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmählich zu steigern, der Tiegel oder die Schale muss wohl bedeckt sein, andernfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt-schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure zunächst durch Glühen (am besten durch die schief von oben auf den Schalendeckel geleitete Gasflamme), zuletzt mit kohlen-saurem Ammon hinwegzuschaffen (siehe §. 68).

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendasselbst. Man beachte namentlich, dass sich derselbe klar lösen und dass die Lösung neutral reagiren muss. — Sollten Spuren von Platin zurückbleiben, so sind diese, sofern man die Schale nachher leer zu wägen beabsichtigt, zu bestimmen und von dem Gewichte des Schaleninhaltes abzuziehen. Hätte man

dagegen die Schale anfangs leer gewogen, so dürfte dieser Abzug nicht stattfinden. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliesst aber keine Fehlerquellen ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässrige Lösung mit einer Quantität reiner Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht, und das noch vorhandene saure schwefelsaure Kali durch Behandeln mit kohlen-saurem Ammon in neutrales verwandelt (§. 68). Da das Austreiben grösserer Mengen von Schwefelsäurehydrat sehr unangenehm ist, so vermeide man einen bedeutenden Ueberschuss. Sollte man zu wenig genommen haben, so merkt man dies leicht daran, dass zuletzt keine Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen. Man befeuchtet alsdann den Rückstand aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. — Kleinere Mengen von Chlorkalium etc. kann man im trocknen Zustande im Platintiegel selbst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, vorausgesetzt, dass der Tiegel geräumig ist. — Bei Brom- und Jodkalium sind Platingefässe zu vermeiden.

2. Bestimmung als salpetersaures Kali.

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind genau. — Bei dem Ueberführen des kohlen-sauren Kalis in salpetersaures ist §. 38 zu berücksichtigen.

3. Bestimmung als Chlorkalium.

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln oder Schalen und nicht zu stark (nur bis zur dunklen Rothglühhitze) erhitzt werden, sonst erleidet man leicht durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate. — Anstatt das Chlorkalium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln. Diese Methode bietet bei einer einzelnen Bestimmung keine Vortheile, gewährt aber bei einer Reihe von Versuchen Zeitersparniss.

Will man bei Bestimmung des Kalis im kohlen-sauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen, geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlen-saure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim

Abdampfen und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlen-saure Ammon und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen.

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlor-kalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zugegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt eine concentrirte, möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergießt man mit Weingeist von etwa 80 Proc., lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süsst mit Weingeist aus, trocknet bei 100° C. und wägt (§. 50).

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure, zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässrige Lösung, fügt alsdann etwas Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu, versetzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α.* angegeben. —

Eigenschaften des Niederschlages §. 68. Die Methode erfordert genaues Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert befriedigende Resultate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Kaliumplatinchlorid auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Bei genauen Analysen verdampft man die alkoholischen Waschwasser unter Zusatz von etwas reinem Chlornatrium und bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur fast zur Trockne und übergießt den Rückstand wiederum mit Weingeist. Man erhält so noch etwas wenig Kaliumplatinchlorid, welches man entweder zu dem Hauptniederschlage bringt oder auf einem besonderen Filterchen sammelt und nach der sogleich anzugebenden Methode als Platin bestimmt. — Der Zusatz von etwas Chlornatrium zum Platinchlorid hat den Zweck, der Zersetzung vorzubeugen, welcher das reine Platinchlorid leichter unterliegt als das Natriumplatinchlorid enthaltende, wenn es in alkoholischer Lösung verdampft wird. — Man vermeide die Einwirkung der oft ammoniakhaltigen Atmosphäre des Laboratoriums, damit sich nicht Platinsalmiak bildet, welcher das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen würde.

Da das Sammeln eines Niederschlages auf einem gewogenen Filter zeitraubend und bei geringen Quantitäten auch ungenau ist, so sammelt man kleine Mengen Kaliumplatinchlorid (bis etwa 0,03 Grm.) besser auf einem ganz kleinen, nicht gewogenen Filter, trocknet, bringt den in das

Filt
tie
ver
ein
hitz
wir
blo
gies
bis
tro
was
ein,

pete
stin
Nat

1
3

4

fels

als

ents
ode

Filter eingewickelten Niederschlag in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel, lässt das Filter langsam verkohlen, nimmt alsdann den Deckel weg, verbrennt die Filterkohle und lässt den Tiegel erkalten. Man legt jetzt eine ganz kleine Quantität reine Oxalsäure in denselben, bedeckt und erhitzt anfangs gelinde, zuletzt stark. Durch den Zusatz der Oxalsäure wird die vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids, welche durch blosses Glühen nicht gut zu erreichen ist, sehr erleichtert. Man übergiesst den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Wasser, wäscht das Platin aus, bis das letzte Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht und wägt das Platin. In der Regel kann dieses Auswaschen durch blosses Decantiren bewirkt werden. — Man sieht leicht ein, dass 1 Aeq. Platin einem Aequivalent Kalium entspricht.

§. 98.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 97) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 69 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien und kohlensauren Natrons vergl. §. 219 u. 220.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron,
3. Chlornatrium:

Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.

4. Kohlensaures Natron:

Kaustisches Natron, doppelt-kohlensaures Natron, Natronsalze mit organischen Säuren, auch salpetersaures Natron und Chlornatrium.

Im borsäuren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 136).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium, salpetersaures oder kohlensaures Natron (s. §. 135).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt sie (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz.

Letztere Methode ist vorzuziehen. Man beachte dabei, dass, wenn Kohle auf schmelzendes kohlen-saures Natron wirkt, Kohlenoxyd entweicht und Aetznatron in nicht unerheblicher Menge entsteht.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand in einem bedeckten Platingefäss (§. 42). Man hat nicht, wie bei dem schwefelsauren Kali, durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem entfernt. In Betreff der Ueberführung von Chlornatrium etc. in schwefelsaures Salz gilt das beim Kali Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kalis (§. 97) Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kalis als Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlen-saures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht mässig und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 69.

Will man kaustisches Natron als kohlen-saures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässrige Lösung mit überschüssigem kohlen-sauren Ammon, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt-kohlen-saures Natron führt man in einfach-kohlen-saures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt-kohlen-saure Natron in Lösung, so verdampft man dieselbe in einer geräumigen Silber- oder Platinschale zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlen-saures wägen zu können, glüht man dieselben in einem anfangs bedeckten, später offenen Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmählich zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, stellt man den Tiegel schief, legt den Deckel daran (siehe oben §. 52, Fig. 60), und gibt eine schwache Rothglühhitze, bis die Kohle möglichst verbrannt ist. Alsdann erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle

ab,
saur
glü
Zwe
Die
doch

über
die
rein
zur
setzt
den
kohl

den
unter
wend

Am
wede
ausg
Häuf
lume

1.

2.

3.

ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft unter Zusatz von etwas kohlen-
saurem Ammon das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und
glüht den Rückstand. Der Zusatz des kohlen-sauren Ammons hat den
Zweck, etwa gebildetes Aetznatron in kohlen-saures Natron überzuführen.
Die Methode liefert zwar bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate,
doch ist ein kleiner Natronverlust beim Verkohlen nicht zu vermeiden.

Soll salpetersaures Natron oder Chlornatrium in kohlen-saures Salz
übergeführt werden, so kann dies einfach dadurch geschehen, dass man
die wässrige Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von vollkommen
reiner Oxalsäure unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers wiederholt
zur Trockne verdampft. Hierbei entweicht alle Salpetersäure, theils zer-
setzt, theils unzersetzt, ebenso alle Chlorwasserstoffsäure. Glüht man jetzt
den Rückstand, bis die überschüssige Oxalsäure entfernt ist, so bleibt
kohlen-saures Natron.

§. 99.

3. Ammoniumoxyd (Ammon).

a. Auflösung.

Das Ammon, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommen-
den Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem
unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden noth-
wendig, die Ammonsalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammon wird nach §. 70 entweder als *Chlorammonium* oder als
Ammoniumplatinchlorid gewogen. In diese Formen kann man es ent-
weder direct oder indirect (das heisst: nachdem man es als Ammoniak
ausgetrieben und wieder an eine Säure gebunden hat) überführen. —
Häufig wird das Ammon auch mittelst Maassanalyse, selten aus dem Vo-
lumen des Stickgases bestimmt.

1. In Chlorammonium lässt sich direct überführen das Ammoniak-
gas und seine wässrige Lösung, sowie die Ammonsalze, welche
schwache flüchtige Säuren enthalten (kohlen-saures Ammon, Schwefel-
ammonium etc.)
2. In Ammoniumplatinchlorid lassen sich direct alle diejenigen
Salze überführen, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B.
schwefelsaures, phosphorsaures Ammon etc.
3. Die Austreibung des Ammoniaks aus den Ammonverbin-
dungen und die darauf sich gründenden Bestimmungen sind bei
allen Ammonsalzen zulässig, ebenso die Ermittlung des Ammons
aus dem Volumen des Stickstoffs.

Da die Austreibung des Ammoniaks auf trockenem Wege (durch Glühen mit Natronkalk), sowie die Bestimmung desselben aus dem Volumen des Stickgases genau in derselben Weise ausgeführt wird, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so verweise ich in Betreff dieser Methoden auf den Abschnitt über organische Elementaranalyse und führe hier nur die Methoden an, welche sich auf Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege gründen. — In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung des freien Ammoniaks verweise ich auf §. 219 und 220.

1. Bestimmung als Chlorammonium.

Hat man Chlorammonium in wässriger Lösung, so verdampft man im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt (§. 42). Die Methode gibt genaue Resultate. Der Verlust durch Verdampfen von Salmiak ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (Nr. 15) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuches. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammon dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht. Hat man mit kohlensaurem Ammon zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl, wie auch das Erwärmen bis zur Austreibung des kohlensauren Gases in einem schief stehenden Kolben vor. Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft. Anstatt das Chlorammonium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln (vergl. Chlorkalium §. 97. 3).

2. Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid (§. 97. 4.) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach α , bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach β .

Die Methode gibt genaue Resultate. Zur Controle kann man das Filter mit dem Platinsalmiak glühen und das Ammon noch einmal aus dem zurückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Das Glühen muss in einem bedeckten Tiegel und bei sehr allmählich gesteigerter Hitze geschehen. Am besten ist es, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählich gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung

aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak. — Sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid sammelt man auf einem nicht gewogenen Filter und führt sie nach dem Trocknen durch Glühen ohne Weiteres in Platin über*).

3. Bestimmung durch Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege.

Diese Methode, welche bei allen Ammonsalzen angewendet werden kann, lässt sich auf zweierlei Weise ausführen.

a. Austreibung durch Destillation mit Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch, anwendbar in allen Fällen, in welchen nicht neben den Ammonsalzen stoffstoffhaltige organische Materien vorhanden sind, aus denen beim Kochen mit Kalilauge etc. Ammoniak entwickelt werden kann.

Man wägt die auf Ammongehalt zu prüfende Substanz in einem kleinen, 3 Centimeter langen, 1 Centimeter weiten Glasröhrchen ab und bringt sie sammt diesem in einen Kolben, in welchem sich eine geeignete Menge mässig concentrirte Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch befindet, die, um jede Spur von Ammon zu entfernen, längere Zeit gekocht worden, dann aber wieder vollständig erkaltet ist, stellt den Kolben schief auf ein Drahtnetz und verbindet ihn ungesäumt mittelst einer stumpfwinklig gebogenen Glasröhre mit dem Glasrohr eines kleinen Kühlapparates. Das untere Ende dieses Rohrs führt man in eine nicht zu kleine, fest angepasste tubulirte Vorlage, aus deren Tubulus ein Schenkelrohr in ein Uförmiges Rohr führt.

Soll das ausgetriebene Ammoniak maassanalytisch bestimmt werden, so bringt man eine abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Salzsäure (§. 215) grösserentheils in die Vorlage, kleinerentheils in das Uförmige Rohr, giesst in letzteres noch etwas Wasser und färbt die vorgeschlagenen Flüssigkeiten mit 1 oder 2 Cubikcentimeter Lackmustinctur roth. Das Kühlrohr tauche nicht in die Flüssigkeit der Vorlage; die im Uförmigen Rohre enthaltene Flüssigkeit muss den unteren Theil des Rohrs vollkommen erfüllen, darf aber nur wenig in die aufsteigenden Schenkel reichen, da sonst beim Durchstreichen von Luftblasen leicht etwas von der Flüssigkeit herausgetrieben wird. — Die Quantität der vorgeschlagenen Säure muss mehr als hinreichend sein, alles entwickelte Ammoniak zu binden.

Nachdem der Apparat vorgerichtet ist und alle Theile gut schliessen, erhitzt man den Kochkolben bis zum gelinden Sieden seines Inhaltes, und

*) Bei directen Versuchen, aus reinem und vollständig wasserfreiem Platinsalmiak das Platin durch vorsichtiges Glühen zu gewinnen, erhielt einer meiner Schüler, Herr Lucius, 44,1 bis 44,30 Proc. statt 44,30.

erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfließenden Tropfen schon längere Zeit aufgehört haben, die vorgeschlagene Flüssigkeit an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen. Nachdem man den Stopfen des Kochkolbens gelüftet, lässt man eine halbe Stunde stehen, giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, spült wiederum mit kleinen Mengen Wasser nach, bestimmt schliesslich die Quantität der noch freien Säure durch titrirte Natronlauge, erfährt so die durch Ammoniak gebundene Säure und berechnet hieraus die Menge des letzteren (§. 220). Resultate genau.

Soll das ausgetriebene Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden, so schlägt man eine beliebige, aber überschüssige Menge Salzsäure vor und bestimmt den entstandenen Salmiak entweder durch blosses Abdampfen nach 1., besser aber als Ammoniumplatinchlorid nach 2.

b. Austreibung durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme, nach Schlösing. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung, in einem flachen Gefässe und bei geringer Flüssigkeitshöhe an der Luft stehend, ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit gänzlich verdunsten lässt, und kommt in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Anwesenheit durch kochende Alkalien zersetzbarer organischer stickstoffhaltiger Substanzen den Gebrauch der in 3. a. angegebenen Methode unmöglich macht, also z. B. bei der Bestimmung des Ammons in Harn, Düngern etc.

Man bringt die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit, deren Volumen nicht über 35 Cubikcentimeter betragen soll, in ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern und einen Durchmesser von 10 bis 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, dessen Höhlung mit Quecksilber gefüllt ist. Man biegt nun aus einem massiven Glasstab einen Dreifuss, stellt denselben in das die Ammonsalzlösung enthaltende Gefäss, setzt auf ihn eine Untertasse oder flache Schale, welche 10 Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure oder Schwefelsäure (§. 215) enthält, stürzt über die ganze Vorrichtung ein Becherglas, hebt es auf der einen Seite so weit nöthig, lässt aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinlängliche Menge Kalkmilch zu der Ammonsalzlösung strömen, drückt dann das Becherglas rasch nieder und beschwert es durch eine Steinplatte. Man lässt nun 48 Stunden stehen, hebt dann die Glocke auf und bringt ein feuchtes rothes Lackmuspapier in dieselbe. Bleibt dasselbe roth, so ist die Austreibung des Ammoniaks beendet, andernfalls müsste man die Glocke nochmals aufsetzen. Statt Becherglas und Quecksilberteller kann man recht gut auch eine abgeschliffene, am Rande gefettete Glocke nehmen, welche luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufgesetzt wird. Am meisten empfiehlt sich eine Glocke, welche oben einen mit einem gut schliessenden Glasstopfen versehenen Tubulus hat, weil man durch diesen, zur Prüfung, ob die Bindung des Ammoniaks beendet ist, ein Stückchen rothes Lackmuspapier mit-

telst eines Fadens leicht einführen kann, ohne die Glocke aufheben zu müssen.

Nach Schlösing sind 48 Stunden immer hinreichend, um 0,1 bis 1,0 Grm. Ammoniak aus 25 bis 30 Cubikcentimeter Lösung auszutreiben. Ich kann dies jedoch nur für kleinere Mengen bis 0,3 zugeben, grössere erfordern öfters längere Zeit, weshalb ich es immer vorziehe, mit Substanzmengen zu arbeiten, welche nicht mehr als höchstens 0,3 Grm. Ammoniak enthalten.

Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und gebunden ist, ermittelt man mit titrirter Natronlauge die Menge der noch freien Säure und so auch die des Ammoniaks (§. 220).

§. 100.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion.

Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches (LiO, SO_2) gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses Glühen entfernt werden. — Auch das in Wasser schwer lösliche und beim Glühen unzersetzt schmelzende kohlensaure Lithion ist gut wägbar, während das an der Luft zerfliessliche und beim Glühen an feuchter Luft in Chlorwasserstoffsäure und Lithion übergehende Chlorlithium sich zur Gewichtsbestimmung des Lithions nicht eignet.

Bei Gegenwart anderer Alkalien führt man das Lithion zum Behufe seiner Gewichtsbestimmung am besten in basisch phosphorsaures Lithion ($3 \text{LiO}, \text{PO}_5$) über. Zu dem Ende dampft man die Lösung mit einer genügenden Menge von phosphorsaurem Natron (welches ganz frei sein muss von phosphorsäuren alkalischen Erden) und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne ein, übergiesst mit Wasser in hinreichender Menge, um die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen zu lösen, fügt ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zu, digerirt in gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammonflüssigkeit aus. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt. Erhält man hierdurch nochmals etwas phosphorsaures Lithion, so ist es der Hauptmenge zuzurechnen. Durchschnittlich erhält man statt 100 Thln. Lithions 99,61 Theile.

Ist die Menge des Lithions relativ sehr gering, so entfernt man zuerst durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze (Chlor-, Brom-, Jodmetalle oder salpetersaure, nicht aber schwefelsaure Salze) den grösseren Theil der Kali- oder Natronverbindungen, auf dass man bei der Trennung des phosphorsäuren Lithions von

den löslichen Salzen nicht zu viel Wasser anwenden muss und hierdurch Verlust an Lithion erleidet (W. Mayer*).

Das basisch phosphorsaure Lithion hat, wenn es sich ausscheidet, die Formel $3 \text{LiO}, \text{P O}_5 + \text{aq}$. Es löst sich in 2539 Theilen reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, verliert bei 100°C . sein Wasser vollständig, backt, wenn es rein ist, bei mässigem Rothglühen nicht zusammen (Mayer a. a. O.).

Die gegen die Mayer'sche Methode der Lithionbestimmung von Rammelsberg**) gemachten Einwürfe fand ich unbegründet. — Nach meinen Erfahrungen muss man die Filtrate und Waschwasser nicht bloss das erste Mal, sondern wenigstens noch ein zweites Mal, überhaupt so lange wieder in einer Platinschale abdampfen, bis sich der Rückstand in der verdünnten Ammonflüssigkeit klar löst. Das phosphorsaure Lithion kann bei 100°C . getrocknet oder nach §. 53 geglüht werden, bevor man es wägt. Im letzteren Falle trage man Sorge, das Filter von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert. Ich erhielt so (Anal. Belege Nr. 63) statt 100 Thln. kohlen-sauren Lithions beim Trocknen 99,84, 99,89 und 100,41, — beim Glühen 99,66 und 100,05. — Das erhaltene phosphorsaure Lithion war frei von Natron.

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 101.

1. B a r y t.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt sowie mehrere Barytsalze sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit fast alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlen-saurem Natron-Kali schmelzt etc. (s. §. 132).

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 71 entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlen-*

*) Annal. der Chem. und Pharm. 98. 193. In dieser Abhandlung hat Mayer auch nachgewiesen, dass ein phosphorsaures Natron-Lithion von bestimmter Zusammensetzung (Berzelius) oder wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg) nicht existirt.

**) Pogg. Annal. 102. 443.

saurer Baryt, selten (nur bei Trennung vom Strontian) als *Kieselfluorbaryum* bestimmt. Hat man denselben im reinen Zustande oder als kohlen-saures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:

- a. *Durch Fällung*: Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nichtflüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.

2. Kohlensauren Baryt:

- α. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.
- β. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei Weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlen-sauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will. — Enthält eine Flüssigkeit oder trockene Substanz Körper, welche die Ausfällung des Baryts als schwefelsaures oder kohlen-saures Salz verhindern (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure, s. §. 71. a. und b.), so sind solche auf passende Art zu beseitigen, bevor man zur Fällung schreitet.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. *Durch Fällung.*

Man erhitzt die mässig verdünnte Barytlösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf (und daher nöthigenfalls erst durch Abdampfen oder Zusatz von kohlen-saurem Natron davon zu befreien ist) in einer Platin- oder Porzellanschale, auch wohl in einem Glasgefässe, zum beginnenden Sieden, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält einige Zeit in einer dem Siedepunkte sehr nahen Temperatur, lässt ein paar Minuten absitzen, giesst die überstehende fast klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, kocht den Niederschlag drei bis vier Mal mit Wasser aus, bringt ihn endlich auch aufs Filter und wäscht noch so lange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt. Alsdann trocknet man den Niederschlag und verfährt damit nach der §. 53 angegebenen Methode. — Verfährt man in Betreff des Auswaschens nach dieser Weise,

so ist der Niederschlag vollkommen rein und gibt auch an kochende Essigsäure keine und an kochende Salpetersäure keine irgend wägbare Spur von Chlorbaryum mehr ab *), wenn die Lösung Chlorbaryum enthalten hatte.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von in sehr geringem Ueberschusse zugesetzter reiner Schwefelsäure im Wasserbade ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht den Rückstand.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 71. — Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, mässig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammon, fügt kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammon zugesetzt hat, trocknet und glüht (§. 53). Eigenschaften des Niederschlages §. 71. Diese Methode gibt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist. Der directe Versuch Nro. 64 ergab 99,79 statt 100,00. — Enthält die Lösung Ammonsalze in grösserer Menge, so ist der Verlust weit erheblicher, da solche die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträchtlich steigern.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt nun den Tiegel schief, legt den Deckel daran, glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch Nro. 65 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden. Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Be-

*) Ich erwähne dies im Hinblick auf die Angabe Siegle's (Journ. für prakt. Chem. 69. 142), nach welcher man aus dem mit Wasser vollständig ausgewaschenen, bei Schwefelsäureüberschuss entstandenen schwefelsauren Baryt durch Essigsäure und Salpetersäure noch geringe Mengen von Chlorbaryum ausziehen kann.

feuchten mit kohlen saurem Ammon, so hat man einen weiteren Verlust, weil durch das Glühen des kohlen sauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 102.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt genau das beim Baryt §. 101 Angeführte.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 72 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlen saures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:

- a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontianverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

2. Kohlensauren Strontian:

- α. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen.
- β. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung gibt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl frei gelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen. — Wie bei der Bestimmung des Baryts, so hat man auch bei der des Strontians zu beachten, ob nicht Körper zugegen sind, welche die Ausfällung hindern würden (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure etc.), und nöthigenfalls diese zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*a. *Durch Fällung.*

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder

Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt zwölf Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässriger Lösung dagegen erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 66 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 67, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, wie bei Baryt (§. 101. 1. b.) angegeben.

2. Bestimmung als kohlensaurer Strontian.

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlensaurer Baryt (§. 101. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Niederschlages §. 72. — Diese Methode gibt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefelsäure in wässriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 68 ergab 99,82 anstatt 100,00. —

Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. K a l k.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim Baryt (§. 101) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Kleine Kalkmengen führt man zuweilen anstatt in kohlen-sauren in kaustischen Kalk über. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkali-metrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:

- a. *Durch Fällung*: Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.

2. Kohlensauren Kalk:

- a. *Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon*: Alle in Wasser löslichen Kalksalze.
- b. *Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon*: Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Salze ohne Ausnahme.
- c. *Durch Glühen*: Kalksalze mit organischen Säuren.

Von diesen Methoden wendet man die 2. b. am häufigsten an. Sie gibt nebst der 1. b. die genauesten Resultate. Die 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen. Da manche Körper (citronensaure, metaphosphorsaure Alkalien) die Ausfällung des Kalks durch die angegebenen Fällungsmittel beeinträchtigen oder verhindern, so sind solche, sofern sie zugegen sein sollten, zuerst auf passende Art zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 2 Raumtheile Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht mässig (§. 53). — Eigenschaften des Niederschlages §. 73. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 69 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 101. 1. b.).

2. *Bestimmung als kohlenaurer Kalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 101. 2. a.) und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 73. Die Methode gibt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust. Enthält die Lösung Salmiak oder ähnliche Ammonsalze in beträchtlicher Menge, so ist derselbe weit grösser.

Wäscht man nicht mit ammonhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe ebenfalls nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 70 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,00.

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon.

a. *Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.*

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heissen Lösung kohlensaures Ammon in genügendem Ueberschuss, alsdann etwas Ammon zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es mindestens 12 Stunden an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man giesst jetzt die klare Flüssigkeit vorsichtig und so, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein pas-

sendes Filter, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantiren mit heissem Wasser aus und spült ihn endlich mit heissem Wasser auf das Filter. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugießen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist. Am Glase festhaftende Theilchen nimmt man mit einer gerade und kurz abgeschnittenen Federfahne weg. Sollte dies nicht gelingen, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäss mit Ammon und fügt den entstandenen Niederschlag zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht an, so geht die Flüssigkeit oft trüb durchs Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, am Platindraht und so, dass die Asche in die Höhlung des Tiegeldeckels kommt (§. 53). Man legt nunmehr letzteren verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben ganz schwach roth glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 5 bis 10 Minuten, während welcher man den Deckel von Zeit zu Zeit abnimmt. Ich pflege bei diesem Erhitzen die Lampe mit der Hand unter dem Tiegel hin und her zu bewegen, weil, wenn man sie fest darunter stellt, die Hitze gar leicht zu hoch steigt. Man lässt schliesslich unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weiss sein muss und kaum einen Stich ins Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlen-saures Ammon hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde und wägt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführte Operation, und zwar so lange, bis das Gewicht constant bleibt. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlen-saurem Ammon immer überheben kann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 73. Diese Methode gibt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 71 ergab 99,99 statt 100,00.

Ist die Menge des erhaltenen oxalsauren Kalkes sehr gering, so ziehe ich es vor, denselben in kaustischen oder in schwefelsauren Kalk zu verwandeln. Um ersteres zu bewerkstelligen, glüht man den oxalsauren Kalk in einem kleinen Platintiegel heftig und hinlänglich lange über dem Gasgebläse, — die Ueberführung in schwefelsauren Kalk dagegen vollbringt man am bequemsten nach Schrötter's Methode, indem man den oxalsauren Kalk mit reinem schwefelsauren Ammon glüht.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk wohl auch auf einem

gewogenen Filter zu sammeln und bei 100° C. getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist $2 \text{ Ca O, C}_4 \text{ O}_6 + 2 \text{ aq.}$ Diese Methode ist umständlicher und weniger genau, als die erst angeführte. Der directe Versuch Nr. 72 ergab 100,45 statt 100,00.

Anstatt den oxalsauren Kalk als solchen oder in Form von kohlen-saurem etc. Kalk zu wägen, kann man die Menge des darin enthaltenen Kalkes auch maassanalytisch ermitteln, und zwar nach zwei ganz verschie-denen Methoden.

- a. Man glüht denselben, führt ihn hierdurch in ein Gemenge von koh-lensaurem und kaustischem Kalk über und bestimmt die Menge des Kalkes alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode, oder
- b. man bestimmt in dem wohl ausgewaschenen, noch nicht getrockneten oxalsauren Kalk die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) und bringt für je $\frac{1}{2}$ Aeq. zweibasischer Oxalsäure 1 Aeq. Kalk in Rechnung (Hempel).

Diese beiden maassanalytischen Bestimmungsmethoden geben, richtig ausgeführt, Resultate, welche eben so genau sind, als die durch Wägung erhaltenen, vergl. analyt. Belege Nr. 73. Sie sind namentlich dann empfehlenswerth, wenn man eine ganze Reihe von Kalkbestimmungen zu machen hat. — Unter Umständen kann es auch vortheilhaft sein, den Kalk mit einer abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder vierfach oxalsaurem Kali zu fällen, abzufiltriren, im Filtrate die überschüssige Oxalsäure zu bestimmen und aus der gebundenen die Menge des Kalks zu berechnen (Kraut*).

β. Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Ab-dampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach *α.*, ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammon ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und endlich essigsaures Natron zu, lässt absitzen und verfährt im Uebri-gen nach *α.* Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diesem Wege an die Basen des essigsauren Natrons und oxalsauren Ammons gebunden und deren Säuren, welche den kleesauren Kalk kaum lösen, dafür in entspre-chender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 74 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

*) Chem. Centralbl. 1856. 316.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlen-saurem Ammon (welches man zweckmässig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier. Zur Controle kann man den kohlen-sauren Kalk in reinen oder schwefel-sauren Kalk überführen, siehe b. *α.*, oder alkalimetrisch bestimmen (§. 223).

§. 104.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate und Aluminate) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 74 entweder als *schwefel-saure*, als *pyrophosphor-saure* oder als *reine Magnesia* gewogen. Im kaustischen oder kohlen-sauren Zustande kann dieselbe auch alkalimetrisch bestimmt werden, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefel-saure Magnesia:

- a. *Direct*: Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
- b. *Indirect*: Alle in Wasser löslichen Magnesiaverbindungen und solche darin unlösliche, welche sich unter Abscheidung ihrer Säure in Salzsäure lösen (im Falle keine Ammonsalze zugegen sind).

2. Pyrophosphor-saure Magnesia:

Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.

3. Reine Magnesia:

- a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leichtflüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.
- b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die directe Bestimmung als schwefel-saure Magnesia ist, wo sie angeht, zu empfehlen. — Die indirecte Bestimmung dient nur bei einigen Trennungen und wird wo möglich vermieden. — Die Bestimmung als pyrophosphor-saure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch

bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. — Die Bestimmung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach §. 135 analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

a. Directe.

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu binden, verdampft im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig, nach Auflegen des Deckels stärker (zweckmässig durch die schief von oben auf den Deckel wirkende Gasflamme), bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim stärkeren Erhitzen keine Schwefelsäurehydratdämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug Schwefelsäure zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht zu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Resultate genau.

b. Indirecte.

Man setzt zu der in einem Kolben befindlichen, auf 100° C. erhitzten Magnesialösung klares gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss, erhält eine Zeit lang bei einer dem Kochpunkte nahen Temperatur, filtrirt ab, wäscht mit kochendem Wasser vollkommen aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit warmer, etwas verdünnter Salzsäure, wäscht letzteres sorgfältig aus und verfährt alsdann nach a. Sollte sich beim Zusatz der Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden (ein Zeichen, dass man die Kohlensäure der Luft bei der Operation nicht hinlänglich von dem Barytwasser abgeschlossen hatte), so kann man entweder absitzen lassen, filtriren und das Filtrat eindampfen, — oder man dampft geradezu ein, wägt, löst in salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryt ab, bestimmt sein Gewicht (§. 101. 1. a.) und zieht dieses von dem erst erhaltenen ab. — Man erhält ein um ein Geringes zu niedriges Resultat, weil das Magnesiahydrat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Ausserdem ist die Methode ein wenig zu complicirt, um ganz genaue Resultate zu versprechen.

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesialösung mit Salmiak und fügt Ammon in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hier-

dur
von
dan
pho
dem
sons
dass
und
schl
eine
das
mit
von
abla
bero
troch
und
linde
volls
spira
erkal

Die
Resu
Ausw
mon

statt

gan
alsda
bis d
stand
samer
zu we
chen.
Salpet
nesia
Hitze

durch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden wohl bedeckt und ohne Erwärmen stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Niederschlag auf das Filter und spült die letzten Theilchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht behutsam so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure und etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz schwaches Opalisiren zeigen. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 53) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man in der Platinspirale, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt.

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. Die Methode gibt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzu langem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser die nöthige Menge Ammon zuzufügen.

Die directen Versuche Nr. 75 a. und b. ergaben 100,43 und 100,30 statt 100,00.

3. Bestimmung als reine Magnesia.

a. In Magnesiasalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmählich stärker, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel und glüht, bis der Rückstand völlig weiss geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Die Methode gibt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blosses Glühen in Magnesia überführen; selbst schwefelsaure Magnesia, in einem Platintiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt, verliert ihre Schwefelsäure vollständig

(Sonnenschein). Ich kann dies in Betreff kleiner Mengen vollkommen bestätigen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem, in Wasser aufgeschlämmten Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab, trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 53). In Betreff anderer Methoden, welche denselben Zweck erreichen lassen und bei Trennungen oft bequemer sind, vergl. 153. B. 4 (17 bis 21).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd, (Titansäure).

§. 105.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden der Mehrzahl nach von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach sehr heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlen-saurem Natron, Kalihydrat oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen, welche der Einwirkung concentrirter Salzsäure widerstehen, lassen sich durch anhaltendes Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zersetzen, z. B. der gewöhnliche Thon.

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird nach §. 75 nur in einer einzigen Form gewogen, nämlich als *reine Thonerde*. — In diese Form bringt man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Fällung als basisch-essigsäure oder basisch-ameisensäure Thonerde kommt nur bei Trennungen vor.

Man kann verwandeln in:

Reine Thonerde:

- a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.
- b. *Durch Erhitzen oder Glühen*: *α.* Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Säuren, z. B. salpetersaure Thonerde. — *β.* Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Bei der Bestimmungsart a. ist sorgfältig zu beachten, dass die Thonerdelösung keine organischen Substanzen enthalten darf, welche die Fällung verhindern oder beeinträchtigen würden, z. B. Weinsteinsäure, Zucker etc. Wären solche zugegen, so müsste die Lösung nach Zusatz von kohlenurem Natron und Salpeter in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen, dann mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure digerirt und die Lösung filtrirt werden, ehe man zur Fällung schreiten könnte. — Die Bestimmungsarten b. *α.* und *β.* können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstigen fixen Substanzen vorhanden sind. — In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. *Durch Fällung.*

Man versetzt die in einem Becherglase oder einer Schale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in geringem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis das freie Ammoniak entwichen ist, bis somit die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Man lässt alsdann absitzen, giesst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne jenen aufzurühren, giesst siedendes Wasser zum Niederschlag, rührt um, lässt wieder absitzen, wäscht auf diese Art drei Mal durch Decantiren aus; bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser vollends aus, trocknet ihn lange und sehr gut, glüht (§. 52) und wägt. Beim Glühen gibt man am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockene Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust, — zuletzt glüht man stark.

War die Lösung eine schwefelsaure, so bleibt, wenn man nach angegebener Weise verfährt, der Niederschlag leicht schwefelsäurehaltig, man erhält somit ein zu hohes Resultat. Man muss daher den Niederschlag zuletzt der Hitze des Gasgebläses 5 bis 10 Minuten lang aussetzen.

Hierdurch wird die zurückgehaltene Schwefelsäure sicher entfernt. Fehlt hierzu die Gelegenheit, so muss man entweder den ausgewaschenen oder auch den mässig geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure lösen (was nur durch andauerndes Erwärmen mit starker Säure gelingt) und dann nochmals mit Ammon fallen; oder man muss anfangs das schwefelsaure Salz durch Zersetzen mit salpetersaurem Bleioxyd, von dem man nur einen ganz geringen Ueberschuss zufügt, in salpetersaures verwandeln, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und dann entweder nach a. oder b. verfahren.

Die Eigenschaften des Thonerdehydrates und der geglühten Thonerde siehe §. 75. Die Methode gibt bei Befolgung der angegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammonsalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammon an und filtrirt man, ohne denselben durch Kochen oder auch durch längeres Stehenlassen an einem warmen Orte zu entfernen, so kann man sehr beträchtlichen Verlust erleiden. Derselbe wird um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist, und je grösser der Ammoniaküberschuss. — Ein blosses Auswaschen auf dem Filter ist bei der gelatinösen Beschaffenheit des Thonerdehydrates häufig ungenügend, ein blosses Auswaschen durch Decantiren liefert sehr viel Waschwasser, daher man zweckmässig beide Methoden, so wie angegeben, vereinigt.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren. Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat, geradezu dieses in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmählich aufs Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes §. 75. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure. Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104. 3. a.).

§. 106.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhydrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmel-

zen n
Chro
säure
zurüc
deute
lung
Alkali
siehe

I
stande
als Hy
bestim
Menge
metho
sollen.

1. R
a.

b.

2. Ch
un
Die
Borsäur
Abschni

1.

Ma
trirten,
setzt so
dem Nie
lich) ers
auf dem
glüht (§.
Presen

zen mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend. — Häufig zieht man dem Schmelzen mit Kalihydrat eine Behandlung vor, wobei das Chromoxyd zugleich oxydirt und in chromsaures Alkali übergeführt wird, siehe 2. — Die Auflösung des Chromeisensteins siehe §. 160.

b. Bestimmung.

Das Chromoxyd wird bei directer Bestimmung immer im *reinen Zustande* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Es kann aber auch bestimmt werden, indem man es in Chromsäure verwandelt und deren Menge ermittelt, zu welchem Zwecke einfache Gewichts- und Maassmethoden zu Gebote stehen, die bei der Chromsäure beschrieben werden sollen.

Man kann verwandeln in:

1. Reines Chromoxyd:

- a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird, sofern keine die Fällung hemmenden oder beeinträchtigenden organischen Substanzen, z. B. Weinstein- säure, Oxalsäure etc., zugegen sind.
- b. *Durch Glühen*: α . Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoff- säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. — β . Chromoxydsalze mit organischen Säuren.

2. Chromsäure, oder genauer chromsaures Alkali: das Chromoxyd und alle seine Salze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

1. Bestimmung als Chromoxyd.

a. Durch Fällung.

Man fügt zu der in einem Becherglase befindlichen, nicht zu concen- trirten, auf 100° C. erhitzten Lösung Ammon im geringen Ueberschuss, setzt so lange einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos (nicht mehr röth- lich) erscheint, lässt absitzen, wäscht drei Mal durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen und glüht (§. 52). Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmählich zu

steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglügen durch Umherspritzen Verlust. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 76. Die Methode gibt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, sehr gute Resultate.

b. Durch Glühen.

a. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 105).

b. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104).

2. *Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.* (Die Bestimmung der letzteren siehe §. 130.)

Es sind zu diesem Zwecke die folgenden Methoden vorgeschlagen und empfohlen worden.

a. Man versetzt die Lösung des Chromoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, bis zur Wiederauflösung des Oxydhydrats, leitet in die kalt gewordene Flüssigkeit Chlor, bis die Farbe gelbroth geworden ist, versetzt mit überschüssigem Kali oder Natron, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird hierdurch zersetzt, und der Rückstand besteht somit aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall (Vohl).

b. Man erhitzt im Silbertiegel Kalihydrat bis zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die zu oxydirende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Sobald dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt ist, fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff, zugleich färbt sich die Masse immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig. Vor Verlusten muss man sich sorgfältig hüten (H. Schwarz).

c. Man löst das Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge, setzt Bleihyperoxyd in genügendem Ueberschusse zu und erwärmt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, in welcher alles Chrom als chromsaures Bleioxyd in alkalischer Lösung ist. Man filtrirt vom überschüssigen Bleihyperoxyd ab, setzt zum Filtrat Essigsäure bis zum Vorwalten und bestimmt das Gewicht des niederfallenden chromsauren Bleioxyds (G. Chancel*).

*) Compt. rend. 43. 927.

§. 107.

Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure.

Die Titansäure wird stets als solche gewogen; ihre Abscheidung wird entweder durch Fällung mittelst eines Alkalis oder durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen bewerkstelligt. — Zur Fällung saurer Titansäurelösungen bedient man sich des Ammons, vermeidet einen erheblichen Ueberschuss desselben, lässt den dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter vollständig aus, trocknet und glüht nach §. 52. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so bringt man nach dem ersten Glühen etwas kohlen-saures Ammon in den Tiegel, um deren etwaigen Rest sicher zu entfernen. Die geglühte Titansäure ist rasch zu wägen, da sie etwas hygroskopisch ist.

Hat man Titansäure in schwefelsaurer Lösung oder ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser in Lösung gebracht, so gelingt es, aus der stark verdünnten Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure vollständig auszufällen, auch lässt sie sich, so abgeschieden, mit reinem Wasser gut auswaschen. Beim Glühen des getrockneten Niederschlages setzt man etwas kohlen-saures Ammon zu. Versucht man die gleiche Art der Abscheidung bei verdünnten salzsauren Lösungen, so scheidet sich die Titansäure erst dann vollständig ab, wenn man die Flüssigkeit ganz zur Trockne verdampft, auch geht der Niederschlag beim Auswaschen mit reinem Wasser milchig durchs Filter, weshalb man demselben Säure zusetzen muss.

Das Titansäurehydrat, kalt gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet, ist in Salzsäure vollständig, im anderen Falle unvollständig löslich. Die Titansäure, durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen gefällt, ist in verdünnten Säuren nicht löslich. Die geglühte Titansäure löst sich auch in concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber bei andauerndem Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Am leichtesten gelingt ihre Lösung, wenn man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd schmelzt und die Masse mit viel kaltem Wasser behandelt. Beim Schmelzen mit kohlen-saurem Natron entsteht titansaures Natron, das — mit Wasser behandelt — saures titansaures Natron zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst. — Die Titansäure (TiO_2) besteht aus 60,98 Proc. Titan und 39,02 Proc. Sauerstoff.

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul,
Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

§. 108.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen. Zur Lösung des Schwefelzinks verwendet man am besten Salpetersäure oder Königswasser.

b. Bestimmung.

Das Zink wird nach §. 77 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelzink* gewogen. Die Ueberführung in die erstere Form wird vermittelt entweder durch Fällung als basisch kohlen-saures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen. — Ausser diesen gewichtsanalytischen Methoden sind verschiedene maassanalytische in Vorschlag und Ausführung gekommen.

Man kann verwandeln in:

1. Zinkoxyd:

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Zinkoxyd:*

Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelzink:*

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen.*

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelzink:

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. c. ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlen-saures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Die Methoden 1. b. oder 2. wendet man hauptsächlich in den Fällen an, in welchen 1. a. unzulässig ist. Sie dienen namentlich auch zur Scheidung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich

hierbei ein wenig Zink reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach 1. a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe am besten als Schwefelzink. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsaauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. — Die maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Zinks kommen namentlich bei technischen Untersuchungen zur Anwendung und werden daher im speciellen Theile besprochen werden.

1. *Bestimmung als Zinkoxyd.*

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Zinkoxyd.*

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung in einem geräumigen Gefässe, am besten einer Platinschale, bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlen-saures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht ihn nach der §. 53 angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern so viel als möglich vom Niederschlage zu befreien. — Enthält die Auflösung Ammonsalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlen-saurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammonsalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grossen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlen-sauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Chlorammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es entsteht hierdurch unter allen Umständen ein geringer Niederschlag. Derselbe ist jedoch bei normalem Verfahren so gering, dass er erst nach vielständigem Stehen in Gestalt leichter unwägbarer Flocken sichtbar wird und in der Regel vernachlässigt werden kann. Ist er bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 77. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber, und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch. Man prüfe auch, ob

sich derselbe ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst, was namentlich dann unerlässlich ist, wenn man in einem Glasgefässe gefällt hat.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben enthaltene hinlänglich verdünnte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Ammon, bis die Reaction eben alkalisch geworden, fügt farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben mit Wasser (dessen Menge — wenn die Grösse des Kolbens richtig gewählt war — nicht mehr gross sein wird) bis in den Hals an, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und zwar mit Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium, stets aber etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dreimaliger Wiederholung filtrirt man alsdann erst die abgegossene Flüssigkeit, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Man legt dann — wenn man nicht vorzieht, das Schwefelzink nach 2. zu bestimmen — das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit mässig verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsauerm Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden (Belege Nr. 76). Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser behandelt man das Schwefelzink, wie bereits erwähnt. — Kleine Mengen von Schwefelzink lassen sich auch direct in Oxyd überführen, wenn man sie in einem offenen Platintiegel erst längere Zeit gelinde, dann aber möglichst stark glüht. Die Eigenschaften des Schwefelzinks siehe §. 77. c.

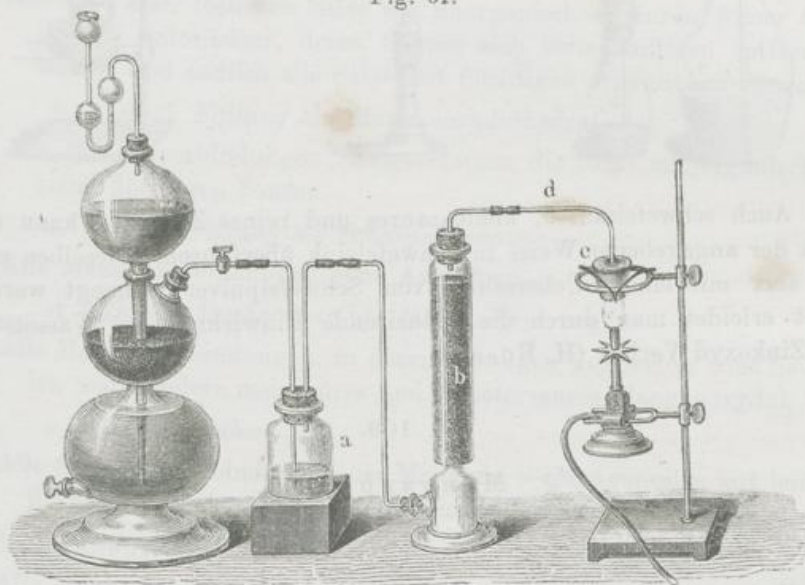
c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt. Die Einwirkung reducirender Gase ist dabei sorgfältig zu vermeiden.

2. Bestimmung als Schwefelzink.

Anstatt das nach 1. b. gefällte Schwefelzink in Salzsäure zu lösen, und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch in Wasserstoff glühen und wägen. H. Rose*), welcher dieses Verfahren vor Kurzem angegeben und empfohlen hat, bedient sich dazu des folgenden Apparates.

Fig. 61.



a enthält concentrirte Schwefelsäure, *b* Chlorcalcium. Der Porzellantiegel *c* ist mit einem durchbohrten Porzellan- oder Platindeckel versehen. In die Oeffnung desselben passt die das Gas zuführende Porzellan- oder Platinröhre *d*. Sie ruht mit einem ringförmigen Vorsprung auf dem Deckel und reicht in den Tiegel bis zu einiger Entfernung vom Boden. — Nachdem das Schwefelzink im Filter getrocknet ist, bringt man es in den gewogenen Porzellantiegel, fügt die Asche des Filters hinzu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoffgas in nicht zu starkem Strome ein, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zu starker Rothgluth, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Schwefelzink.

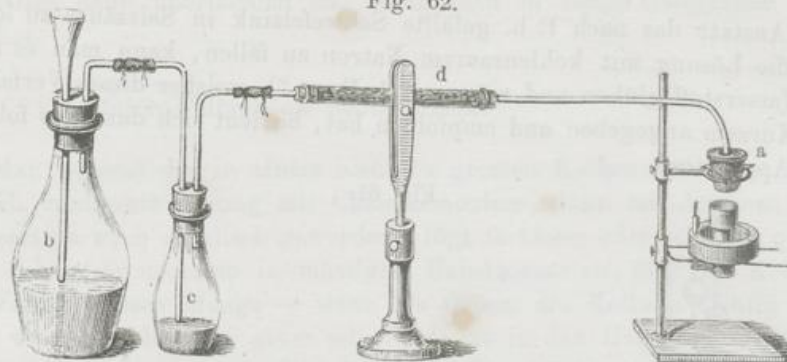
Statt des oben angeführten Apparates, der nicht Jedem zu Gebote steht, kann auch der nachstehende einfachere, Fig. 62 (a. f. S.), angewendet werden; doch bietet der erstere, weil man den Gasstrom reguliren kann, grössere Bequemlichkeit.

Die Versuche von Oesten, welche H. Rose als Belege der Genauig-

*) Pogg. Annal. 110, 128.

keit dieser Bestimmungsmethode mitgetheilt hat, gaben sehr gute Resultate.

Fig. 62.



Auch schwefelsaures, kohlensaures und reines Zinkoxyd kann man nach der angegebenen Weise in Schwefelzink überführen. Dieselben müssen aber mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gemengt werden, sonst erleidet man durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf Zinkoxyd Verlust (H. Rose).

§. 109.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, und zwar eine dem Sauerstoff äquivalente Menge, welchen die fragliche Oxydationsstufe mehr enthält als das Manganoxydul. Die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erhitzung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 78 entweder als *Oxyduloxyd*, als *Mangansulfür* oder als *schwefelsaures Manganoxydul* gewogen. In die Form des Oxyduloxyds bringt man es entweder durch Fällung als kohlensaures Oxydul oder als Oxydulhydrat, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan oder eine Abscheidung als Manganhyperoxyd vorhergeht, oder endlich geradezu durch Glühen. — Maassanalytisch lässt sich das Mangan nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen, von denen die eine auf jede Manganoxydullösung anwendbar ist, welche keine sonstigen, eine alkalische Ferridecyanalium reducirenden Stoffe enthält,

während die andere nur zulässig ist, wenn man das Mangan in einer ganz bestimmten höheren Oxydationsstufe und frei von anderen Körpern, welche beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln, hat.

Man kann verwandeln in:

1. Manganoxyduloxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, ferner diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen entfernen lassen, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Manganoxydulhydrat:*

Alle Manganverbindungen, ausgenommen die Salze mit organischen nicht flüchtigen Säuren.

c. *Durch Fällung als Schwefelmangan:*

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd:*

Alle Manganverbindungen, in deren Lösungen nur wenig freie Säure ist, insbesondere essigsäures und salpetersäures Manganoxydul.

e. *Durch Glühen:*

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Mangansulfür:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

3. Schwefelsäures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind.

Die Methode 1. e. ist einfach und genau, aber nur selten anwendbar. Die Methode 1. a. ist die gebräuchlichste, sie wird bei freigestellter Wahl der 1. b. vorgezogen. Die Methode 1. c. und 2. werden hauptsächlich angewandt, wenn die Methoden 1. a. oder b., etwa wegen Anwesenheit einer nicht flüchtigen organischen Substanz, unzulässig sind, sowie bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen. Zu letzterem Zwecke dient auch die Methode 1. d. Das Verfahren 3. ist zuweilen bequem, liefert aber nur annähernde Resultate. — Im phosphorsauren und borsäuren Manganoxydul bestimmt man letzteres entweder nach der Methode 1. b., indem die Salze, aus saurer Lösung durch Kali niedergeschlagen, beim Kochen mit Kaliüberschuss vollständig zerlegt werden, oder nach 2. — Im kieselsäuren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140) nach 1. a. — Chromsäures Manganoxydul zerlegt man nach §. 130. — Die maassanalytische Bestimmungsweise durch Reduction von Ferridcyankalium ist ganz neu und vorzugsweise für technische Ar-

beiten geeignet, bei denen nicht die höchste Genauigkeit verlangt wird. — Die Bestimmung des Mangans aus der Menge des beim Kochen seiner Oxyde mit Salzsäure entwickelten Chlors wird namentlich angewandt, um die Oxydationsstufen des Mangans festzustellen, und gestattet auch eine Bestimmung des Mangans neben anderen Metallen (s. Abschn. V.)

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Man vollbringt die Fällung genau wie die des kohlensauren Zinkoxyds (§. 108. 1. a.) und wäscht auf gleiche Art aus. Erscheint das Filtrat oder Waschwasser nicht vollkommen klar, so lässt man solche an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden stehen. Es scheidet sich dann noch ein geringer Niederschlag ab, den man auf einem besonderen Filterchen sammelt. — Nachdem der Niederschlag getrocknet, glüht man ihn nach der in §. 53 angegebenen Methode. Man gibt so lange bei abgenommenem Deckel heftige Hitze, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt. — Man hat dabei das Eindringen reducirender Gase in den Tiegel zu verhindern. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 78. Die Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass man das Glühen lange genug fortsetzt und hinlängliche Hitze gibt. — Man prüfe zuletzt den Niederschlag, ob er nicht alkalisch reagirt, und (nachdem er aus dem Platintiegel genommen worden) ob er sich ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt die nicht zu concentrirte Lösung, am besten in einer Platinschale mit reiner Natron- oder Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure kocht man eine Zeit lang mit überschüssigem Alkali. — Eigenschaften des Niederschlages §. 78. Genauigkeit und Prüfung des Niederschlages wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Man versetzt die in einem verhältnissmässig kleinen Kolben enthaltene nicht zu verdünnte Lösung mit etwas Salmiak (wenn noch kein Ammonsalz in genügender Menge zugegen), dann, sofern die Flüssigkeit sauer ist, mit Ammon, bis sie neutral oder kaum alkalisch reagirt, fügt gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben bis in den Hals mit Wasser (dessen Menge natürlich nicht bedeutend sein soll), verstopft den Kolben, lässt an einem warmen Orte mindestens 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet

hierzu
Salz
Bei d
sonde
filtrir
Niede
Trich
nicht
man
Filter
Schwe
pier s
bei ri

M
die ei
oxydu
hinzug
schläg
und I
aus, t
asche
unrich
essigsä
durch
man d
in gle
oxyds
rathen
des M
säure
Trennu

M
bei los
render
führun
ger an
gebläse
— Ha
auf, ob
den Rū

hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber etwas gelbliches Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dem dreimaligen Decantiren filtrirt man alsdann erst die abgossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn man nun nicht vorzieht, das Schwefelmangan nach 2. zu bestimmen, so übergiesst man das sammt dem feuchten Niederschlage vom Trichter genommene Filter in einem Becherglase mit Salzsäure, erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus und fällt die Lösung nach a. — Die Resultate fallen bei richtiger Ausführung befriedigend aus, vergl. auch §. 78. e.

d. Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd.

Man erwärmt die Lösung des essigsauren Manganoxyduls, oder auch die einer anderen, wenig Säure im Ueberschuss enthaltenden Manganoxydullösung, nachdem man eine genügende Menge essigsauren Natrons hinzugefügt hat, auf 50° bis 60°C. und leitet Chlorgas ein. Das Mangan schlägt sich als Hyperoxydhydrat nieder (Schiel, — Rivot, Beudant und Daguin). Man wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Kolben, fügt die Filterasche hinzu, erhitzt mit Salzsäure, filtrirt und fällt nach a. — Da es bei unrichtigem Verhältnisse zwischen freier Säure (namentlich Salzsäure) und essigsaurem Natron vorkommen kann, dass die Ausfällung des Mangans durch Chlor nicht ganz vollständig ist, so erheischt es die Vorsicht, dass man das Filtrat nach weiterem Zusatz von essigsaurem Natron nochmals in gleicher Weise mit Chlor behandelt. — Den Niederschlag des Hyperoxyds direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, kann ich nicht rathen, da er ausserordentlich leicht alkalihaltig wird. — Die Abscheidung des Mangans als Hyperoxyd durch Verdampfen seiner Lösung in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, zuletzt bei 155°C., wird bei den Trennungen besprochen werden.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig und bei Abhaltung reducirender Gase, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze (welche man fast nur mit dem Gasgebläse herorzubringen vermag) erforderlich, als zu der des Oxyduls. — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft

denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 104. 3. angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. Bestimmung als Mangansulfür.

Anstatt das nach 1. c. gefällte Schwefelmangan in Salzsäure zu lösen und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch — und diese Methode ist jedenfalls kürzer und bequemer — trocknen, unter Zusatz der Filterasche mit Schwefelpulver bestreut im Wasserstoffstrom stark (bis zum Schwarzwerden) glühen und als wasserfreies Mangansulfür wägen (H. Rose*), vergl. das analoge Verfahren bei Zink §. 108. 2. — Die nach dieser Methode von Oesten erhaltenen, von Rose angeführten Resultate sind durchaus befriedigend.

Nach dem gleichen Verfahren kann man auch schwefelsaures Manganoxydul und alle Oxydationsstufen des Mangans in Sulfür überführen.

3. Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grossem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 78. Die Resultate fallen nur durch Zufall genau aus. Erhitzt man gelinde, so erhält man meist ein zu hohes, erhitzt man stärker, durch Entweichen von Schwefelsäure ein zu geringes Gewicht (H. Rose**). Will man daher genaue Resultate, so führe man das schwefelsaure Oxydul nach 2. in Mangansulfür über.

4. Maassanalytische Bestimmung durch Reduction von Ferridcyankalium, nach E. Lenssen***).

Die Methode beruht darauf, dass aus einer Manganoxydullösung, welche so viel Eisenoxyd enthält, dass auf 1 Aeq. MnO 1 Aeq. Fe₂O₃ kommt, bei Einwirkung überschüssiger alkalischer Ferridcyankaliumlösung in der Siedhitze alles Mangan als Hyperoxyd gefällt wird, während eine entsprechende Menge Ferrocyankalium entsteht. Indem man letzteres bestimmt, erfährt man die Menge des Mangans nach dem Schema $Cy_6Fe_2, 3K + 2KO + MnO, SO_3 = 2(Cy_3Fe, 2K) + KO, SO_3 + MnO_2$. 2 Aeq. entstandenes Ferrocyankalium entsprechen somit 1 Aeq. Mangan. Die Methode setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer reduciren-

*) Pogg. Annal. 110. 122. — **) Pogg. Annal. 110. 125. — ***) Journ. für prakt. Chemie 80. 408.

der S
Oxyd
Enth
Verbi
bleibe

M
so viel
1 Aeq
eine s
zuvor
in der
nig un
kalten
Salzsä
nach §
das Fi
daduro
schlage
Marke
nes Fi
in dies
bei die
Nieder
versteh
sind se
bemerkt

a.
Zeit la
b.
und ist
einer S
Fehlerc

c.
so schw
wird al

d.
mentlic
handelt
von Ger
Laborat
Eisenox
statt 10
salz stei

der Substanzen voraus, sowie auch, dass alles Mangan als Chlorür oder Oxydul und nicht in höherer Chlor- oder Sauerstoffstufe zugegen sei. Enthält die Lösung kein Eisenoxyd, so ist der Manganniederschlag eine Verbindung von viel Hyperoxyd mit wenig Oxydul in nicht völlig gleichbleibenden Verhältnissen.

Man versetzt bei der Ausführung die saure Manganoxydullösung mit so viel Eisenchlorid, dass man sicher sein kann, auf 1 Aeq. MnO mindestens 1 Aeq. Fe_2O_3 in Lösung zu haben, und trägt die Mischung allmählich in eine siedende Ferridcyankaliumlösung, welche mit Kali- oder Natronhydrat zuvor stark alkalisch gemacht worden ist. Nach kurzem Kochen wird der in der tiefgelben Flüssigkeit befindliche braunschwarze Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volumen ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titrirt das Ferrocyankalium mit übermangansaurem Kali nach §. 147. III. Filtrirt man heiss, so werden die Resultate zu hoch, weil das Filter alsdann reducirend wirkt. — Abkürzen lässt sich die Methode dadurch, dass man nach dem Kochen die Lösung sammt dem Niederschlage in einen Messkolben spült, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auffüllt, schüttelt und absitzen lässt. Man filtrirt durch ein trockenes Filter, misst mit der Pipette ein bestimmtes Volumen ab, bestimmt in diesem das Ferrocyankalium und berechnet den Theil aufs Ganze. Dass bei dieser Abkürzung in Folge des nicht berücksichtigten Volums des Niederschlages die Resultate um ein Geringes zu hoch ausfallen müssen, versteht sich leicht. — Die Resultate, welche Lenssen als Belege anführt, sind sehr befriedigend. — Ich habe diese Methode wiederholt geprüft und bemerke dazu Folgendes:

a. Kocht man Ferridcyankaliumlösung mit reinem Kalihydrat eine Zeit lang, so bildet sich stets eine kleine Menge Ferrocyankalium.

b. Das Kalihydrat muss ganz frei sein von organischen Substanzen, und ist daher, wenn man dessen nicht sicher ist, vor der Anwendung in einer Silberschale zu schmelzen, sonst steigert sich die in a. erwähnte Fehlerquelle natürlich sehr bedeutend.

c. Das vollständige Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist so schwierig und zeitraubend, dass dadurch die Methode umständlicher wird als eine Gewichtsanalyse.

d. Die abgekürzte Methode dagegen kann in geeigneten Fällen, namentlich wenn es sich um grössere Reihen von Manganbestimmungen handelt, wobei die Manganmengen nicht zu gering und der höchste Grad von Genauigkeit nicht erforderlich ist, gute Dienste leisten. — In meinem Laboratorium wurde bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Eisenoxydsalz erhalten 97,9, — 100,12, — 98,21, — 98,99 und 100,4 statt 100, — bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Eisenoxydsalz steigert sich die Ungenauigkeit (Analyt. Belege Nr. 77).

5. *Maassanalytische Bestimmung durch Ermittlung der Chlormenge, welche die höheren Oxyde des Mangans beim Kochen mit Salzsäure entwickeln.*

Die hierzu dienlichen Methoden sind im speciellen Theile unter der Ueberschrift Braunsteinanalyse im Zusammenhange beschrieben.

§. 110.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul, in seiner gewöhnlichen Modification, werden von Salzsäure ohne Ausnahme aufgenommen. Die von Genth entdeckte, in Octaëdern krystallisirende Modification des Nickeloxyduls löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem sauren schwefelsauren Kali aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickelhyperoxyd löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickeloxydul wird nach §. 79 immer im *reinen Zustande* gewogen. Man bringt es in diese Form gewöhnlich durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in:

Nickeloxydul:

a. *Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelnickel:*

Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen:*

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2 , NO_5).

Die Bestimmungsweise c. ist sehr gut, aber selten zulässig. Die Me-

thode a. wird am häufigsten angewendet. Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nichtflüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören, oder aber die Methode b. wählen muss, welche ausserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt.

Bestimmung als Nickeloxydul.

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die Lösung mit reiner Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, decantirt, erhitzt mit neuem Wasser zum Sieden, decantirt abermals, wiederholt dies noch zwei Mal, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht (§. 53). Die Fällung wird am besten in einer Platinschale, — bei Anwesenheit von Königswasser, oder bei Ermangelung von einer hinlänglich geräumigen, in einer Porzellanschale, weniger gut in Glasgefässen vorgenommen. Gegenwart von Ammonsalzen oder von freiem Ammon beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 79. Die Methode gibt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei, und prüfe das gewogene Oxydul, ob es nicht alkalisch reagirt und ob es sich in Salzsäure klar löst.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten nach einer der beiden folgenden Methoden.

α. Zu der in einem nicht zu grossen Kolben befindlichen kalten, mässig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammon bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer als alkalisch), fügt Chlorammonium hinzu, wenn solches noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann vorsichtig und unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses farbloses oder hellgelbes, mit Schwefelwasserstoff gut gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Mischen füllt man den Kolben mit etwas Wasser bis in den Hals an, verstopft ihn und lässt etwa 24 Stunden lang ohne Erwärmen oder doch nur in mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag hat sich alsdann klar abgesetzt und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos oder schwach gelblich. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Methode. (Filtrat und Waschwasser müssen farblos oder schwach gelblich sein.) Man trocknet

alsdann den Niederschlag im Trichter und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man in der Platindrahtspirale oder auf einem Tiegeldeckel ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergießt denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigenschaften des Niederschlages §. 79. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Enthält die Lösung beim Fällen freies Ammon oder kein Ammonsalz, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel (§. 79. c.), was alsdann durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen daraus gefällt werden muss. — Wäscht man den Niederschlag nicht nach Angabe aus, so geht sehr leicht etwas Nickel in das Waschwasser über. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liesse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali oder Natron fällen.

β. Man versetzt die etwas angesäuerte Nickellösung mit doppelt-kohlensaurem Ammon, so dass die freie Säure gebunden wird, die Lösung etwas überschüssiges doppelt-kohlensaures Ammon und freie Kohlensäure enthält, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald das Nickel ausgefällt ist, was sehr leicht geschieht, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag wie in a.

Das Schwefelnickel nach dem Glühen im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelpulver, wobei es in Ni_2S übergeht, zu wägen, ist nicht räthlich, da die Zusammensetzung des Rückstandes nicht ganz constant ist (H. Rose).

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 109. 1. e.

§. 111.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt, verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen. Das von Schwarzenberg in mikroskopischen Octaëdern erhaltene Kobaltoxyduloxyd löst sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure und in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali.

b. Bestimmung.

Die genaue Bestimmung des Kobalts ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da es sich, wie Fremy gezeigt hat, durch Alkalien nicht als reines Kobaltoxydulhydrat fällen lässt, wie man früher annahm. Der dafür gehaltene Niederschlag enthält nicht allein stets kleine Mengen der Säure, sondern auch nicht unbeträchtliche Theile des Alkalis, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. — Ich hoffte dasselbe nach der Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoffgas durch Auskochen mit Wasser entfernen zu können, aber auch dies gelingt nicht. Das wiederholt ausgekochte Metallpulver bräunt Curcuma immer noch stark, wenn man es eine Zeit lang damit in Berührung lässt. — Man muss in Folge dieses Umstandes bei genauen Kobaltbestimmungen diese ältere Methode ganz verlassen.

Die besten Formen, in welche das Kobaltoxydul zum Behufe der Wägung übergeführt wird, sind das *metallische Kobalt*, das *Kobaltoxyduloxyd*, das *schwefelsaure Kobaltoxydul* und das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*. Der Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul geht häufig eine Fällung als *Schwefelkobalt* voraus.

Man kann verwandeln:

1. In metallisches Kobalt: Alle Kobaltsalze, welche durch Wasserstoffgas unmittelbar reducirt werden können (Chlorkobalt, salpetersaures, kohlen-saures Kobaltoxydul etc.).
2. In Kobaltoxyduloxyd (Co_2O_3 , CoO): Kobaltoxyd und salpetersaures Kobaltoxydul.
3. In schwefelsaures Kobaltoxydul: Alle Kobaltverbindungen, ohne Ausnahme.
4. In salpetrigsaures Kobaltoxydkali: Alle Kobaltverbindungen, welche sich in Wasser oder Essigsäure lösen.

1. Bestimmung als metallisches Kobalt.

Man verdampft die Auflösung des Chlorkobalts oder salpetersauren Kobaltoxyduls (welche frei von Schwefelsäure und von Alkali sein muss) in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, welcher in der Mitte eine kleine Oeffnung hat, leitet durch diese einen mässigen Strom trocknen, reinen Wasserstoffgases und erhitzt alsdann den Tiegel anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, zuletzt zum heftigen Glühen. Hält man die Reduction für beendigt, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, glüht auf dieselbe Art nochmals und beendigt den Versuch erst dann, wenn die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. — Resultate genau. Eigenschaften des Kobalts §. 80.

In Betreff des anzuwendenden Apparates vergl. Fig. 61 (Seite 215) oder Fig. 62 auf Seite 216.

2. *Bestimmung als Kobaltoxyduloxyd.*

Man glüht das salpetersaure Kobaltoxydul oder reine Kobaltoxyd heftig bis zu völlig constant bleibendem Gewicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 80. — Resultate genau.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul.*a. *Durch directe Ueberführung.*

Enthält eine Lösung schwefelsaures Kobaltoxydul, so verdampft man dieselbe geradezu, enthält sie eine flüchtige Säure, nach Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure (dieselbe sei im Ueberschuss, aber nur in geringem). Das Abdampfen geschieht entweder von vorn herein, oder wenigstens gegen Ende in einer Platinschale oder einem Platintiegel. Man erhitzt zuletzt vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur, die man gegen Ende bis zum gelinden Rothglühen verstärkt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Man lässt dabei, um alles Spritzen zu vermeiden, die Gasflamme zweckmässig von oben auf den Tiegeldeckel wirken.

Nach dem Wägen behandelt man das Salz mit heissem Wasser. Sollte sich der Rückstand nicht völlig lösen (ein Zeichen, dass das Salz basisch geworden ist), so löst man ihn in Salzsäure, bestimmt in dieser Lösung die Schwefelsäure nach §. 132 und findet dann die Menge des Kobaltoxyduls aus der Differenz. — Resultate genau. — Eigenschaften des schwefelsauren Kobaltoxyduls §. 80.

b. *Durch vorhergehende Fällung als Schwefelkobalt.*

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, fügt Ammon hinzu bis eben zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, füllt den Kolben mit Wasser bis in den Hals, verstopft ihn und lässt 12 bis 24 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Weise. Schliesslich trocknet man den Niederschlag und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 110. b. α .) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung, welche stets schwefelsäurehaltig ist, bestimmt man das Kobalt nach 3. a. Dabei ist zu beachten, dass man die Königswasser enthaltende Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen und den Rückstand dann erst mit wenig Wasser in die Platinschale bringen muss. — Die Fällung mit Schwefelammonium schliesst keine Fehlerquelle ein. — Eigenschaften des Schwefelkobalts §. 80.

Das Schwefelkobalt nach dem Glühen im Wasserstoffstrom zu wägen, ist unthunlich, da der Rückstand ein unconstantes Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen ist (H. Rose).

4. *Bestimmung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali* (hauptsächlich bei Trennungen in Anwendung kommend).

Man versetzt die nicht zu verdünnte Kobaltlösung (höchstens 300 Wasser auf 1 Kobaltoxydul) mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, fügt Essigsäure zu und zwar etwas mehr als erforderlich, um den anfangs entstandenen Niederschlag zu lösen, der von dem im salpetrigsauren Kali enthaltenen freien und kohlensauren Kali hervorgebracht ist. Man bedeckt das Becherglas mit einer flachen Glasschale und lässt es 12 bis 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man filtrirt den gelben Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer wässerigen Auflösung von neutralem essigsauren Kali (welche 10 Proc. Salz enthält) vollständig aus, verdrängt schliesslich die noch anhängende Lösung des essigsauren Kalis durch Weingeist von 80 Proc., trocknet den Niederschlag bei 100° C. und wägt. — Resultate sehr befriedigend (A. Stromeyer*). Eigenschaften des Niederschlages §. 80.

Anstatt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln und den getrockneten zu wägen, kann man ihn auch glühen, das Filter einäschern, den gesammten Rückstand mit etwas Schwefelsäure befeuchten, die überschüssige Schwefelsäure verjagen (siehe §. 97. 1) und den aus $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 3(\text{KO}, \text{SO}_3)$ bestehenden Rückstand wägen. Gibbs und Genth**) bedienen sich dieser Methode mit gutem Erfolge. 100 Thle. Rückstand entsprechen 18,014 Thln. Kobaltoxydul.

§. 112.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen, werden von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Chlorid. Handelt es sich darum, die Verbindungen in der Art aufzulösen, dass jede Oxydation des Oxyduls vermieden wird, so nimmt man die Auflösung in einem Kölbchen vor, durch welches man einen langsamen Strom von kohlensaurem Gase leitet, in dem man dann die Lösung auch erkalten lässt. — Manche in der Natur vorkommende Eisenoxydulverbindungen lassen sich so nicht lösen. Schmelzt man sie mit kohlensaurem Natron, so lösen sie sich zwar alsdann, aber das Eisenoxydul geht hierbei grösstentheils in Oxyd über. Man erhitzt sie daher zweckmässig im höchst fein gepulverten Zustand mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104. 309.

1 Thl. Wasser in einer zugeschmolzenen starken Röhre von böhmischem Glas 2 Stunden lang auf etwa 210° C., oder man erwärmt sie — sofern es Silicate sind — mit einer Mischung von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. starker Flusssäure in einer bedeckten Platinschale (A. Mitscherlich*). — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Die Menge des Eisenoxyduls lässt sich bestimmen: 1) indem man dasselbe in Lösung bringt, in Oxyd überführt und dieses gewichts- oder maassanalytisch bestimmt, — 2) indem man das Eisenoxydul zunächst als Schwefeleisen fällt und dieses alsdann entweder als solches wägt oder in Oxyd überführt, — 3) durch directe maassanalytische Bestimmung, — 4) aus der Quantität des Goldes, welche es aus Goldchlorid zu reduciren vermag.

Die Methoden 1) und 2) sind natürlich nur anwendbar, wenn kein Eisenoxyd neben dem Oxydul zugegen ist, — die Methode 2) wird fast nur bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Basen gebraucht. — Sehr häufig anwendbar und bei Abwesenheit anderer reducirender Substanzen besonders empfehlenswerth sind die unter 3) begriffenen Methoden. Die Methode 4) soll im Anhang zu §. 112 und §. 113 kurz besprochen werden.

Da nun die Bestimmungen des Eisens als Oxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege in §. 113 zu beschreiben sein werden, und da auch das Verfahren, Eisenoxydul als Schwefeleisen zu fällen, mit dem beim Eisenoxyd (§. 113) anzugebenden völlig übereinkommt, so bleiben hier nur die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd und die wichtigen, unter 3) genannten Methoden zu besprechen.

1. Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, beziehungsweise Chlorid.

a. In allen Fällen anwendbare Methoden.

Man erhitzt die zu oxydierende Eisenoxydullösung mit Salzsäure und trägt chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen stark nach Chlor riecht. Derselbe Zweck lässt sich auch durch Einleiten von Chlorgas oder — bei kleinen Mengen — durch Zusatz von Chlorwasser erreichen. — Muss die Lösung frei von überschüssigem Chlor sein, so erhitzt man sie schliesslich, bis aller Chlorgeruch verschwunden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 116.

- b. Methode, welche sich nur dann eignet, wenn das Eisen durch Ammon als Oxydhydrat gefällt werden soll.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Oxydullösung mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrosse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung von Untersalpetersäure (Lenssen) in noch nicht zersetzter Oxydullösung ihr Entstehen verdankt.

- c. Methoden, welche sich nur dann eignen, wenn das Eisenoxyd maassanalytisch bestimmt werden soll.

Man trägt in die salzsaure Lösung kleine Mengen künstlich bereiten, eisenfreien Manganhyperoxyds, bis sich die Lösung in Folge gebildeten Manganchlorids dunkelolivengrau färbt, und kocht bis diese Färbung und der Geruch nach Chlor verschwunden sind (Fr. Mohr), oder man trägt krystallisirtes übermangansaures Kali fest oder in concentrirter Lösung ein, bis die Flüssigkeit eben durch Uebermangansäure roth geworden und kocht alsdann, bis die erwähnte Farbe und aller Chlorgeruch verschwunden. Diese Methoden bieten den Vortheil, dass man vollständige Oxydation erreicht, ohne einen irgend bedeutenden Ueberschuss des Oxydationsmittels anzuwenden.

2. Bestimmung des Eisenoxyduls durch Maassanalyse.

a. Verfahren von Marguerite.

Das Princip desselben ist folgendes. Setzt man zu Eisenoxydullösung, welche überschüssige Säure enthält, übermangansaures Kali, so wird jene oxydirt, dieses reducirt $[10 \text{FeO}, \text{SO}_3 + 8 \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5 (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3) + \text{KO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{MnO}, \text{SO}_3)]$. Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von der man weiss, wie viel Eisen man mit 100 CC. aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit ein unbekanntes Quantum Eisen leicht bestimmen; man bringt es nämlich zuerst als Oxydul in saure Lösung, oxydirt diese genau und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Auflösung von übermangansaurem Kali man hierzu verbraucht hat.

α. Titrirung der Lösung.

Da die Darstellung der Lösung des übermangansauren Kalis (die ich der Kürze wegen Chamäleonlösung nennen will) im §. 65. 3. bereits be-

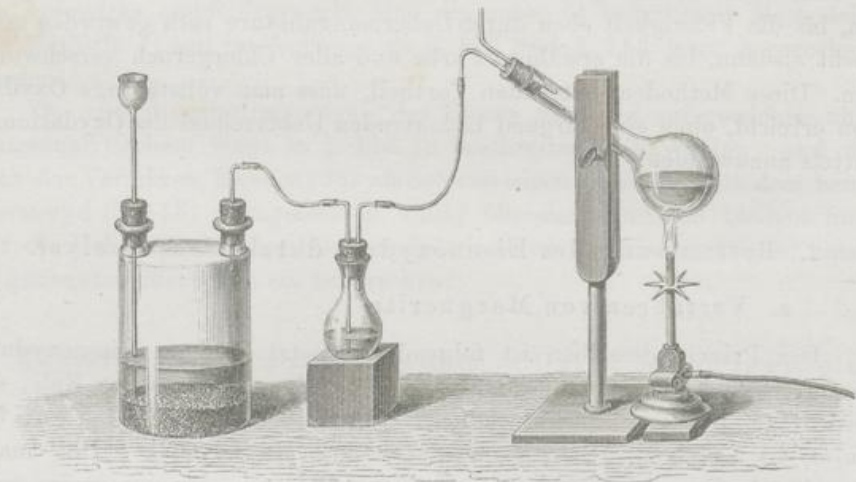
sprochen ist, so können hier sogleich die Methoden angeführt werden, welche geeignet sind, den Wirkungswerth der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekanntem Flüssigkeit festzustellen. Man kann hierzu eine der drei folgenden Methoden wählen, auch eine und die andere anwenden, um so eine Controle der Richtigkeit zu erlangen.

Ist die Chamäleonlösung aus reinem krystallisirten übermangansauren Kali bereitet, so ändert sich bei sorgfältiger Aufbewahrung ihr Gehalt nicht; enthält sie dagegen freies Kali oder mangansaures Kali, so verändert sich ihr Titre allmählich, und es muss daher in diesem Falle jeder Versuchsreihe, die an einem anderen Tage vorgenommen wird, eine neue Titrirung vorausgehen.

aa. Titrirung auf metallisches Eisen. Man wägt etwa 0,2 Grm. dünnen, blanken und rostfreien Klaviersaitendraht genau ab; bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure und ebenso viel Wasser hinzu, befestigt den Kolben in schiefer Lage mittelst eines Retortenhalters, leitet einen langsamen Strom kohlen-sauren Gases hindurch und erhitzt alsdann die Flüssigkeit zum gelinden Sieden.

Fig. 63 zeigt die Anordnung des Apparates.

Fig. 63.



Nachdem sich alles Eisen gelöst hat, lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, füllt den Kolben mit destillirtem Wasser bis zu zwei Dritteln an, bestreicht den Rand mit einer dünnen Talgschicht, giesst alsdann den Inhalt vorsichtig in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas aus und spült wiederholt mit kaltem Wasser nach. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrage etwa 200 CC. Das dieselbe enthaltende Becherglas stellt man auf ein Blatt weisses Papier, besser noch auf einen auf weissem Papier stehenden Glasuntersatz.

Mittlerweile hat man die 30 CC. fassende, in $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Gay-Lussac'sche oder Geissler'sche Bürette (§. 22. Fig. 22 und 23) bis an den Nullpunkt mit Chamäleonlösung gefüllt, von der man eine hinlängliche Quantität von vollkommen gleichmässiger Mischung und klarer Beschaffenheit vorräthig haben muss.

Man tröpfelt jetzt die Chamäleonlösung zur Eisenlösung, die man mit einem Glasstabe fortwährend umrührt. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählich langsamer. Die Flüssigkeit, welche im Beginne fast farblos war, wird nach und nach gelblich. Sobald die Tropfen langsamer verschwinden, setzt man die Chamäleonlösung sehr behutsam und in einzelnen Tropfen zu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen eine schwache, aber unverkennbare, beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt, welchen Punkt man selbst bei geringer Uebung sehr leicht und sicher trifft. Sobald die Flüssigkeit in der Bürette hinlänglich zusammengeflossen ist, liest man ab und notirt die Zahl der verbrauchten CC. — Das Ablesen (§. 22) muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens in Betreff der $\frac{1}{10}$ CC. kein Zweifel herrscht.

Hat man zu 0,2 Grm. Eisen 20 bis 30 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so ist der Concentrationsgrad der letzteren für die meisten Eisenbestimmungen gerade recht, — hat man viel weniger gebraucht, so ist die Lösung zu concentrirt. Man bringt daher den ganzen Vorrath durch Zugiessen einer entsprechenden Wassermenge zum annähernd richtigen Concentrationsgrad und wiederholt den vorher beschriebenen Versuch mit einer neuen Menge Eisen. — Hat man zu 0,2 Eisen viel mehr als 30 CC. Chamäleonlösung verwandt, so ist die Lösung zwar nicht unbrauchbar, aber das Arbeiten damit wird in dem Maasse langwieriger und unbequemer, als ihr Concentrationsgrad von dem oben angegebenen abweicht.

Nachdem der Versuch mit der Chamäleonlösung von annähernd richtiger Concentration beendigt ist, berechnet man, welche Menge Eisen sich mit 100 CC. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd überführen lässt. Es geschieht durch einen einfachen Regel-de-Tri-Ansatz. Hätte man z. B. zu 0,210 Grm. Eisen 23,5 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so wird derselbe also:

$$23,5 \text{ CC.} : 0,210 \text{ Grm.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$$

$$x = 0,8936 \text{ Grm.}$$

Da von der Richtigkeit der Titre-Stellung die Genauigkeit aller mit der Chamäleonlösung vorzunehmenden Bestimmungen abhängt, so lasse man es bei einem Versuche nicht bewenden, sondern wiederhole denselben noch einmal.

Da endlich auch der reinste Eisendraht nicht aus chemisch reinem Eisen besteht, sondern etwas Kohlenstoff enthält, so kann man bei Analysen, bei welchen es sich um einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit handelt, die abgewogene Eisendrahtmenge dadurch auf reines Eisen reduciren, dass man sie mit 0,997 multiplicirt. Man geht dabei von der durchschnitt-

lich richtigen Voraussetzung aus, dass der Draht 0,3 Proc. fremde Bestandtheile enthalte.

Stimmen bei der Titre-Stellung die Resultate in der Art überein, dass die Eisenmengen, welche 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen, bei einer Quantität von etwa 1 Gramm nur um 1 bis 3 Milligramme von einander abweichen, so sind die Resultate vollkommen befriedigend. Ist die Differenz bedeutend grösser, so ist es nothwendig, noch einen dritten Versuch anzustellen.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann man zum Auflösen des Eisens auch verdünnte Salzsäure anwenden, doch muss man dann um so vorsichtiger sein, dass die Lösung beim Titriren nicht zu concentrirt und nicht warm sei, sonst entwickelt sich Chlor und der Versuch wird weniger genau. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, wird trüb und setzt einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd und Eisenoxyd) ab. Diese Erscheinungen können auch dann eintreten, wenn man die Chamäleonlösung zu rasch oder bei mangelnder Bewegung der Eisenlösung zusetzt. Es ist am besten, Versuche, bei denen sich solche Abnormitäten gezeigt haben, zu verwerfen. — Der Umstand, dass die durch den letzten Tropfen geröthete Lösung sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, darf nicht befremden; es geschieht dies stets, denn eine verdünnte Lösung von freier Uebermangansäure hält sich nicht lange unzersetzt.

bb. Titrirung auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon. Man wägt von dem nach §. 65. 4. dargestellten reinen Salze, nachdem man die Krystalle zerrieben und zwischen glattem Fliesspapier gepresst hat, etwa 1,4 Gramm aufs Genaueste ab, löst sie in etwa 200 CC. destillirtem Wasser, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu und verfährt im Uebrigen wie in aa.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon genau $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes Eisen enthält, so wird die zur Feststellung des Wirkungswerthes von 100 CC. Chamäleonlösung erforderliche Rechnung sehr einfach. Hätten wir z. B. zu 1,400 Gramm des Eisensalzes 25 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so würde sie also

$$\frac{1,4}{7} = 0,2$$

$$25 : 0,2 = 100 : x$$

$$x = 0,8$$

War das Salz unrein, enthielt es z. B. dem Eisenoxydul isomorphe Basen (Manganoxydul, Magnesia etc.), oder war es oxydhaltig oder feucht, so erhält man den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch, weil man alsdann in der Salzmenge, deren Beziehung zur Chamäleonlösung festgestellt worden ist, einen höheren Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisengehalt voraussetzt, als solcher in Wirklichkeit vorhanden ist.

cc. Titrirung auf Oxalsäure. Die Grundlage dieses Verfahrens ist folgende:

Tröpfelt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten warmen Auflösung von Oxalsäure Chamäleonlösung, so oxydirt die frei werdende Uebermangansäure die Oxalsäure sofort zu Kohlensäure ($5\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + \text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = 10\text{CO}_2 + 2\text{MnO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3$). Zur Oxydation von 1 Aeq. Oxalsäure (einbasisch gedacht) und 2 Aeq. Eisen (im Zustande des Oxyduls) sind somit gleiche Mengen Uebermangansäure erforderlich, und es entsprechen demnach in dieser ihrer Beziehung zu Uebermangansäure 63 Theile (1 Aeq.) krystallisirte Oxalsäure 56 Theilen (2 Aeq.) Eisen.

Durch Auflösen von 6,3 Gramm reiner krystallisirter Oxalsäure (§. 65. 1.) oder 4,5 Gramm reinem, bei 100°C . getrocknetem Oxalsäurehydrat in Wasser zu 1 Liter Lösung erhält man Zehntel-Normaloxalsäurelösung, welche für vorliegende Zwecke gerade geeignet ist. Man bringt 50 CC. derselben, entsprechend 0,315 Gramm krystallisirter Oxalsäure oder 0,28 Gramm Eisen in ein Becherglas, verdünnt mit ungefähr 100 CC. Wasser, fügt 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60°C . Man stellt jetzt das Becherglas auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu. Wenn man genau nach Angabe verfährt, verschwinden die rothen Tropfen im Anfange nicht sehr schnell, später aber, wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, längere Zeit hindurch augenblicklich, ohne dass sich der mindeste Chlorgeruch *) wahrnehmen lässt. Sobald die Tropfen anfangen langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, und es gelingt alsdann sehr leicht, die Endreaction, welche in der farblosen Flüssigkeit besonders schön eintritt, durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung hervorzurufen. Die verbrauchten Cubikcentimeter derselben entsprechen 0,28 Gramm Eisen.

War die Oxalsäure nicht vollkommen trocken oder nicht ganz rein, so findet man natürlicherweise den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch. — Anstatt reiner Oxalsäure kann man auch (nach Saint-Gilles Vorschlag) krystallisirtes oxalsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq.}$) anwenden. Dasselbe ist leicht rein darzustellen, hält sich gut und lässt sich genau abwägen. Es ist jedoch nicht rathlich, eine Normallösung dieses Salzes vorrathig zu halten, da dieselbe zum Schimmeln geneigt ist. 71 Thle. des krystallisirten Salzes entsprechen 56 Thln. Eisen.

Von diesen drei Methoden, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, ist die erste die ursprünglich von Marguerite angegebene. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon hat Fr. Mohr, die Oxalsäure Hempel zuerst angewandt. Alle drei Verfahrungsweisen liefern, wenn genau gearbeitet wird und die Präparate absolut rein und trocken sind, gute und übereinstimmende Resultate.

Für mich ist die erste Methode die beruhigendste, weil sie die un-

*) Die Lösung des übermangansauren Kalis enthält oft viel Chlorkalium.

mittelbarste ist und weil man höchstens darüber im Zweifel sein kann, ob die Voraussetzung, der Draht enthalte 99,7 Proc. Eisen, auch ganz richtig sei, ein Zweifel, der aber nicht sehr belangreich ist, denn um mehr als $\frac{1}{10}$ oder $\frac{2}{10}$ Proc. wird man sich hierbei nie irren. Die Anwendung der beiden anderen Methoden ist aber, wie leicht ersichtlich, etwas bequemer, weil man bei Benutzung der zweiten das Lösen des Eisens etc. spart und beim Gebrauch der dritten gar nicht zu wägen braucht. — Dieser Vorzug, welcher früher, als man die unreine Chamäleonlösung bei jeder Versuchsreihe neu titriren musste, von Belang war, verdient jetzt, da der Titre der reinen Chamäleonlösung constant bleibt, kaum mehr Erwähnung.

Hat man sehr verdünnte Eisenlösungen zu prüfen, z. B. eisenhaltige Mineralwasser, deren Gehalt an Eisenoxydul man durch directe Oxydation mit Chamäleonlösung sehr annähernd und überaus rasch bestimmen kann, so muss man sich einer ganz verdünnten Chamäleonlösung bedienen, z. B. einer solchen, von welcher 100 CC. 0,1 Grm. Eisen entsprechen. Der Wirkungswerth derselben ist mit entsprechend kleinen Mengen von Eisen, schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder Oxalsäure direct festzustellen.

Bei solchen Titirungen kommt der Umstand, dass zum Färben von reinem angesäuerten Wasser eine gewisse Menge Chamäleonlösung erforderlich ist (welcher bei Verwendung concentrirterer Chamäleonlösung ohne Belang ist), schon wesentlich in Betracht, denn von einer so verdünnten Chamäleonlösung braucht man in der That eine messbare Quantität, um der anzuwendenden Wassermenge die gewünschte röthliche Färbung zu geben.

Man stellt sich daher entweder bei der Ermittlung des Titres eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung von Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon dar, welche etwa eben so viel Eisen enthält, als man bei dem zu prüfenden Mineralwasser voraussetzt, und verwendet bei Feststellung des Titres und bei der Prüfung der eisenhaltigen Flüssigkeit gleiche Volumina, — oder man ermittelt durch besondere Versuche die $\frac{1}{10}$ CC. Chamäleonlösung, welche erforderlich sind, um einem der beim Titriren dienenden und einem der zu prüfenden Eisenoxydullösung gleichen Volumen reinen angesäuerten Wassers die gewünschte blassrothe Färbung zu geben. Die so gefundenen $\frac{1}{10}$ CC. werden alsdann von den beim Titriren und Prüfen verbrauchten Raumtheilen der Chamäleonlösung abgezogen, und so die Volumina der zur Oxydation des Eisenoxyduls wirklich verwendeten Chamäleonlösung mit voller Sicherheit ermittelt.

β. Ausführung des Versuchs.

Dieselbe ergibt sich aus α. von selbst. Man löst die auf Eisenoxydul zu prüfende Verbindung, stets am besten unter Anwendung eines Kohlensäurestromes (s. Fig. 63 auf Seite 230), in Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, verdünnt in geeigneter Weise (wenn es sich thun lässt, etwa so, dass die Lösung einer ungefähr 0,2 Grm. Eisen enthaltenden Substanz auf etwa 200 CC. gebracht wird), setzt, wenn freie Säure in genügender

Menge noch nicht zugegen ist, ungefähr 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu, tröpfelt aus der Bürette Chamäleonlösung zu bis zur beginnenden Röthung der Flüssigkeit, und liest dann wieder ab. Da der Titre der Chamäleonlösung bekannt ist, so ergibt sich die Menge des Eisenoxyduls durch die einfachste Rechnung. — Gesetzt 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,98 Eisen, und zur Oxydation des gesuchten Eisenoxyduls waren erforderlich 25 CC., so erhalten wir den Ansatz:

$$100 : 0,98 = 25 : x$$

$$x = 0,245.$$

Somit waren 0,245 Grm. Eisen im Zustande des Oxyduls vorhanden.

Wie man zu verfahren habe, wenn die Lösung neben Eisenoxydul Oxyd enthält, wird, sofern man den Eisengehalt im Ganzen kennen lernen will, in §. 113, sofern man die Menge des Oxyds und des Oxyduls gesondert ermitteln will, im fünften Abschnitt gezeigt werden.

b. Verfahren von Penny (später empfohlen von Schabus).

Setzt man zu einer stark sauren Eisenoxydullösung zweifach chromsaures Kali, so wird das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, während die Chromsäure in Chromoxyd übergeht ($6\text{FeO} + 2\text{CrO}_3 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Löst man nun 0,1 Aeq. zweifach chromsaures Kali = 14,759 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, und 50 CC. obiger Lösung entsprechen somit 0,84 Grm. Eisen.

Man achte wohl darauf, dass das saure chromsaure Kali vollkommen rein sei, erhitze es in einem Porzellantiegel bis es eben geschmolzen ist, giesse es auf einen Porzellanscherven aus, lasse es unter dem Exsiccator erkalten, wobei es von selbst zerberstet, und wäge dann ab. Ausser der genannten Lösung bereitet man sich auch eine zehnfach verdünnte Lösung, welche somit im Liter 0,01 Aeq. saures chromsaures Kali enthält.

Sehr zu empfehlen ist es, die fertige Lösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem man mit Hilfe derselben eine bekannte Menge zu Oxydul gelösten reinen Eisens (siehe §. 112. 2. a. α. aa.) oxydirt.

Bei der Ausführung verdünnt man die Oxydullösung hinlänglich, versetzt mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge und tröpfelt alsdann unter Umrühren die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette zu. Die fast farblose Lösung wird bald anfangs hell, allmählich dunkler chromgrün. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden feinen Glasstabes einen Tropfen heraus und vereinigt ihn mit einem Tropfen einer Lösung von Ferridcyankalium, deren man viele auf einen Porzellanteller gesprengt hat. Ist die entstehende Blaufärbung noch dunkel, so braucht man mit dem weiteren Zufügen der chromsauren Kalilösung noch nicht ängstlich zu sein, fängt sie aber an schwach zu werden, so setzt man behutsamer zu, und zuletzt prüft man nach Zusatz von je zwei oder je einem Tropfen. Sobald keine Blaufärbung mehr eintritt, ist die Oxydation beendet. — Da die

Reaction so empfindlich ist, so lässt sich der Punkt auf einen Tropfen genau mit Leichtigkeit treffen. Während man am Anfange ganz kleine Tröpfchen der Lösung zur Prüfung verwendet (um den hierdurch entstehenden Substanzverlust möglichst gering zu machen), nimmt man zuletzt grössere Tropfen, damit man die Reaction recht deutlich sehen kann, und beobachtet erst nachdem die Tropfen einige Zeit in Berührung sind. — Die Genauigkeit der Resultate wird gesteigert, wenn man von der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali nur so lange zusetzt, bis die Oxydation fast beendigt ist, dann aber bis zum Schlusse die zehnfach verdünnte anwendet.

Bringt man von der eisenhaltigen Substanz genau 0,84 Gramm in Lösung, so geben die verbrauchten halben CC. der concentrirten Lösung die Procente, die der verdünnteren die Zehntelprocente von im Zustande des Oxyduls vorhandenem reinen Eisen an. — Wie bei Anwesenheit von Oxyd zu verfahren ist, wird in §. 113 gesagt werden. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so kann sich braunes chromsaures Chromoxyd bilden, auf welches die Eisenoxydullösung nicht mehr desoxydirend wirkt.

Von den beiden Maassmethoden hat die erste den wesentlichen Vorzug, dass man ohne besondere Prüfung die Beendigung der Oxydation an der eintretenden Röthung der Flüssigkeit wahrnimmt, während der zweiten der zukommt, dass sich die Lösung des chromsauren Kalis billig und bequem beschaffen und unverändert aufbewahren lässt. Seit man aber Chamäleonlösung von gleichbleibendem Gehalte darzustellen weiss, ist die Eisentitrirung mit chromsaurem Kali, wenigstens in den chemischen Laboratorien, nicht mehr häufig in Gebrauch.

§. 113.

6. Eisenoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Man nimmt alsdann die Auflösung in einem Kolben vor und beschleunigt sie durch Erwärmen, welches oft viele Stunden lang fortgesetzt werden muss. Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. — In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden behandelt wie die entsprechenden Eisenoxydulverbindungen.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 81 in der Regel als solches, seltener nach Ueberführung in Eisensulfür gewogen. Es kann ausserdem mittelst indirecter Methoden und endlich, sowohl direct, als nach vorhergegan-

ner Reduction zu Oxydul, mittelst maassanalytischer Methoden bestimmt werden. — Das Ueberführen in Oxyd geschieht entweder durch Fällung als Oxydhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefeleisen, als bernsteinsaures, als basisch essigsäures oder als basisch ameisensaures Eisenoxyd vorhergeht, oder durch Glühen. — Während die Maassanalysen sowie die nur selten in Gebrauch kommenden indirecten Bestimmungsweisen in fast allen Fällen anwendbar sind, lassen sich verwandeln in

1. Eisenoxyd:

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen oder flüchtigen organischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt.

b. *Durch Fällung als Schwefeleisen:*

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd und*

d. *Durch Fällung als basisch essigsäures oder ameisensaures Eisenoxyd:*

Sämmtliche unter a. genannte Verbindungen.

e. *Durch Glühen:*

Alle Eisenoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Eisensulfür:

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. e. wird, wo sie angeht, der Schnelligkeit in der Ausführung wie auch der Genauigkeit halber, den anderen vorgezogen. Das Verfahren 1. a. ist das gebräuchlichste. Die Methoden 1. b. oder 2. dienen hauptsächlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Basen. Sie werden ferner in den Fällen angewendet, in welchen a. nicht zulässig ist, so namentlich bei Gegenwart von Zucker oder anderweitigen nichtflüchtigen organischen Substanzen, sowie zur Bestimmung des Eisenoxyds in seinen Verbindungen mit Phosphorsäure und Borsäure. — Die Methoden 1. c. und 1. d. werden lediglich bei Scheidungen angewendet. — Im chromsauren und kieselsauren Salze bestimmt man das Eisenoxyd nach §. 130 und §. 140. — Die maassanalytischen Bestimmungen des Eisenoxyds (namentlich die nach vorhergegangener Reduction zu Oxydul) sind bei technischen Untersuchungen fast ausschliesslich und auch bei wissenschaftlichen Analysen sehr häufig in Gebrauch.

1. *Bestimmung als Eisenoxyd.*

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat.*

Man versetzt die in einer Schale oder einem Becherglase befindliche Lösung mit Ammon im Ueberschuss, erwärmt bis fast zum Kochen, decantirt mehrmals, indem man durch ein Filter abgiesst, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet vollständig (wobei der Niederschlag ausserordentlich zusammenschwindet) und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 81. Die Methode ist frei von Fehlerquellen. — Man trage Sorge, den Niederschlag unter allen Umständen, selbst dann, wenn keine feuerbeständigen Substanzen auszuwaschen sind, vollkommen auszusüssen; denn enthält derselbe noch Salmiak, so erleidet man Verlust, indem sich Eisen als Chlorid verflüchtigt. Auch versäume man nicht, nach dem Wägen den Niederschlag oder eine Probe desselben in starker Salzsäure zu lösen, und so zu prüfen, ob das Oxyd frei von Kieselsäure ist; etwa anwesende bleibt ungelöst.

b. Durch Fällung als Schwefeleisen.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Ammon, bis alle freie Säure abgestumpft ist (bei Abwesenheit organischer nichtflüchtiger Substanzen schlägt sich hierbei ein wenig Eisenoxydhydrat nieder, was jedoch keinen Nachtheil bringt), fügt zunächst Salmiak, wenn solcher noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann farbloses oder gelbliches Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss zu, endlich Wasser, bis die Flüssigkeit in den Hals des Kolbens reicht. Man verstopft denselben und lässt ihn an einem warmen Orte stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, und die darüber stehende Flüssigkeit klar und gelblich (ohne allen Stich ins Grüne) erscheint. Man wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber Schwefelammonium zugesetzt hat. Bei dem Decantiren giesst man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Ist das Auswaschen durch Decantation beendigt, so filtrirt man erst die abgossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. — Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erleidet man Verlust, indem sich das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul in das Filtrat kommt. Da es in diesem durch das darin vorhandene Schwefelammonium wieder niedergeschlagen wird, so färbt sich das Filtrat in solchen Fällen grünlich, und erst allmählich setzt sich darin ein schwarzer Niederschlag ab. Zusatz von Salmiak befördert dessen Abscheidung in hohem Grade.

Sobald das Auswaschen beendigt ist, bringt man, wenn man nicht vorzieht, das hydratische Schwefeleisen nach 2, als wasserfreies Eisensulfür zu wägen, den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwas Wasser und fügt alsdann Salzsäure hinzu, bis alles Schwefeleisen gelöst ist. Man erwärmt nunmehr, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt in einen Kolben, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus, erwärmt das Filtrat mit Salpetersäure (§. 112. 1.) bis zur erfolgten Oxydation und fällt endlich mit Ammon nach a.

Enthält eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd-Alkali einen bedeutenden Ueberschuss von kohlsaurem Alkali, so wird, nach Blumenau, die Fällung des Eisens als Schwefeleisen mehr oder weniger verhindert. Man hat daher in solchem Falle die Flüssigkeit mittelst einer Säure fast zu neutralisiren, bevor man mit Schwefelammonium fällt.

c. Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Eisenoxyd-Lösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammon, bis sich ein kleiner Theil des Eisens als Oxydhydrat niedergeschlagen hat, und erwärmt alsdann gelinde, um zu sehen, ob der Niederschlag wieder gelöst wird oder nicht. Wird er gelöst, so fügt man von Neuem einige Tropfen verdünnten Ammons zu und verfährt auf dieselbe Weise, wird er nicht gelöst und zeigt die Flüssigkeit noch braunrothe Farbe, so sind die zur weiteren Fällung erforderlichen Bedingungen erfüllt; ist hingegen die Flüssigkeit farblos, so ist zuviel Ammon hinzugefügt worden, daher man behutsam wieder zuerst etwas Salzsäure, dann neuerdings Ammon hinzusetzt, bis der bezeichnete Punkt erreicht ist. Man fügt alsdann eine ganz neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammon hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde, lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, zuletzt mit warmer Ammonflüssigkeit aus, wodurch der Niederschlag, indem er seine Säure grösstentheils verliert, dunkler wird, trocknet endlich das Filter im Trichter und führt den Niederschlag durch Glühen (§. 53) in Eisenoxyd über. — Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammon hat zum Zweck, einen Theil der Säure zu entfernen, da im anderen Falle, wenn man das nur mit Wasser ausgewaschene Salz glüht, leicht ein Theil des Eisenoxyds reducirt wird. Fürchtet man, dass dies geschehen sei, so dampft man etwas Salpetersäure über dem Niederschlag ab und glüht nochmals. Eigenschaften der Niederschläge §. 81. Die Resultate sind genau.

a. Durch Fällung als basisch essigsaures Eisenoxyd.

Die in einem Kolben befindliche hinlänglich verdünnte Eisenoxyd-Lösung versetzt man, sofern sie viel freie Säure enthält, mit kohlsaurem Natron oder Ammon, bis dieselbe grösstentheils neutralisirt ist, fügt alsdann zu der noch klaren, aber schon tief roth gefärbten Lösung neutrales essigsaures Natron oder neutrales essigsaures Ammon in einigem Ueberschuss und erhitzt zum Kochen, bis sich — wenn man das Kochen unterbricht — der entstandene Niederschlag klar absetzt. Man wäscht denselben mehrmals durch Auskochen und Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon zusetzt, trocknet, glüht (§. 53) und wägt das erhaltene Oxyd. Man kann der Vorsicht halber prüfen, ob dasselbe nach Zusatz von etwas Salpetersäure, nach dem Eindampfen und Glühen sein Gewicht nicht ver-

ändert. Mit wenig Wasser übergossen darf es keine alkalische Reaction zeigen. — Resultate genau. — Oeffters zieht man es vor, den Niederschlag von basisch essigsäurem Eisenoxyd wieder in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach a. zu fällen. — Statt der essigsäuren Salze lassen sich mit bestem Erfolge auch die entsprechenden ameisensäuren anwenden (§. 82. e. und f.).

e. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmählich möglichst stark, bis das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt.

2. Bestimmung als wasserfreies Eisensulfür.

Die Bestimmung des nach 1. b. gefällten hydratischen Schwefeleisens kann auch sehr gut dadurch ausgeführt werden, dass man dasselbe in wasserfreies Eisensulfür überführt. Man verfährt wie bei Zink (§. 108. 2.). Die Glühhitze, welcher man zuletzt das Eisensulfür im Wasserstoffstrome aussetzt, sei nicht zu schwach, da dasselbe weiteren Schwefel ziemlich fest zurückhält. Ich empfehle daher auch, den Rückstand nach dem ersten Wägen nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen und wieder zu wägen. Ob sich das hydratische Schwefeleisen beim Trocknen oxydirt hat oder nicht, ist gleichgültig. — Auf dieselbe Art kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden, nachdem man sie vorher durch Glühen im Porzellantiegel entwässert hat (H. Rose *). Die von Oesten erhaltenen, von H. Rose angeführten, sowie die in meinem Laboratorium erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend (Anal. Belege Nro. 78).

3. Bestimmung durch Maassanalyse.

a. Nach vorhergegangener Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die hier zu besprechenden Methoden beruhen, wie schon die Ueberschrift besagt, darauf, dass man das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und dessen Menge bestimmt. Wir haben daher hier nur die Reduction der Oxydlösung zu besprechen, denn das Uebrige wurde bereits beim Eisenoxydul (§. 112) auseinandergesetzt.

Zur Reduction des Eisenoxyds lassen sich eine Menge reducirender Substanzen anwenden (Zink, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.), aber nur die bewähren sich dauernd, bei denen ein zugefügter Ueberschuss keinen Nachtheil bringt. Muss ein solcher sehr sorgfältig vermieden oder mühsam wieder entfernt werden, so wird dadurch die Methode umständlicher und leicht weniger genau. Aus diesem Grunde verdient das Zink, obgleich es nicht sehr rasch wirkt, unbedingt den Vorzug vor den übrigen Reductionsmitteln.

*) Pogg. Annal. 110. 126.

Man erhitzt die von Salpetersäure freie salzsaure oder schwefelsaure Lösung, in der ein mässiger Ueberschuss von Säure vorhanden sein muss, in einem langhalsigen, schief liegenden kleinen Kolben, und wirft Stückchen eisenfreies Zink (§. 60) hinein; durch den Kolben leitet man einen langsamen Strom von Kohlensäure (Fig. 63, Seite 230). Es beginnt sofort Wasserstoffentwicklung, und die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer, als das Oxyd in Oxydul übergeht; die Einwirkung unterstützt man durch mässiges Erhitzen, auch fügt man, wenn nöthig, noch etwas Zink hinzu. Sobald die heisse Lösung vollständig entfärbt ist (eine kalte Lösung lässt, da die Farbe des Eisenchlorids hauptsächlich in der Hitze scharf hervortritt, eine weniger genaue Beurtheilung zu), lässt man im Kohlensäurestrom vollständig erkalten, wobei man den Kolben in kaltes Wasser tauchen kann, verdünnt den Inhalt mit Wasser, spült ihn vorsichtig und unter Zurücklassung etwa ungelösten Zinks, auch unter möglichst vollständiger Zurücklassung etwa aus dem Zinke ausgeschiedener Bleiflocken, in ein Becherglas, spült mit Wasser wiederholt nach und verfährt im Uebrigen nach §. 112. 2. *a. β.* (Seite 234). — Enthält die Lösung durch Zink fällbare Metalle, so scheiden diese sich ab, und man ist alsdann zuweilen genöthigt, zu filtriren. In dem Falle erhitze man das Filtrat nochmals mit Zink, bevor man titrirt. — Sollte man sich eisenfreies Zink nicht verschaffen können, so bestimme man die Menge des im Zink enthaltenen Eisens, wende gewogene Mengen Zink zur Reduction an und bringe deren bekannten Eisengehalt in Abzug.

Liegen feste Eisenoxydverbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, schon bei deren Lösung in Salzsäure Zink zuzusetzen. Die Lösung wird dadurch erleichtert und beschleunigt (O. L. Erdmann*).

In Betreff der Reduction einer Eisenchloridlösung durch Zinnchlorür vergleiche b.

b. Ohne vorhergegangene Reduction zu Oxydul.

Die hierher gehörenden Methoden beruhen alle darauf, dass man zu der alles Eisen als Oxyd enthaltenden Lösung ein Reductionsmittel hinzufügt, bis das Oxyd in Oxydul übergeführt ist, und die Menge des hierzu nöthigen Reductionsmittels direct oder indirect bestimmt.

Von den vielerlei in dieser Richtung gemachten Vorschlägen habe ich keinen einzigen wirklich praktisch gefunden, weder die älteren noch die neuerdings von Fr. Mohr**) gemachten***).

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 176. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 113. 257.

***) Ich erwähne in Betreff der letzteren nur kurz, dass a. Rhodankalium, mit Eisenchlorid und Salzsäure gekocht, schon an und für sich eine Reduction des Eisenoxyds herbeiführt, also nicht als Indicator bei einer Methode dienen kann, bei der Eisenchlorid in Siedhitze durch Zinnchlorür reducirt werden soll; — b. dass Titrirungen bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wobei Jodamylum als Indicator dient und bei denen man gegen Ende vor Zusatz eines jeden weiteren Tropfens der reducirenden Flüssigkeit mehrere Minuten warten muss, ob die verschwundene Blaufärbung wieder eintritt, wenn sie auch, wie dies hier der Fall, brauchbare Resultate liefern können, doch wahrlich nicht zu den bequemen und empfehlenswerthen gehören.

Fresenius, quantitative Analyse.

Brauchbar erscheint mir nur folgende Modification der vielen auf der Anwendung des Zinnchlorürs beruhenden Methoden.

Man gebraucht dazu:

a. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Man stelle dieselbe dar, indem man 10,03 Grm. feinen Clavierdraht, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schief liegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, den Chlorüberschuss durch längeres gelindes Kochen vollständig entfernt und die Lösung schliesslich auf 1 Liter verdünnt.

b. Eine klare Lösung von Zinnchlorür. Ihre Concentration sei der Art, dass man mit einem Volum derselben etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Volum der Eisenchloridlösung reduciren kann.

c. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,005 Grm. Jod in 1 CC. enthält. Genau braucht der Jodgehalt derselben nicht bekannt zu sein.

Die Operationen folgen sich nun, wie nachstehend angegeben.

1. Man messe 1 oder 2 CC. der Zinnchlorürlösung ab, füge etwas Stärkekleister, dann von der Jodlösung zu, bis die Flüssigkeit bleibend blau wird. Das verbrauchte Quantum notirt man. Zu 1 CC. Zinnchlorürlösung wird man etwa 2 bis 4 CC. Jodlösung gebrauchen*).

2. Man misst 10 CC. der Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt den kleinen die Flüssigkeit enthaltenden Kolben, am besten auf einer Eisenplatte, bis sein Inhalt zum Sieden kommt. Man setzt alsdann von der Zinnchlorürlösung anfangs grössere, allmählich kleinere Mengen in entsprechenden Zeitabschnitten aus einer Bürette zu, während man die Flüssigkeit stets in gelindem Sieden erhält. Die gelbe Farbe wird in dem Maasse heller, als die Reduction fortschreitet. Gegen Ende setzt man die Zinnchlorürlösung tropfenweise zu und gestattet derselben genügende Zeit zur Einwirkung. Es gelingt so leicht, den Punkt der gänzlichen Reduction zu treffen, denn der Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose lässt sich gut erkennen. — Man kühlt nun den Inhalt des Kölbchens ab, fügt etwas Stärkekleister und dann aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung zu, bis bleibende Bläuung eintritt. Die Menge der verbrauchten Jodlösung gibt nach dem aus 1. bekannten Verhältniss die Quantität der im Ueberschuss zugesetzten Zinnchlorürlösung an**).

*) Die Menge der Jodlösung, welche man hierbei verbraucht, ist etwas verschieden, je nachdem man der Zinnchlorürlösung eine grössere oder kleinere Menge Salzsäure zusetzt. Die Abweichungen sind aber so unbedeutend (analyt. Belege Nr. 79), dass sie bei der in Rede stehenden Methode, bei welcher stets nur ganz kleine Zinnchlorürüberschüsse zu bestimmen sind, ohne irgend nennenswerthen Einfluss auf das Resultat bleiben.

**) Hat man zuletzt die Zinnchlorürlösung sehr vorsichtig zugesetzt, so ist, namentlich wenn man mit concentrirteren Lösungen gearbeitet hat, oft kein bestimmbarer Ueberschuss von Zinnchlorür in Lösung. In anderen Fällen aber findet sich ein solcher. Um der Methode wirklich Sicherheit zu geben, halte ich es daher für unerlässlich, nach angegebener Art auf einen Ueberschuss von Zinnchlorür zu prüfen und eventuell solchen zu bestimmen.

Zieht man letztere von der im Ganzen verbrauchten Zinnchlorürlösung ab, so erfährt man die Menge derselben, welche erforderlich ist, um 0,1 Eisen aus Oxyd in Oxydul überzuführen.

3. Nachdem man nun den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung kennen gelernt hat, kann man mit derselben unbekannte Eisenmengen ermitteln, indem man diese in salzsaure Lösung bringt, etwaiges Chlorür nach einer der §. 112. 1. a. oder c. genannten Methoden in Chlorid verwandelt, aus der Lösung jede Spur freien Chlors entfernt, schliesslich auf die hinlänglich concentrirte Eisenchloridlösung die Zinnchlorürlösung genau nach der in 2. beschriebenen Methode bis zur Entfärbung einwirken lässt und einen etwaigen Zinnchlorürüberschuss mit Jodlösung ermittelt. Aus dem Volum der zur Reduction verbrauchten Zinnchlorürlösung ergibt sich alsdann der Eisengehalt durch eine einfache Regel-de-tri-Rechnung. Gesetzt 15 CC. der Zinnchlorürlösung entsprechen 0,1 Grm. Eisen (d. h. sind hinlänglich, um 0,1 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls überzuführen), und zur Reduction der unbekanntenen Menge Eisenoxyd habe man 12 CC. Zinnchlorür gebraucht, so enthält letztere 0,08 Grm. Eisen, denn

$$15 : 0,10 = 12 : 0,08.$$

Die Methode liefert durchaus befriedigende Resultate, vergl. analyt. Belege Nr. 80. Da aber der Titre der Zinnchlorürlösung nicht lange unverändert bleibt, somit vor jeder neuen Versuchsreihe bestimmt werden muss, so wird der beschriebenen Methode nur in besonderen Fällen der Vorzug vor der in 3. a. mitgetheilten zu geben sein.

• Anhang zu den §§. 112 und 113.

Ausser den in den §§. 112 und 113 beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Eisens sind noch viele andere, namentlich indirecte Methoden theils früher, theils in neuerer Zeit vorgeschlagen worden. Da dieselben vor den ausführlich mitgetheilten entweder keine Vorzüge bieten oder nur beschränkte Anwendung finden können, so sehe ich davon ab, dieselben ausführlich zu beschreiben, und beschränke mich darauf, die wichtigsten derselben ganz kurz mitzutheilen.

1. Methode von Fuchs*). Man kocht die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie Lösung mit gewogenen Streifen metallischen Kupfers, bis die Lösung hellgrün geworden, und bestimmt die Eisenmenge aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 2\text{Cu} = 2\text{FeCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}$). Die Methode liefert nur bei sehr sorgfältiger Abschliessung der Luft befriedigende Resultate. Die Umstände, unter welchen sie am besten gelingt, sind

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

in neuerer Zeit von J. Löwe und von König studirt worden, und sollen dieselben im speciellen Theile bei der „Analyse der Eisenerze“ ausführlich mitgetheilt werden.

2. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende, von Metallen der fünften und sechsten Gruppe, sowie von anderen Schwefelwasserstoff zersetzenden Substanzen freie Lösung mit einem Ueberschuss von klarem Schwefelwasserstoffwasser unter Vermeidung alles Erwärmens, bestimmt den nach einigen Tagen abgeschiedenen Schwefel und berechnet daraus das Eisenoxyd nach der Formel $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HS} = 2\text{FeO} + \text{HO} + \text{S})$ (H. Rose). — Resultate genau, vergleiche auch Delffs*).
3. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und bestimmt das ausgeschiedene reducirte Gold. $6\text{FeCl} + \text{AuCl}_3 = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Au}$ (H. Rose).

§. 114.

Anhang zur vierten Gruppe.

7. Uranoxyd.

Enthält die Verbindung, in welcher das Uranoxyd bestimmt werden soll, keine anderweitige feuerbeständige Substanz, so lässt sich dieselbe häufig durch blosses Glühen in Oxyduloxyd (UrO , Ur_2O_3) verwandeln. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringe man zuletzt kleine Mengen von kohlenurem Ammon in den Tiegel.

Lässt sich diese Methode nicht anwenden, so fällt man die Uranlösung (welche — wenn sie Oxydul enthält — erst mit Salpetersäure zu erwärmen ist, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen ist) mit Ammon. Der entstehende gelbe Niederschlag, wasserhaltiges Uranoxyd-Ammon, wird — um milchiges Durchlaufen zu vermeiden — mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak ausgewaschen. Nach dem Trocknen glüht man denselben nach §. 53. Um sicher zu sein, reines Oxyduloxyd zu erhalten, glüht man den Tiegel längere Zeit schief liegend und unbedeckt, bedeckt ihn dann noch während des Glühens, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt (H. Rose).

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, andere Basen (alkalische Erden, selbst Alkalien), so fällt das Uranoxyd-Ammon nicht frei von denselben nieder. Man hat daher die Maassregeln anzuwenden, welche im fünften Abschnitte beschrieben werden sollen.

Eine gute Controle der Reinheit des Uranoxyduloxyds liefert seine Reduction zu Uranoxydul (UrO). Man vollbringt dieselbe in der beim Kobalt (§. 111. 1.) beschriebenen Weise mittelst Wasserstoffgases. Durch starkes Glühen benimmt man dem Oxydul die Eigenschaft, sich an der

*) Chem. Centralblatt 1856. 839.

Luft zu entzünden. — Von Phosphorsäure lässt sich das Uranoxyd trennen, indem man die Verbindung mit Cyankalium und kohlen-saurem Natron schmelzt. Beim Auslaugen erhält man die Phosphorsäure in Lösung, während das Uran als Oxydul zurückbleibt. Knop und Arendt*) bedienen sich dieser Methode.

Das Uranoxyduloxyd, welches im Aeq. = 210,2 enthält 178,2 Uran und 32 Sauerstoff, besteht in 100 Thln. aus 84,77 Ur und 15,23 O, — das Uranoxydul besteht im Aeq. = 67,4 aus 59,4 Ur und 8 O, oder in 100 Thln. aus 88,13 Ur und 11,87 O.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, (Palladiumoxydul).

§. 115.

1. Silberoxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirtere Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem Kolben vor. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in denselben enthaltene Silber in Lösung zu bringen, übergiesst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines Zink oder Eisen darauf und setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, die genannten Verbindungen in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 82 als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber* oder *im metallischen Zustande* bestimmt werden. Ausserdem wendet man häufig zu seiner Bestimmung maassanalytische Methoden an.

Man kann verwandeln in:

*) Chem. Centralblatt 1856, p. 773.

1. Chlorsilber:
Alle Silberverbindungen ohne Ausnahme.
2. Schwefelsilber, 3. Cyansilber:
Alle in Wasser oder Salpetersäure löslichen Silberverbindungen.
4. Metallisches Silber:
Silberoxyd und einige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säuren, ferner die Salze mit organischen Säuren, endlich Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber.

Die Methode 4. wird, wo sie angeht, als die bequemste gern angewendet. Die Methode 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens nur bei Separationen des Silberoxyds von anderen Basen.

Die Bestimmung des Silbers mittelst Maassanalyse nach der Gay-Lussac'schen Methode ist die in den Münzstätten gebräuchliche. — Die maassanalytische Methode von Pisani eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen. Die Bestimmung des Silbers durch Cupellation wird im speciellen Theile bei der Analyse des Bleiglanzes beschrieben werden.

1. Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.

a. Auf nassem Wege.

Um das Silber als Chlorsilber zu bestimmen, kann man dieses von der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, entweder durch Filtration oder aber durch Decantation trennen. Das letztere Verfahren ist bei grösseren Mengen des Niederschlages, das erstere bei geringeren vorzuziehen. Bei beiden Methoden ist die Einwirkung zerstreuten Lichtes auf das Chlorsilber möglichst, die directen Sonnenlichtes aber ganz und gar zu vermeiden.

α. Bestimmung durch Decantation. — Man bringt die mässig verdünnte Silberlösung in einen hohen Kolben mit langem Halse und enger Mündung, fügt etwas Salpetersäure zu, erwärmt auf etwa 60° C., setzt vorsichtig so viel Salzsäure zu, dass noch Silber unausgefällt bleibt und das Chlorsilber sich in Folge dessen in grösseren Flocken ausscheidet. Nachdem diese bei mässigem Bewegen der Flüssigkeit sich gebildet haben, fügt man vorsichtig mehr Salzsäure zu, bis die letzten Tropfen keinen Niederschlag mehr geben (ein grösserer Ueberschuss ist, da Salzsäure sehr geringe Spuren von Chlorsilber löst, zu vermeiden), verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem ganz glatten Korke (besser mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen) und schüttelt so lange mit Heftigkeit, bis sich das gefällte Chlorsilber in zusammenhängende Klumpen vereinigt hat und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar geworden ist. Man reinigt alsdann den Hals des Kolbens von anhängendem Chlorsilber durch Aufschwenken der klaren Flüssigkeit, spült die letzten Theilchen mit der Spritzflasche hinunter und stellt den Kolben 12 Stunden ruhig an einen dunkeln, nicht erwärmten Ort. Der Niederschlag wird sich nach dieser Zeit vollkommen abgesetzt haben und die Flüssigkeit klar erscheinen.

Letztere wird nun langsam und vorsichtig, so dass kein Theilchen des Niederschlages mit herausgerissen wird, so weit wie möglich in ein Becherglas abgegossen, das Chlorsilber aber behutsam in einen gewogenen Porzellantiegel mit glatten und steilen Wänden herausgespült. Die allerletzten Theilchen bringt man auf die Weise heraus, dass man in den Kolben wenig Wasser bringt und mittelst desselben, während man die mit dem Finger zu verschliessende Oeffnung nach unten kehrt, die Wänden vollständig abspült. Die Chlorsilbertheilchen sammeln sich alsdann im Hals und können leicht in den Tiegel gebracht werden, wenn man die Mündung des Kolbens dicht über den Tiegel hält und die Flüssigkeit ausfliessen lässt. Auch eine Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl (§. 46) kann mit Vortheil angewandt werden. — Wenn sich das Chlorsilber in dem Tiegel vollständig abgesetzt hat, was durch Erhitzung im Wasserbade sehr beschleunigt wird, giesst man die überstehende klare Flüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes in das nämliche Becherglas ab, in welchem sich die erst abgegossene befindet, übergiesst das Chlorsilber mit ein paar Tropfen Salpetersäure, dann mit heissem destillirten Wasser, lässt wieder klar absitzen, giesst neuerdings ab und wäscht auf diese Art so lange aus, bis eine Probe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr gibt. Man entfernt alsdann die Flüssigkeit so vollständig als möglich mittelst einer Pipette oder auch durch behutsames Abgiessen, trocknet das Chlorsilber im Wasserbade völlig aus, erhitzt es behutsam bei anfangs ganz gelinder, zuletzt verstärkter Hitze über der Lampe, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction reinigt, trocknet und wägt man den Tiegel, wenn dies anfangs noch nicht geschehen ist.

Im Falle die von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeiten nicht absolut klar sein sollten, lässt man sie kalt stehen, bis sich die Chlorsilbertheilchen vollständig abgesetzt haben (was unter solchen Umständen oft erst nach vielen Stunden der Fall ist), giesst die klare Flüssigkeit ab, vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmasse des Chlorsilbers, wäscht aus und verfährt wie oben, oder — und diese Methode führt rascher zum Ziele — man sammelt die kleine Menge des Niederschlages auf einem Filterchen, verfährt damit nach β . und addirt die nachträglich erhaltene kleine Quantität Chlorsilber zur Hauptmenge.

β . Bestimmung durch Filtration. — Man verfährt in Bezug auf die Art des Fällens und Absitzenlassens wie in α ., giesst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuert mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet scharf, bringt den

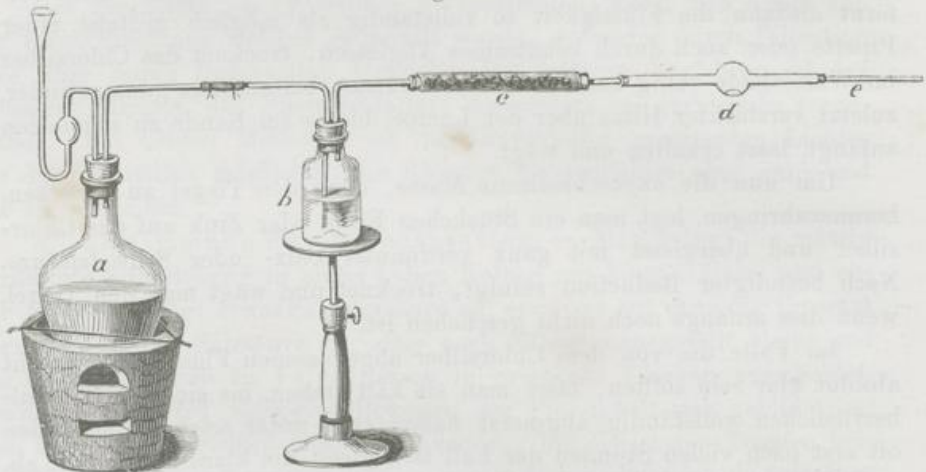
Inhalt des Filters so vollständig als möglich in einen kleinen Porzellantiegel und verbrennt das Filter auf dem Deckel desselben. Da sich hierbei stets etwas Chlorsilber reducirt, so bringt man die silberhaltige Filterasche zu dem Chlorsilber in den Tiegel, setzt 2 oder 3 Tropfen verdünnte Salpetersäure zu, erwärmt eine Zeit lang, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, dampft ab, trocknet, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 82. Beide Methoden geben sehr genaue Resultate, sofern nicht etwa grössere Mengen solcher Salze zugegen sind, in deren Lösungen das Chlorsilber etwas löslich ist, vgl. §. 82. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, ist es zweckmässig, die klaren Filtrate mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, bevor man sie weggiesst.

b. Auf trockenem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jodsilbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelhöhre, schmelzt sie darin, wägt und leitet reines und trockenes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat gibt man

Fig. 64.



folgende Einrichtung: *a* ist ein Chlorentwicklungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelhöhre, *e* führt das entweichende Chlor ins Freie oder in Kalkmilch. Wenn die Chlorentwicklung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und

wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch für die gewöhnlichen Fälle beendet. Soll der höchste Grad der Genauigkeit erreicht werden, so erhitzt man das Chlorsilber nochmals zum Schmelzen, während man — um die vom geschmolzenen Chlorsilber absorbirten Spuren Chlor auszutreiben — einen langsamen Strom reinen, trockenen, kohlen-sauren Gases durch die Röhre leitet. Nachdem solche erkaltet ist, hält man sie, um die Kohlensäure durch Luft zu verdrängen, eine Zeit lang schief und wägt schliesslich.

2. Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen. Soll es mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen; bei grösseren Quantitäten leitet man in die mässig verdünnte nicht zu saure Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Nach erfolgter Ausfällung und nachdem sich bei Luftabschluss das Schwefelsilber vollständig abgesetzt hat, bringt man dasselbe auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. Diese Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und dieselbe schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfallen würde.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit demselben kein Schwefel niedergeschlagen hat, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Untersalpetersäure, Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz vorhanden gewesen wäre. Im Falle nun der Niederschlag beigemengten Schwefel enthält, ist es am einfachsten, denselben nach H. Rose's Vorschlag*) in metallisches Silber zu verwandeln. Man bringt ihn zu dem Ende in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt die Filterasche hinzu und erhitzt im Wasserstoffstrome zum Rothglühen, indem man sich des in §. 108 beschriebenen Apparates (Fig. 61 und 62) bedient. — Resultate genau.

Sollte der fragliche Apparat nicht zu Gebote stehen, so spritze man das schwefelhaltige Schwefelsilber nach völligem Auswaschen vorsichtig und ohne das gewogene Filter zu verletzen, in eine Porzellanschale, erhitze es ein bis zwei Mal mit einer mässig starken Lösung von reinem schwefligsauren Natron, bringe das nunmehr von beigemengtem Schwefel befreite Schwefelsilber wieder auf dasselbe Filter, wasche gut aus, trockne und wäge (J. Löwe**); oder man behandle das Schwefelsilber

*) Pogg. Annal. 110. 139. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73.

sammt der Asche des Filters mit mässig verdünnter chlorfreier Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrire, wasche gut aus und verfähre nach 1.

3. Bestimmung des Silbers als Cyansilber.

Man versetzt die neutrale oder saure Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. — Die Resultate sind genau.

4. Bestimmung des Silbers als metallisches Silber.

Hat man Silberoxyd, kohlsaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmässig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 82. Die Methode gibt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht selten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlengehaltes des reducirten Silbers.

Will man Chlor-, Jod-, Brom- oder Schwefelsilber behufs ihrer Analyse in metallisches Silber überführen, so erhitzt man gewogene Mengen in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases zum Rothglühen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Glühung kann in einem Porzellantiegel oder in einer Kugelhöhre ausgeführt werden. Im ersteren Falle bedient man sich des Apparates, welcher in §. 108 beschrieben und in Fig. 61 oder 62 abgebildet ist, im letzteren eines Apparates, wie ihn Fig. 64 auf S. 248 darstellt; der Chlorentwickelungskolben wird dabei durch eine Wasserstoffentwicklungsflasche ersetzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelhöhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird, und wägt. — Die Resultate sind ganz genau.

5. Maassanalytische Bestimmungsweisen.

I. Gay-Lussac's Verfahren.

Diese Methode, welche Gay-Lussac an die Stelle der Silberprüfung durch Cupellation setzte und in allen ihren Einzelheiten aufs Genaueste erforschte, findet sich ausführlich beschrieben in „Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch bearbeitet von J. Liebig, Braunschweig bei Vieweg.“ Eine vortreffliche, in alle Details eingehende kritische Arbeit über das genannte Verfahren hat J. G. Mulder geliefert in seinem Buche „Die Silberprobir-

metho
J. J.
für
dabei
werde
fahrur
maass

Chlor
(nicht
zu 1
enthal
Die L
Gebra

nannte
diesen
CC. di
haben
in a.

Silber
dünn
gemess
wird i
des Li
δ
reichli
ten in
passen
schen
deckt

K
higkei
als Ch
eine u
Ausfäl

*)
kann, a
lensäur

methode“, ins Deutsche übersetzt von D. Chr. Grimm, Leipzig bei J. J. Weber, 1859. Ich theile das Verfahren hier nur soweit mit, als es für den Gebrauch in chemischen Laboratorien erforderlich ist, und setze dabei nur den Besitz der gewöhnlichen Messapparate etc. voraus. Ich werde, soweit es unter diesen Voraussetzungen möglich ist, alle die Erfahrungen berücksichtigen, durch welche Mulder diese genaueste aller maassanalytischen Methoden noch geschärft hat.

a. Erfordernisse.

α. Kochsalzlösung. Man glüht geriebenes, chemisch reines Chlornatrium, sei es künstlich dargestelltes, sei es reines Steinsalz, mässig (nicht bis zum Schmelzen*), und löst 5,4145 Grm. in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen, auf. 100 CC. dieser Lösung enthalten alsdann eine 1 Grm. Silber äquivalente Menge Kochsalz. — Die Lösung wird in einer reinen Stöpselflasche aufbewahrt und vor dem Gebrauche umgeschüttelt.

β. Zehntel-Kochsalzlösung. Man bringt 50 CC. der in *α.* genannten Kochsalzlösung in einen 500 CC. fassenden Messkolben, füllt diesen bis zur Marke mit destillirtem Wasser an und schüttelt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht 0,001 Grm. Silber. Die Messungen haben bei 16° C. zu geschehen. In Betreff der Aufbewahrung gilt das in *α.* Gesagte.

γ. Zehntel-Silberlösung. Man löst 0,5 Grm. chemisch reines Silber in 2 bis 3 CC. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und verdünnt die Lösung mit Wasser genau zu 500 CC. Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen. — Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber. — Die Lösung wird in einer gut schliessenden Stöpselflasche und gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt.

δ. Probirflaschen. Es sind dies Flaschen von weissem Glase, reichlich 200 CC. fassend, durch einen sorgfältig eingeriebenen, nach unten in eine Spitze auslaufenden Glasstöpsel verschliessbar. Die Flaschen passen in inwendig geschwärzte Kapseln, welche bis zum Halse der Flaschen reichen. Um auch diesen gegen Lichteinwirkung zu schützen, bedeckt man ihn mit einer Decke von schwarzem Zeuge.

b. Princip.

Kennt man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung, d. h. ihre Fähigkeit, eine gewisse bekannte Menge Silber, sagen wir 1 Grm. Silber, als Chlorsilber auszufällen, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben eine unbekannte Menge Silber zu bestimmen; denn gebrauchen wir zur Ausfällung desselben eben so viel Kochsalzlösung, als wir zu 1 Grm. ge-

*) Beim Schmelzen nimmt Kochsalz, sofern die Flamme irgend darauf wirken kann, alkalische Reaction an, indem durch Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff entweicht und etwas kohlensaures Natron entsteht.

braucht haben, so ist die unbekannt gewesene Menge Silber gleich 1 Grm., gebrauchen wir dagegen mehr oder weniger, so ist der ermittelte Silbergehalt höher oder niedriger als 1 Grm. und zwar um eine der mehr oder weniger verwendeten Kochsalzmenge proportionale Grösse.

Untersucht man, ob 1 Aeq. in Wasser gelöstes Chlornatrium 1 Aeq. in Salpetersäure gelöstes Silber wirklich genau und vollständig ausfällt, so findet man, dass dies nicht der Fall ist. Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit gibt vielmehr alsdann einen geringen Niederschlag, sowohl wenn man ein wenig Kochsalzlösung, als auch wenn man ein wenig Silberlösung zufügt, wie dies Mulder a. a. O. aufs Genaueste nachgewiesen hat. Den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung im oben gebrauchten Sinne kann man daher nicht aus ihrem Kochsalzgehalt berechnen, indem man für 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Silber in Rechnung bringt, sondern man kann ihn nur durch den Versuch finden. Mulder hat gezeigt, dass dabei die Temperatur sowie die Verdünnung von Einfluss ist, sowie dass diese Thatsache sich aus dem lösenden Einflusse erklärt, welchen das bei der Wechselersetzung entstehende salpetersaure Natron auf das Chlorsilber ausübt. In der so gebildeten Lösung hat man sich NaO , NO_5 , — NaCl und AgO , NO_5 in einem gewissen Zustande des Gleichgewichtes zu denken; kommt NaCl oder AgO , NO_5 hinzu, so wird dasselbe gestört und es erfolgt Ausscheidung von Chlorsilber.

Aus dieser interessanten Beobachtung folgt, dass, wenn man zu einer Silberlösung zuerst concentrirte, zuletzt tropfenweise Zehntel-Kochsalzlösung setzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, nunmehr bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung wieder ein geringer Niederschlag erhalten wird; — und setzt man solche tropfenweise zu, bis der letzte Tropfen keine Trübung mehr bewirkt, so liefert nunmehr Zehntel-Kochsalzlösung einen geringen Niederschlag. Ermittelt man die Zahl der Tropfen von der einen und von der anderen Zehntellösung, welche erforderlich sind, um von dem einen Grenzpunkte zu dem anderen zu gelangen, so ergibt sich, dass man die gleiche Anzahl Tropfen gebraucht. Setzen wir demnach den Fall, wir hätten mit Zehntel-Kochsalzlösung ganz zu Ende titrirt und hätten nun 20 Tropfen*) Zehntel-Silberlösung gebraucht, bis wir mit dieser keine weitere Trübung mehr bekommen, so werden wir wieder 20 Tropfen Zehntel-Kochsalzlösung zusetzen müssen, um den Punkt zu erreichen, bei dem diese nicht mehr reagirt. Setzt man statt dieser 20 Tropfen nur 10 zu, so hat man den neutralen Punkt, wie ihn Mulder nennt, erreicht, d. h. den, bei welchem Silber- wie Kochsalzlösung gleich starke Niederschläge von Chlorsilber erzeugen.

Man kann nun als Ende der Reaction drei Punkte wählen; entweder a. den, bei welchem Kochsalz eben aufgehört hat, Silber zu fällen, oder b. den neutralen Punkt, oder c. den, bei welchem Silberlösung eben aufgehört hat, Kochsalz zu fällen. Welchen man aber auch wählen mag,

*) 20 Tropfen aus Mulder's Tropfapparat sind gleich 1 CC.

man muss bei Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung und bei der Probe denselben wählen. Die Differenz, welche man erhält, wenn man einmal a., das andere Mal b. wählt, beträgt auf 1 Grm. Silber nach Mulder bei 16° C. etwa 0,5 Milligramme Silber, wählt man aber ein Mal a., das andere Mal c. als Grenze, wie dies das ursprüngliche Gay-Lussac'sche Verfahren gestattet, so steigert sich die Differenz auf 1 Milligramm.

Für unsern Zweck erscheint es als das Bequemste, ein für alle Mal den Punkt a., d. h. den, wobei Kochsalz eben keine Fällung mehr liefert, als den Endpunkt zu betrachten und die Silberlösung nie zum Zurücktitriren zu benutzen. Hat man den Punkt durch Zusatz einer zu grossen Menge Zehntel-Kochsalzlösung überschritten, so sind sonach 2 oder 3 CC. Zehntel-Silberlösung auf einmal zuzufügen. Man ermittelt dann den Endpunkt durch vorsichtigen Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung aufs Neue und zählt den Silbergehalt der zugesetzten Zehntel-Silberlösung der ursprünglich abgewogenen Silbermenge zu.

c. Ausführung des Verfahrens.

Dasselbe zerfällt, wie sich aus b. ergibt, in zwei Operationen, α . in die Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, β . in das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung.

α . Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, d. h. ihres Vermögens, Silber als Chlorsilber auszufällen. — Man wägt 1,001 bis 1,003 Grm. chemisch reines Silber genau ab, bringt es in die Probirflasche, fügt 5 CC. vollkommen reine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht hinzu und erhitzt die Flasche in geneigter Stellung auf einem Wasser- oder Sandbade bis zu vollständiger Lösung. Man entfernt jetzt die salpetrigen Dämpfe aus dem mit Flüssigkeit nicht erfüllten Theil der Flasche durch Einblasen, bringt dieselbe nach einigem Abkühlen in ein Wasserbecken, dessen Wasser eine Temperatur von 16° C. hat, und lässt sie darin so lange stehen, bis ihr Inhalt auf 16° C. erkaltet ist. Nachdem sie abgetrocknet, bringt man sie in ihre Hülse.

Man füllt jetzt die 100 CC.-Pipette mit der concentrirten Kochsalzlösung, lässt ihren Inhalt in die die Silberlösung enthaltende Probirflasche ausfliessen*), dreht den mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel ein, bedeckt den Hals der Flasche mit der hinzugehörigen Kappe von schwarzem Zeuge und schüttelt ohne Säumen tüchtig, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. — Man nimmt jetzt den Stöpsel von der Flasche, reibt denselben — um alle Chlorsilbertheilchen zu entfernen — am Halse der Flasche ab, dreht ihn wieder ein und sorgt durch geschicktes Aufschwenken der Flüssigkeit,

*) Es ist dabei dringend anzurathen, die über die Marke gefüllte Pipette einzuspannen, bevor man die Flüssigkeit zunächst bis zur Marke und schliesslich ganz ablaufen lässt, da sonst die Abmessungen nicht hinlänglich genau sind.

dass alles Chlorsilber von den oberen Wandungen nach unten gespült wird. Nach kurzer Ruhe nimmt man den Stöpsel wieder ab und setzt aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette Zehntel-Kochsalzlösung in kleinen Portionen in der Art zu, dass man die Tropfen gegen den unteren Theil des Halses der schief gehaltenen Flasche auffallen lässt. Hat man nach obiger Angabe 1,001 bis 1,003 Grm. Silber abgewogen, so können die Portionen der Zehntel-Kochsalzlösung anfangs $\frac{1}{2}$ CC. sein. Nach jedem Zusatz hebt man die Flasche etwas aus der Hülse, beobachtet die Stärke des entstandenen Niederschlages, schüttelt, bis die Flüssigkeit klar geworden, und verfährt überhaupt wie eben angegeben, bevor man eine neue Menge Kochsalzlösung zutröpfeln lässt. Je schwächer der zuletzt entstandene Niederschlag, um so kleinere Mengen setzt man zu, gegen Ende immer nur je 2 Tropfen; auch liest man ganz zuletzt vor jedem neuen Zusatz den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ab. Geben die letzten 2 Tropfen keinen Niederschlag mehr, so ist der zuvor bemerkte Stand der Bürette der richtige.

Hätte man zufällig den Punkt überschritten, ohne die Menge der Kochsalzlösung genau bemerkt zu haben, so setze man 2 bis 3 CC. der Zehntel-Silberlösung (deren Silbergehalt der erst abgewogenen Silbermenge zuzuzählen ist) zu und suche den Punkt nunmehr durch vorsichtigeren Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung genau zu erreichen.

Sobald man ihn genau getroffen hat, kennt man den Wirkungswerth der Kochsalzlösung. Man berechnet denselben alsdann auf 1 Grm. Silber.

Gesetzt wir hätten zu 1,002 Grm. Silber gebraucht 100 CC. der concentrirten und 3 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung, somit, auf concentrirte Kochsalzlösung berechnet, 100,3 CC., so finden wir durch den Ansatz

$$1,002 \text{ Silber} : 100,3 \text{ Kochsalzlösung} = 1,000 : x \\ x = 100,0998,$$

statt welcher Zahl man ohne irgend ein Bedenken 100,1 setzen kann. — Wir wissen also jetzt, dass 100,1 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung, gemessen bei 16° C., genau 1 Grm. Silber vollständig ausfallen. Dies Verhältniss dient uns als Grundlage der Berechnung beim Probiren und ist eben so oft neu festzustellen, als irgend ein Grund zu der Annahme vorliegt, dass sich die Concentration der Kochsalzlösung geändert haben könnte.

β . Das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung. — Man wägt von derselben eine solche Menge ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber, besser einige Milligramme mehr, enthalten ist [von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,20*)],

*) Beim Abwägen einer Legirung aus Silber und Kupfer hat man stets zu beachten, dass die Legirungen, welche nicht der Formel Ag_3Cu_4 entsprechen und

löst in der Probirflasche in 5 bis 7 CC. Salpetersäure und verfährt überhaupt genau und in Allem nach der in α . angegebenen Methode.

Setzen wir den Fall, wir hätten 1,116 Grm. der Legirung abgewogen und ausser den 100 CC. der concentrirten Kochsalzlösung noch 5 CC. der verdünnten, = 0,5 jener, gebraucht, wie viel Silber enthält die Legirung? Als Wirkungswerth der Kochsalzlösung gilt der oben beispielsweise angenommene.

Unsere Rechnung ist einfach folgende:

$$100,1 \text{ Kochsalzlösung} : 1,000 \text{ Silber} = 100,5 : x \\ x = 1,003996,$$

statt welcher Zahl man unbedenklich 1,004 setzen kann. — Man erkennt auf den ersten Blick, dass man zu letzterem Resultat auch durch folgende Betrachtung gelangt:

Zur Ausfällung des Silbers in der Legirung sind verbraucht 100,5 CC. Kochsalzlösung,

Zu 1 Grm. Silber sind nöthig 100,1 CC.

Die Differenz 0,4 CC.

drückt somit, bei der Annahme, dass 0,1 der concentrirten Kochsalzlösung (= 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung) 1 Milligramm Silber entspricht, geradezu die Milligramme Silber aus, welche mehr als 1 Grm. vorhanden sind. — Ist nun auch diese Annahme, weil bei derselben in Betreff der 0,4 CC. Kochsalzlösung Wirkungswerth und Aequivalenz als gleichbedeutend angenommen sind, nicht absolut richtig, so kann sie doch ohne alles Bedenken gemacht werden, denn die daraus hervorgehenden Ungenauigkeiten sind, wie sich aus Obigem ergibt, verschwindend klein.

Um die genannte Methode genau ausführen zu können, muss man somit den Silbergehalt der Legirung bereits sehr annähernd kennen. Bei der Prüfung von in bekannter Währung geprägten Münzen ist dies der Fall, bei der Prüfung sonstiger Silberlegirungen aber häufig nicht. In letzterem Falle lässt man daher dem eigentlichen Probiren eine Annäherungsprobe vorausgehen. Man führt dieselbe aus, indem man $\frac{1}{2}$ Grm. oder bei silberarmen Legirungen 1 Grm. abwägt, sie in 3 bis 6 CC. Salpetersäure löst und dann von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Kochsalzlösung erst grössere, zuletzt kleinere Mengen zusetzt, bis durch die letzten Tropfen (welche deshalb auch nicht mitgerechnet wer-

sonit einen Feingehalt von $\frac{718,67}{1000}$ haben, in der Masse nie vollkommen gleichmässig sind; so zeigen z. B. die Zaine, aus denen die Münzen geschlagen werden, in der Mitte öfters einen um 1,5 bis 1,7 Tausendtheile höheren Silbergehalt, als an den Kanten. Man nehme daher bei Prüfung von Legirungen Stückchen von verschiedenen Orten, um hierdurch der genannten Ungleichmässigkeit zu begegnen. Vollständig lässt sich die daraus hervorgehende Ungenauigkeit nur dadurch überwinden, dass man die Legirung einschmelzt und aus der tüchtig umgerührten Masse ein Theilchen zur Probe herausnimmt.

den) keine Trübung mehr entsteht. Die Operation wird in Betreff des Schüttelns etc. so ausgeführt, wie zuvor angegeben. — Gesetzt, man hätte 0,5 Grm. der Legirung abgewogen und 25 CC. der Kochsalzlösung gebraucht, so erfährt man (unter Beibehaltung des oben angenommenen Wirkungswerthes der Kochsalzlösung) durch den Ansatz:

$$100,1 \text{ Kochsalzlösung} : 1,000 \text{ Silber} = 25 : x,$$

dass in den 0,5 Grm. Legirung 0,2497 Silber, oder in 1 Grm. der Legirung 0,4995 Silber enthalten ist. Man hat deshalb zur eigentlichen Probe etwa 2,008 Grm. der Legirung abzuwägen nach dem Ansätze:

$$0,4995 : 1 = 1,003 : x \cdot x = 2,008.$$

Dass diese Menge zur Auflösung nicht 5, sondern etwa 10 CC. Salpetersäure bedarf, versteht sich von selbst. — In Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, genügen bei vorsichtiger Ausführung der Annäherungsprobe schon deren Resultate, da sie den Silbergehalt auf $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ genau angeben.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten, und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levöl*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalt nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini**) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln; setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titirt dann.

II. Pisani's Methode***).

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die folgende: Bringt man eine Auflösung von Jodstärke zu einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und aller Wahrscheinlichkeit nach jodsaures Silberoxyd. Die blaue Färbung verschwindet demnach und wird bei fortgesetztem Zusatze erst dann bleibend, wenn sich alles salpetersaure Silberoxyd in obiger Weise umgesetzt hat. Die verbrauchte Menge Jodstärkelösung ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man daher den Wirkungswerth der Jodstärkelösung, indem man sie auf eine bestimmte Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalte einwirken lässt, so kann man mit jener alsdann

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. 44. 347. — Journ. für prakt. Chem. 66. 382.

**) Chem. Centralbl. 1857. S. 300.

***) Annal. d. min. X. 83. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1856. 749.

unbekannte Silbermengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln, vorausgesetzt, dass in der Silberlösung nicht gleichzeitig andere die Jodstärke zersetzende Substanzen zugegen sind. Ausser den gewöhnlichen Reductionsmitteln kommen hierbei namentlich folgende Salze in Betracht: Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, Zinnoxidulsalze, Antimonoxydsalze, arsenigsaure Salze, Eisen- und Manganoxydulsalze, sowie Goldchlorid; Blei- und Kupfersalze dagegen sind ohne Einwirkung auf Jodstärke.

Zur Darstellung der Jodstärke reibe man 2 Grm. Jod mit 15 Grm. Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitze das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben so lange im Wasserbade, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist (etwa 1 Stunde lang). Die so bereitete Jodstärke digerire man mit Wasser; sie löst sich darin vollständig zur tief blauschwarzen Flüssigkeit auf.

Den Wirkungswerth derselben bestimmt man, indem man sie auf 10 CC. einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirken lässt, welche im Liter 1 Grm. reines Silber enthält, nachdem man zuvor letztere mit etwas reinem, gefällttem kohlensauren Kalk vermischt hat. Die Concentration der Jodstärkelösung ist dann richtig, wenn man zu 10 CC. der Silberlösung etwa 50 bis 60 CC. gebraucht. Beim Zusatz derselben verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich. Man hört mit dem Zusatz auf, sobald die Flüssigkeit blaugrün ist. Der Punkt ist ziemlich leicht zu treffen und ein Fehler von 0,5 CC. bei dem geringen Wirkungswerthe der Jodstärkelösung ohne erheblichen Einfluss, denn er entspricht nur etwa 0,0001 Grm. Silber. Der kohlensaure Kalk lässt, ausserdem dass er die freie Säure abstumpft, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. — Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in 2 CC. der Lösung, fällt dann aus 50 CC. derselben mit titrirter Chlornatriumlösung den grössten Theil (etwa 99 Proc.) des Silbers, filtrirt (da das Chlorsilber ebenfalls entfärbend wirkt) und titirt dann den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den letzteren Weg zu wählen. — Hat man Silber neben Blei in salpetersaurer Lösung, so fällt man zunächst das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt kohlensauren Kalk zu, bis die freie Säure abgestumpft ist, filtrirt — sofern hierbei ein Niederschlag entsteht — nochmals, fügt mehr kohlensauren Kalk und dann Jodstärkelösung zu. — Sehr verdünnte Lösungen sind zu concentriren, so dass man immer nur mit 50 bis 100 CC. zu operiren hat. — Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, da solche auf Jodstärke ähnlich wirken wie Silbersalze. Die Methode ist beach-

tenswerth und namentlich zur Bestimmung kleiner Silbermengen geeignet. Sie lieferte mir bei solchen ganz übereinstimmende und befriedigende Resultate.

Anstatt der titrirten Jodstärkelösung kann man sich eben so gut einer verdünnten titrirten Auflösung von Jod in Jodkalium, unter Zusatz von Stärkelösung, bedienen (Field*).

§. 116.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der grössere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man dieselbe zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 83. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich beim Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure leicht unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei (siehe unten). Schwefelblei kann man geradezu in schwefelsaures Bleioxyd überführen, siehe §. 116. 2.

b. Bestimmung.

Das Blei kann als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *chromsaures Bleioxyd*, *Schwefelblei*, *Chlorblei*, als *Bleioxyd* + *Blei* und endlich durch Maassanalyse bestimmt werden.

Man kann zweckmässig verwandeln in

1. Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*: Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.

b. *Durch Glühen*: α . Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren anorganischen Säuren. — β . Bleisalze mit organischen Säuren.

2. Schwefelblei:

Sämmtliche gelöste Bleisalze.

3. Schwefelsaures Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*: Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure lös-

*) Chem. News II. 17.

lichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.

b. *Durch Abdampfen*: *α.* Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren. — *β.* Manche organische Bleiverbindungen.

4. Chromsaures Bleioxyd:

Die in Wasser oder Salpetersäure löslichen Bleiverbindungen.

5. Chlorblei:

Chromsaures Bleioxyd, Jod- und Brom-Blei.

6. Bleioxyd + Blei:

Viele organische Bleiverbindungen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung überführen kann. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten nach der oder jener Methode zweckmässig bestimmt werden könnten, — so lassen sich z. B. sämmtliche unter 1. genannten Verbindungen auch in schwefelsaures Bleioxyd und, wie erwähnt, alle löslichen Bleiverbindungen in Schwefelblei und zwar mit bestem Erfolg überführen; auch im schwefelsauren Bleioxyd lässt sich das Blei ohne Schwierigkeit als Schwefelblei bestimmen. — Chlorblei, Bromblei und Jodblei verwandelt man, sofern man nicht vorzieht, sie in Wasser zu lösen oder durch kochende kohlensaure Natronlösung zu zersetzen, behufs ihrer Analyse am zweckmässigsten durch Reduction mit Wasserstoffgas nach der §. 115 für Chlorsilber angegebenen Methode in metallisches Blei. Man trage dabei Sorge, nicht zu stark zu erhitzen, weil sich sonst etwas Chlorblei verflüchtigt. — Die Bleihyperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand gibt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds, wie auch die des Jod- und Brombleies wird bei den betreffenden Säuren noch besonders besprochen werden. — Zur Bestimmung des Bleies im Bleioxyd und vielen Bleisalzen, namentlich auch in schwefelsaurem Bleioxyd, kann man die Verbindungen auch mit Cyankalium schmelzen und den gut abgewaschenen Bleiregulus wägen. — Aus Schwefelblei lässt sich auf diesem Wege der grösste Theil, aber nie alles Blei abscheiden (H. Rose*).

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. *Durch Fällung.*

Man versetzt die mässig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammon**) im geringen Ueberschuss, fügt etwas kaustisches Ammon hinzu,

*) Poggend. Annal. 91. 104.

**) Die Fällung des Bleies durch oxalsaures Ammon, welche vielfach empfohlen

erwärmt gelinde und filtrirt nach einiger Zeit ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel, nachdem man das Filter auf dessen Deckel verbrannt hat. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 83. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlen-saure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammonsalzen sind (Vers. Nr. 47). — Man wähle ein kleines dünnes Filter und trage Sorge, den Niederschlag so vollständig vom Filter zu trennen als möglich, damit man nicht einen weiteren Verlust dadurch erleide, dass ein Theilchen des Oxyds beim Einäschern zu Metall reducirt werde.

b. Durch Glühen.

Verbindungen, wie kohlen-saures oder salpetersaures Bleioxyd, glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. — In welcher Weise man Bleisalze mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem Paragraphen unter 6 gezeigt werden.

2. Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.

Das Blei kann aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Am häufigsten wendet man, namentlich bei Trennungen, Fällung aus sauren Lösungen an. Man vermeide dabei sowohl grossen Säureüberschuss als auch Erwärmung. Ersterer wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen (§. 83. f.), letztere gibt leicht Veranlassung, dass sich bereits gefällt gewesenes Schwefelblei wieder löst. — Um sich gegen unvollständiges Ausfällen sicherzustellen, untersuche man, ehe man abfiltrirt, ob eine Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit beim Vermischen mit relativ viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt.

Nachdem das Schwefelblei abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, bringt man es sammt der Filterasche in einen Porzellantiegel, mischt etwas Schwefelpulver zu, glüht im Wasserstoffstrom bei Rothglühhitze bis zu constantem Gewichte, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt, vergleiche in Betreff des Apparates §. 108. 2., Fig. 61 oder 62, in Betreff der Eigenschaften des Rückstandes §. 83. f. — Resultate sehr befriedigend (H. Rose). Bei zu schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei etwas mehr Schwefel, als der Formel PbS entspricht, bei zu starker Glühhitze fängt das Schwefelblei an, sich zu verflüchtigen.

Trocknen des Niederschlages bei $100^{\circ}C$. ist nicht rathlich (§. 83. f.).

wird, steht der Fällung durch kohlen-saures Ammon in Betreff der Empfindlichkeit nach. — Ich habe in dieser Beziehung die Erfahrungen von Fr. Mohr bestätigt gefunden (analytische Belege Nr. 48).

Wäre man aus Mangel eines passenden Apparates verhindert, das Glühen im Wasserstoffstrome auszuführen, so kann man das getrocknete Schwefelblei auch in schwefelsaures Bleioxyd überführen und dieses wägen. Man bringt es zu dem Ende in ein Becherglas, fügt die Asche des Filters hinzu und setzt tropfenweise reine rauchende Salpetersäure zu, indem man das Glas mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nach beendigter Oxydation erwärmt man eine Zeitlang gelinde, bringt den Inhalt des Becherglases in ein kleines Porzellanschälchen, spült nach, fügt einige Tropfen reine Schwefelsäure hinzu, verdampft vorsichtig und glüht zuletzt. Die Genauigkeit des Resultates hängt ganz von der angewendeten Sorgfalt ab. — Nimmt man zur Oxydation keine rauchende Säure, so scheidet sich Schwefel ab, der beim Erwärmen mit schwächerer Salpetersäure schmilzt und sich nur äusserst langsam oxydirt.

3. Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels ist jedoch weit rätlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absitzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfähre wie oben.

Eigenschaften des Niederschlages §. 83. Die Methode gibt bei dem Verfahren *α.* gute Resultate, etwas weniger genaue (etwas zu niedrige), aber doch noch befriedigende bei dem Verfahren *β.*, sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es dagegen, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammonsalzen, Salpetersäure etc., das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merkliche Spuren des Niederschlages wieder auf.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mässig verdünnte reine Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu und verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt hoch über der Lampe, bis alle überschüssige Schwefelsäure

entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im anderen Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiesst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei grosser Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlsauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden.

4. Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd.

Man versetzt die durch Essigsäure deutlich saure Lösung mit saurem chromsauren Kali im Ueberschuss, fügt, sofern freie Salpetersäure zugegen gewesen ist, essigsaures Natron in genügender Menge zu, auf dass an die Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, lässt in gelinder Wärme absitzen, filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der Niederschlag kann auch nach §. 53 geglüht werden, wenn man Sorge trägt, dass fast kein chromsaures Bleioxyd am Filter haften bleibt und dass die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. — Eigenschaften des Niederschlages §. 93. 2. Resultate genau (analyt. Belege Nr. 81).

5. Bestimmung des Bleies als Chlorblei.

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt und mit ätherhaltigem Weingeist auswäscht. Man kann das Chlorblei entweder bei 100° C. trocknen und zu dem Ende auf einem getrockneten und gewogenen Filter sammeln oder man kann es vorsichtig nach §. 53 behandeln. Im letzteren Fall bedient man sich eines Porzellantiegels, sorgt, dass fast kein Chlorblei an dem Filter bleibt, und steigert das Erhitzen nicht bis zum Glühen.

6. Bestimmung des Bleies als Bleioxyd + Blei.

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 bis 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde, und zwar lässt man die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam

fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt, und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giesst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das rückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande enthaltenen Oxyds. Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate sind bei vorsichtiger Ausführung genau.

Dulk hat folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet alsdann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt ins Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersauren Ammon in den Tiegel, welchen man zuvor aus der Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind, und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem rasch ausführbaren Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. — Die Resultate sind ganz befriedigend.

7. Bestimmung des Bleies durch Maassanalyse.

Obgleich es an Vorschlägen nicht mangelt zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies, so fehlt es uns doch noch an einer für praktische Zwecke wirklich guten Methode, d. h. an einer solchen, die allgemein oder wenigstens in den meisten Fällen anwendbar und dabei einfach und genau ist. Man wird daher bei Bleibestimmungen vorläufig die Gewichtsanalyse in fast allen Fällen den maassanalytischen Bestimmungen vorziehen. Ich wenigstens kann darin, dass man einen rein ausgewaschenen Niederschlag, anstatt ihn gelinde zu glühen und zu wägen, einer maass-

analytischen Bestimmung unterwirft, wobei die Genauigkeit stets vermindert wird, eine Erleichterung oder Verbesserung in keiner Art erkennen. — Aus dem angegebenen Grunde führe ich die besseren maassanalytischen Methoden zur Bleibestimmung kurz, die weniger guten gar nicht an.

- a. Man fällt das Blei als oxalsaures Bleioxyd, nach 1. a., löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure zu und bestimmt in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansauerm Kali (§. 137) (Hempel). — Diese Methode kann man folgendermaßen abändern: Man fügt zu der Bleilösung in einem 300 CC. fassenden Messkolben eine gemessene, etwas überschüssige Menge Oxalsäure, dann Ammon bis zum geringen Vorwalten, füllt bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der klaren Flüssigkeit heraus, bestimmt darin die Oxalsäure mit übermangansauerm Kali (§. 137), multiplicirt die gefundene Menge mit 3, zieht das Product ab von der Oxalsäuremenge, die in der aufangs zugesetzten Lösung enthalten war und bringt für jedes Aequivalent Oxalsäure (einbasisch gedacht) 1 Aeq. Blei in Rechnung (Fr. Mohr*). Die Resultate fallen in Folge der merklichen Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze enthält, stets etwas zu niedrig aus (Fr. Mohr**).
- b. Man bestimmt in dem durch Fällung erhaltenen und vollkommen ausgewaschenen chromsauren Bleioxyd die Chromsäure maassanalytisch und bringt für jedes Aequivalent 1 Aeq. Blei in Rechnung. Die Bestimmung gründet sich darauf, dass man das chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen überschüssigen Menge Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalt und mit Salzsäure zusammenbringt. Es entstehen Eisenchlorid, Chromchlorid und Chlorblei. Der Ueberschuss des Eisenchlorürs wird in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt und daraus die Menge des oxydirten gefunden. Je 3 Aeq. des letzteren entsprechen 1 Aeq. Blei (H. Schwarz***). Die Methode ist etwas umständlich, die Resultate sind gut. Die dagegen von Fr. Mohr gemachten Einwürfe fand ich unbegründet (anal. Belege Nr. 81).
- c. Man fällt das Blei nach 1. a., wäscht das kohlen saure Bleioxyd (dessen Zusammensetzung für den vorliegenden Zweck gleichgültig ist) aus, löst es in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (§. 215), fügt eine neutrale Lösung von schwefelsauerm Natron zu, wodurch schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und eine äquivalente Menge salpetersaures Natron entsteht, bestimmt die noch freie Salpetersäure mit Normalalkali, findet aus der Differenz die an das Bleioxyd getretene und somit auch die Menge des Bleies, indem je 1 CC. Normal-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode I. 198. **) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode II. 107. ***) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 92.

salpetersäure 0,1035 Blei entspricht (Fr. Mohr *). Resultate ziemlich gut. Mohr erhielt Differenzen von 1 Proc.

§. 117.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen lassen sich mit Hilfe verdünnter Salpetersäure meist in Lösung bringen. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, wenn jeder Uebergang des Oxyduls in Oxyd vermieden werden soll. — Gilt es nur, das Quecksilber überhaupt in Lösung zu bringen, so ist es am besten, die Substanz mit Salpetersäure zu erwärmen, nach längerer Einwirkung etwas Salzsäure tropfenweise zuzufügen und unter mässiger Erwärmung zu digeriren, bis man eine völlig klare Lösung, welche jetzt alles Quecksilber als Oxyd und Chlorid enthält, erlangt hat. Erhitzen der Lösung zum Sieden ist sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Gelingt es nicht, die Lösung so zu bewerkstelligen, dass dieselbe völlig oxydfrei erscheint, ist man somit genöthigt, das Quecksilber ganz in Oxyd überzuführen, so bestimmt man das letztere nach §. 118, gelang aber die Darstellung einer reinen Oxydullösung, so kann man die Gewichtsbestimmung des Oxyduls auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen und sich entweder einer gewichtsanalytischen oder einer maassanalytischen Methode bedienen. Die in §. 118. 1. a. beschriebene Bestimmungsmethode des Quecksilbers lässt sich natürlicher Weise auch bei Quecksilberoxydulverbindungen anwenden.

1. *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Chlornatriumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 84. Resultate genau. — Enthält die Quecksilberoxydullösung viel freie Salpetersäure, so stumpfe man zunächst den grösseren Theil derselben mit kohlen-saurem Natron ab.

2. *Maassanalytische Bestimmungen des Quecksilbers.*

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyduls auf maassanalytischem Wege sind viele Methoden in Vorschlag gekommen, von denen ich die empfehlenswerthesten nachstehend mittheile.

*) Dessen Lehrbuch der Titirmethode II. 110.

- a. Man versetzt die kalte Lösung mit Zehntelnormalkochsalzlösung (§. 141. b. $\alpha.$), bis letztere keinen Niederschlag mehr hervorbringt, folglich etwas im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, wäscht gut aus, doch so, dass man nicht allzuviel Waschwasser bekommt, fügt einige Tropfen chromsaurer Kalilösung zu, dann soviel reines kohlen-saures Natron, dass die Flüssigkeit hellgelb ist, bestimmt die Menge des in Lösung befindlichen (also des überschüssig zugesetzten) Chlornatriums mit Silberlösung (§. 141. b. $\alpha.$), erfährt so die Menge der zur Fällung verbrauchten Kochsalzmenge und bringt für je 1 Aeq. Na Cl, 1 Aeq. Hg₂O, also für jeden CC. der Zehntel-Kochsalzlösung 0,0208 Grm. Quecksilberoxydul in Lösung. Die Methode bietet, da man filtriren und auswaschen muss, der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile dar, die Resultate derselben sind genau (Fr. Mohr*). Wie man sieht, lassen sich die unter 1. und 2. a. angeführten Methoden gut miteinander vereinigen.
- b. Man fällt die Quecksilberoxydullösung nach 1. mit Kochsalz (wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilberoxyd zu verfahren ist, wird §. 118. 2. gezeigt werden) und zwar in einer Stöpselflasche, filtrirt nach dem Absitzen, wäscht aus, stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag in die Flasche, in welcher noch Reste des ausgewaschenen Quecksilberchlorürs zu hängen pflegen. Man fügt eine genügende Menge Jodkalium nebst titrirter Jodlösung (auf 1 Grm. Quecksilberchlorür etwa 2,5 Jodkalium und 100 CC. $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung) (§. 146. 2.) zu, verstopft und schüttelt so lange, bis kein Niederschlag mehr vorhanden ist [$\text{Hg}_2\text{Cl} + 3\text{KJ} + \text{J} = 2(\text{HgJ}, \text{KJ}) + \text{KCl}$]. Da Jod vorwaltet, erscheint die Lösung braun. Man lässt nun der $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. im Liter) zufließen, bis alle Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, spült dieselbe in einen Messkolben, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in einem aliquoten Theil, nach Zufügung von Stärkekleister, den Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung. Nach Berechnung der verbrauchten Menge vom Theil aufs Ganze, addirt man die verwendeten Mengen der Jodlösung, zieht den von dem unterschwefligsauren Natron vernichteten Antheil ab und berechnet aus dem Reste die Quecksilbermenge, wobei für 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Hg₂Cl in Rechnung zu bringen. Resultate gut (Hempel**).
- c. Man verdünnt die das Quecksilber als Oxydul enthaltende Lösung genügend mit Wasser, erwärmt gelinde und lässt dann von einer $\frac{1}{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung in einzelnen Intervallen, während deren man die

*) Lehrbuch der Titrimethode II. 62. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176.

Flüssigkeit tüchtig umschüttelt, so lange einfließen, bis ein weiteres Tröpfchen des Natronsalzes keine braune Färbung mehr bewirkt. Da sich das gebildete Quecksilbersulfür gut und schnell absetzt, so ist das Ende der Reaction leicht zu erkennen ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5 + \text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 = \text{Hg}_2\text{S} + \text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_5$). Je 10 CC. der Lösung des Natronsalzes (enthaltend 0,124 Grm. $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$) entsprechen 0,208 Grm. Quecksilberoxydul oder 0,200 Quecksilber. Resultate genau (J. J. Scherer*).

§. 118.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden je nach Umständen in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst. Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure oder chloresäures Kali hinzu bis zur erfolgten Lösung; am leichtesten aber erhält man es in Lösung, wenn man es in verdünnter Kalilauge suspendirt und unter mässigem Erwärmen Chlor einleitet (H. Rose). — Beim Abdampfen einer Quecksilberchloridlösung im Wasserbade entweicht mit den Wasserdämpfen Quecksilberchlorid. Man darf dies beim Auflösen von Quecksilberverbindungen nicht ausser Acht lassen. Die von Vohl**) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Quecksilbers gibt aus diesem Grunde ganz falsche Resultate.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 84 als *metallisches Quecksilber*, *Quecksilberchlorür*, *Quecksilbersulfid* oder *Quecksilberoxyd* gewogen werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen als Glühverlust. — Auch durch Maassanalyse lässt es sich bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich fast in allen Fällen anwenden; — die Bestimmung als Oxyd dagegen ist nur bei Verbindungen des Quecksilberoxyds oder Oxyduls mit Salpetersäure möglich. — Die Methoden, das Quecksilber als Chlorür oder als Sulfid zu bestimmen, verdienen den Vorzug vor denen, welche das Quecksilber als Metall abscheiden lassen. — Von den maassanalytischen Methoden ist die erste in vielen Fällen anwendbar, während die zweite und dritte nur in beschränkten Fällen Anwendung finden können.

1. Bestimmung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber.

Dieselbe kann ausgeführt werden:

a. Auf trockenem Wege.

Man wählt ein $1\frac{1}{2}$ Fuss langes, etwa 4 Linien weites, am hinteren Ende zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase. An das

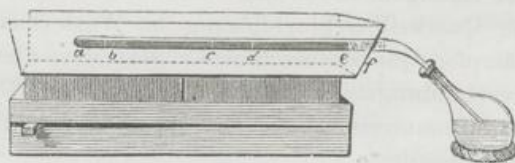
*) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 511. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 220.

hintere Ende bringt man eine zwei Zoll betragende Schicht eines Gemenges von doppelt-kohlensaurem Natron und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem wasserfreien Aetzkalk, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Kalk und endlich einen lockeren Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der Analyse organischer Körper angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat, in einen Verbrennungsofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser eben geschlossen ist.

Die Anordnung des Apparates wird durch Fig. 65 veranschaulicht. *a—b*

Fig. 65.



enthält das Kohlen-säure liefernde Gemenge, *b—c* die Mischung, *c—d* den zum Nachspülen verwendeten, *d—e* reinen Kalk, *e—f* den Asbestpfropf.

Man umgibt die Röhre wie bei einer Elementaranalyse, von *e* nach *a* langsam fortschreitend, mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Erhitzung des im hinteren Theile der Röhre liegenden Gemenges den letzten Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giesst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den grössten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 84. Bei Schwefelverbindungen ersetzt man, um die zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung gebenden Wasserdämpfe zu vermeiden, das Gemenge von doppeltkohlensaurem Natron und Kreide durch Magnesit. — Quecksilberjodid lässt sich durch Kalk nicht vollständig zerlegen. Soll es auf trockenem Wege analysirt werden, so ersetzt man den Kalk durch fein zertheiltes metallisches Kupfer (H. Rose *).

*) Poggend. Annal. 110. 546.

Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit*) verweise und hier nur bemerke, dass das Abdestilliren in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom und das Auffangen in einem gewogenen Kugelapparate geschah, dessen Fortsetzung mit Goldblättchen erfüllt war, um jede Spur von Quecksilberdämpfen zu condensiren. Diese Methode des Auffangens und Condensirens kann man auch bei der Analyse von Amalgamen befolgen, wie dies König**) that.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie, in einem Kolben befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt, kocht kurze Zeit und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giesst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giesst man die klare Lösung ab, gibt etwas mässig verdünnte Salzsäure sammt einigen Tropfen Zinnchlorür in den Kolben und kocht kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, namentlich der phosphorigen Säure unter Erhitzung zum Sieden, bedienen.

Diese Methode gibt nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten, vergleiche Vers. Nro. 82.

2. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.

a. Nach H. Rose***). Man versetzt die Quecksilberlösung, welche Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und überschüssiger phosphoriger Säure (durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft zu erhalten), lässt 12 Stunden lang kalt oder in ganz gelinder Wärme, jedenfalls unter 60° C., stehen, filtrirt das alsdann vollständig als Chlorür abgeschiedene Quecksilber auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ganz befriedigend.

b. Man versetzt die ziemlich verdünnte Quecksilberoxydlösung, welche auch Salpetersäure enthalten kann, mit einer genügenden Menge Chlor-

*) Journ. f. prakt. Chem. 31. 385; auch pharm. Centralbl. 1844. 354.

) Journ. f. prakt. Chem. 70. 64. *) Poggend. Annal. 110. 529.

natrium (sofern Salzsäure in genügender Menge noch nicht vorhanden), fügt eine Lösung von Eisenvitriol zu (auf 1 Grm. HgO mindestens 3 Grm. Vitriol), dann Natronlauge bis zum Vorwalten, wodurch man einen braunschwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Eisenoxyduloxyd, bekommt ($2\text{HgO} + 3\text{FeO} = \text{Hg}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Nachdem man einige Minuten unter Umschütteln hat kalt digeriren lassen, fügt man verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zu und lässt unter Umrühren stehen, bis der dunkle Niederschlag rein weiss geworden ist, d. h. bis das Quecksilberoxydul durch die freie Salzsäure vollständig in Quecksilberchlorür verwandelt ist. Man filtrirt auf einem bei 100°C . getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht gut aus, trocknet bei 100°C . und wägt. Resultate genau (Hempel*).

3. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid.

Man fällt die hinlänglich verdünnte, mit Salzsäure etwas angesäuerte Quecksilberlösung mit klarem, gesättigten Schwefelwasserstoffwasser oder, bei grösseren Mengen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach kurzem Absitzen, wäscht den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei 100°C . und wägt. Resultate sehr befriedigend.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, freiem Chlor oder dergl. der Niederschlag freies Schwefel enthalten, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale und erwärmt ihn einige Zeit mit einer mässig starken Auflösung von schwefligsaurem Natron. Das Filter hat man mittlerweile auf der Glasplatte etwas getrocknet, bringt es jetzt wieder in den Trichter, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hindurch, wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Natron noch einmal, sammelt den Niederschlag wieder auf dem Filter, wäscht den nun von freiem Schwefel gereinigten aus, trocknet und wägt ihn. Resultate sehr gut (J. Löwe**).

Ist die Menge des dem Quecksilbersulfid beigemengten Schwefels nicht sehr gross, so kann man letzteren auch in der Art entfernen, dass man den Niederschlag, nachdem er mit Wasser ausgewaschen, auf dem Filter zwei Mal mit starkem Alkohol, dann wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, bis einige Tropfen des ablaufenden auf einem Uhrglase ohne Rückstand verdampfen.

Eigenschaften des Quecksilbersulfids §. 84.

4. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberoxyd.

Handelt es sich darum, Quecksilber in Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs zu bestimmen, so kann dies nach Marignac***) sehr gut in Form von Oxyd geschehen. — Man erhitzt zu

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 107. 97. und 110. 177. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73. ***) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849. 594.

dem
gezo
mete
troch
des S
selbs

a.

b.

I. 51

dem Behuf das Salz in einer Kugelhöhre, deren eines in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockene Luft durchleitet. Man vollbringt so leicht die völlige Zersetzung des Salzes, ohne doch die Temperatur zu erreichen, bei welcher das Oxyd selbst zerlegt werden würde.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen des Quecksilbers.*

- a. Man fällt das Quecksilber als Chlorür nach 2. b. und behandelt das ausgewaschene nach §. 117. 2. b. Resultate gut (Hempel *).
- b. Nach J. J. Scherer **) lässt sich salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Natron direct titriren. Die Reactionen ergeben sich aus folgenden Gleichungen: $3(\text{HgO}, \text{NO}_5) + 2\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 = (2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_5) + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{NO}_5$, und $3\text{HgCl} + 2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{HO} = (2\text{HgS}, \text{HgCl}) + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{HCl}$. Man bringt die stark verdünnte, mit etwas freier Salpetersäure versetzte salpetersaure Quecksilberoxydlösung in ein hohes Glas und fügt tropfenweise von der $\frac{1}{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung zu. Jeder Tropfen ruft eine intensiv gelbe Wolke hervor, die sich beim Umschütteln schnell als schwerer flockiger Niederschlag ($2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_5$) absetzt. Um das Ende der Reaction scharf zu erkennen, rath Scherer, die Flüssigkeit schliesslich in einen Messkolben zu bringen, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ der geklärten Flüssigkeit abzunehmen und vollends fertig zu titriren. Die noch verbrauchte Lösung des Natronsalzes wird dann, vom Theil aufs Ganze berechnet, der erstverwendeten zugezählt. 10 CC. der Lösung (enthaltend 0,124 Grm. $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$) entsprechen 0,150 Quecksilber oder 0,162 Quecksilberoxyd. Das Verhältniss wird nicht geändert, auch wenn die Flüssigkeit eine andere Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) enthält.

Bei Quecksilberchlorid versetzt man die stark verdünnte Lösung mit etwas Salzsäure und erwärmt, ehe man mit dem Zusatze des unterschwefligsauren Natrons beginnt, bis nahe zum Kochen. Es bildet sich erst weisse Trübung, dann scheidet sich der Niederschlag in dicken Flocken ab. Wenn die Lösung anfängt durchscheinend zu werden, setzt man das Fällungsmittel langsamer zu. Um die Endreaction genau zu treffen, muss man schliesslich kleine Proben abfiltriren. Der Niederschlag muss ganz weiss sein, setzt man zu viel des Natronsalzes zu, so wird er grau oder schwärzlich, und der Versuch muss wiederholt werden. — Nach Scherer sind die Resultate sehr genau. Dass andere, das unterschwefligsaure Natron

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176. **) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 513.

zersetzende Metalle nicht zugegen sein dürfen, versteht sich von selbst.

c. Nach Liebig *). Die Methode beruht darauf, dass phosphorsaures Natron zwar aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nicht aber aus Quecksilberchloridlösung phosphorsaures Quecksilberoxyd in Gestalt eines anfangs flockigen, bald aber krystallinisch werdenden, weissen Niederschlages fällt, und dass daher Chlornatrium den in ersterer Lösung entstandenen Niederschlag — so lange er noch nicht krystallinisch geworden — mit Leichtigkeit wieder löst, indem sich phosphorsaures Natron und Quecksilberchlorid bilden. Kennt man daher die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Kochsalz, so ergibt sich daraus auch die des Quecksilbers; denn je 1 Aeq. Chlornatrium löst 1 Aeq. Quecksilberoxyd (in Form von phosphorsaurem Oxyd).

a. *Kochsalzlösung.* Man kann sich sehr gut der Zehnteläquivalent-Kochsalzlösung bedienen. Jeder CC. derselben, enthaltend 0,005846 Grm. NaCl, entspricht somit 0,01080 HgO.

b. *Herstellung der Quecksilberoxydlösung.* Dass dieselbe frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen sein und alles Quecksilber als Oxyd enthalten müsse, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst; aber auch eine gewisse Verdünnung ist nöthig, wenn der Versuch gut gelingen soll. Nach Liebig's Angabe ist es zweckmässig, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als etwa 0,2 Grm. Oxyd enthält. — Findet man daher bei einem ersten vorläufigen Versuch, dass die Concentration zu stark ist, so verdünnt man entsprechend, ehe man zur eigentlichen Bestimmung schreitet. — Die Quecksilberlösung darf ferner keine fremden Metalle und nicht zu viel freie Säure enthalten; sie enthält von letzterer die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz der sogleich anzugebenden Menge von phosphorsaurer Natronlösung die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Eine zu stark saure Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und löst dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder auf.

c. *Ausführung.* Dieselbe lässt sich in zweierlei Art bewerkstelligen; am besten wendet man beide an, da die erste ein etwas zu hohes, die zweite ein etwas zu niedriges Resultat liefert, und sich somit bei Combinirung beider die Fehler ausgleichen.

Methode I. Man misst 10 CC. von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 CC. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron zu und lässt sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung — zuletzt sehr behutsam — zufließen, bis der Niederschlag eben verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 20,5 CC Kochsalzlösung verbraucht,

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 85. 307.

so misst man (Methode II.) jetzt 20,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaure Natronlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette von der nämlichen Quecksilberlösung fließen, bis ein bleibender Niederschlag sich eben einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ergibt sich der wahre Gehalt derselben aus der Betrachtung, dass $20,5 + 20,5 = 41$ CC. Kochsalzlösung $10 + 10,25 = 20,25$ CC. Quecksilberoxydlösung entsprochen haben. Da nun 1 CC. Kochsalzlösung 0,01080 Grm. Quecksilberoxyd entspricht, so entsprechen 41 CC. 0,4428 Grm. — Diese waren in den 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten.

Das Verfahren, in dieser Weise ausgeführt, liefert, wie Liebig durch zahlreiche Belege erwiesen hat, sehr annähernde Resultate, z. B. 0,1878 Grm. statt 0,1870, — 0,174 Grm. statt 0,1748 Grm., — 0,1668 Grm. statt 0,1664 Grm. etc., ist aber nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig.

Aus diesem Grunde verzichte ich auch darauf, die Fr. Mohr'sche Modification des genannten Verfahrens*), welche darin besteht, dass man das phosphorsaure Natron durch Ferridecyankalium ersetzt, hier ausführlicher zu besprechen.

§. 119.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer löst man am besten in Salpetersäure. Das Kupferoxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze kann man in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure lösen. Schwefelkupfer behandelt man mit rauchender Salpetersäure, oder man erwärmt es so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure oder chlorsaurem Kali kann man die Einwirkung der verdünnteren Säure sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer kann nach §. 85 als *Oxyd*, als *Metall* oder als *Sulfür* gewogen werden. In die Form des Oxyds bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen, oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer, — der Bestimmung als Sulfür geht häufig eine Fällung als Sulfid oder als Rhodanür voraus. Ausser diesen gewichtsanalytischen kann man noch verschiedene maassanalytische, wie auch indirecte Methoden anwenden.

*) Dessen Lehrbuch der Titrimethode II. 66.

Man kann überführen in:

1. Kupferoxyd:

- a. *Durch directe Fällung als solches*: Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.
- b. *Durch Fällung nach vorhergegangenem Glühen der Substanz*: Die in a. genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nichtflüchtigen organischen Säuren.
- c. *Durch Fällung als Schwefelkupfer*: Sämmtliche Verbindungen ohne Ausnahme.
- d. *Durch Glühen*: Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlen-saures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. Metall:

Das Kupferoxyd in allen Lösungen, welche frei sind von durch Zink fällbaren anderweitigen Metallen.

3. Kupfersulfür:

Das Kupferoxyd in allen Fällen, in denen andere durch Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natron oder durch Rhodankalium fällbare Metalle nicht zugegen sind.

Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer zu bestimmen, ziehe ich bei freigestellter Wahl und wenn eine Fällung nicht umgangen werden kann, die zweite allen anderen vor, da sie rascher ausführbar und dabei mindestens eben so genau ist als die erste. Die dritte Methode findet vorzugsweise bei Scheidungen des Kupfers von anderen Metallen Anwendung und ist in der Art, wie man sie jetzt ausführt, ebenfalls sehr genau und bequem. — Die maassanalytischen Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, erreichen aber in Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit des Resultates nicht die Methode 2. — Für technische Zwecke sind ausserdem noch colorimetrische Methoden von Heine, von Hubert, Jacquelain, A. Müller u. A. in Gebrauch. Alle beruhen auf der Vergleichung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung von unbestimmtem Gehalt mit solchen von bekanntem Gehalt*).

Die indirecte Methode der Kupferbestimmung von Levöl, welche auf der Gewichtsabnahme eines Kupferstreifens beruht, der mit der am-

*) Da es den Zwecken dieses Werkes etwas ferner liegt, diese im Principe den Silberstrichproben einigermaassen ähnlichen Methoden aufzunehmen, so verweise ich in Betreff derselben auf Al. Müller, das Complementär-colorimeter, Chemnitz 1854, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, S. 222.

moniakalischen Kupferlösung bei Luftabschluss bis zur Entfärbung digerirt wird, ist zeitraubend und gibt leicht falsche Resultate (Phillips*), Erdmann**); das Letztere gilt auch von der indirecten Methode von Runge, welche darin besteht, dass man die von Salpetersäure und Eisenoxyd freie Kupferlösung, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure, in einem Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen kocht und, nach eingetretener Entfärbung, die Gewichtsabnahme des letzteren bestimmt.

1. *Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd.*

a. *Durch directe Fällung als solches.*

α. *Aus neutraler oder saurer Lösung.*

Man erhitzt die am zweckmässigsten in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, ziemlich verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine etwas verdünnte Natron- oder Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch einige Minuten bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt die Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit Wasser, erhitzt zum Kochen, lässt etwas absitzen und wiederholt die eben beschriebene Operation noch ein oder zwei Mal. Zuletzt bringt man den gesammten Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel nach §. 53. Nach heftigem Glühen, wobei die Einwirkung reducirender Gase auf das Oxyd zu vermeiden ist, und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale in einigen Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung, welche, wenn sie zuviel betragen sollte, zuvor durch Abdampfen bis auf einen ganz kleinen Rest zu concentriren ist, über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages §. 85. Diese Methode gibt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag alkalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grosses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc., — so ein zu niedriges, wenn man das Oxyd mit dem Filter

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 208. **) Journ. f. prakt. Chem. 75. 211.

oder unter dem Einfluss reducirender Gase glüht, da hierdurch Oxydul entsteht. — Fürchtet man, dass sich solches gebildet habe, so befeuchtet man mit etwas Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt behutsam, zuletzt heftig.

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, säuert an, fällt mit Schwefelwasserstoff, verfäht mit dem ausgewaschenen Schwefelkupfer nach c. und filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge. — Ebenso versäume man nie, das Kupferoxyd nach dem Wägen in Salzsäure zu lösen, um einen etwaigen Gehalt desselben an Kieselsäure zu entdecken und nöthigenfalls zu bestimmen.

β. Aus alkalischer Lösung.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Natron oder Kali gefällt werden. Man verfäht in der Hauptsache wie in *α*. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden, und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfäht nach *a. α*.

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Man versetzt die Lösung, welche am besten neutral oder mässig sauer ist, und keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten darf, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach völliger Ausscheidung, und nachdem man sich überzeugt hat, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt oder gefällt wird, rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn im Filter etwas rasch. Als dann schüttet man dessen Inhalt in ein Becherglas, verbrennt das Filter in einem kleinen Porzellanschälchen, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, übergiesst mit mässig verdünnter Salpetersäure, setzt etwas Salz-

säure zu und erwärmt gelinde, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt nach a.

Anstatt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff oder einem alkalischen Schwefelmetall als Schwefelkupfer zu fällen, kann man dies auch mit unterschwefligsaurem Natron bewerkstelligen. Man erhitzt die Kupferlösung, welche nöthigenfalls durch Abdampfen mit Schwefelsäure von Salzsäure und Salpetersäure möglichst zu befreien ist, in hinlänglich verdünntem Zustande zum Kochen und versetzt sie mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Sobald sich derselbe absetzt und die über demselben stehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel enthält, ist alles Kupfer gefällt. Der Niederschlag ist Kupfersulfür (Cu_2S) und lässt sich leicht auswaschen, ohne dass er sich oxydirt (Flajolot*). Man verwandelt denselben schliesslich in Kupferoxyd, wie zuvor angegeben.

Anstatt das Kupfersulfid oder Sulfür in Kupferoxyd überzuführen, kann man es auch mit bestem Erfolge in reines, von überschüssigem Schwefel freies Kupfersulfür überführen und als solches wägen, siehe 3.

Ich ziehe letzteres Verfahren ersterem unbedingt vor.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmählich zum heftigen Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Da das salpetersaure Kupferoxyd bei der Zersetzung stark spritzt, so bringt man es zweckmässig in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten und glüht so. Resultate bei gehöriger Vorsicht genau. — Auch Kupfersalze mit organischen Säuren lassen sich durch blosses Glühen in Kupferoxyd überführen, indem man den erst entstehenden oxydulhaltigen Rückstand durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen zuletzt vollständig oxydirt. Doch erleidet man dabei wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens leicht Verlust.

2. Bestimmung des Kupfers als metallisches Kupfer.

Die Methode, das Kupfer mit Eisen oder Zink zu fällen und als Metall zu wägen, ist schon seit sehr langer Zeit empfohlen, vergleiche Pfaff's Handbuch der analytischen Chemie, Altona 1822, Bd. 2. Seite 269**), woselbst mit Angabe der Gründe dem Zinke als Fällungsmittel der Vorzug eingeräumt, auch bereits der Schwefelwasserstoff als Mittel empfohlen ist, die beendigte Ausfällung zu erkennen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

**) Ich führe absichtlich diese Stelle an, weil ich es für Unrecht halten würde, wenn man die Methode, das Kupfer durch Eisen zu fällen, als Methode von Kerl, und die, es mit Zink zu fällen, als Methode von Fr. Mohr bezeichnete. Ich sage dies in Hinblick auf die Abhandlung von Fr. Mohr, Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 215, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, Seite 220.

Man führt die Methode, welche in meinem Laboratorium seit vielen Jahren mit bestem Erfolge in fortwährendem Gebrauche ist, nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Art aus.

Die von Salpetersäure freie, also nöthigenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure davon zu befreiende, Kupferlösung bringt man in eine gewogene Platinschale, verdünnt sie nöthigenfalls mit etwas Wasser, wirft ein Stückchen in Salzsäure ohne Rückstand löslichen Zinks hinein und fügt, wenn nöthig, so viel Salzsäure hinzu, dass eine mässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Sollte diese dagegen durch zu bedeutendes Vorwalten von Säure allzustark sein, so fügt man noch etwas Wasser zu. Die Schale bedeckt man mit einem Uhrglase, welches später in die Schale abgespritzt wird. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grosser Theil setzt sich in Gestalt eines festen Ueberzugs an das Platin an, ein anderer scheidet sich — namentlich wenn die Kupferlösung concentrirter ist — in Gestalt rother schwammiger Massen aus. Erwärmung befördert und begünstigt, ist aber nicht absolut nothwendig; dagegen muss stets soviel freie Säure zugegen sein, dass Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach einer oder zwei Stunden etwa ist alles Kupfer gefällt. Man erkennt dies daran mit Gewissheit, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt wird. Man untersucht jetzt, ob auch alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstabe fühlt, ob kein hartes Körperchen mehr vorhanden, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Salzsäure keine Entwicklung von Wasserstoff mehr stattfindet. Ist man auch in dieser Beziehung sichergestellt, so drückt man das Kupfer mit dem Glasstabe zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab (was sehr gut von Statuten geht), bringt rasch siedendes Wasser in die Schale, giesst wieder ab und wiederholt dies, bis das Waschwasser ganz frei von Salzsäure ist. Man giesst jetzt das Wasser möglichst vollständig ab, spült die Schale mit starkem Alkohol aus, bringt sie in ein auf 100° C. erhitztes Trockenschränkchen und wägt sie mit dem vollkommen getrockneten Kupfer nach dem Erkalten. Hat man keine Platinschale zur Hand, so lässt sich die Fällung auch recht gut in einem Porzellantiegel oder Glasschälchen ausführen, nur erfordert sie etwas mehr Zeit, weil der galvanische Gegensatz zwischen Platin und Zink fehlt, auch bekommt man alles Kupfer in losen Massen, nicht wie bei der Ausführung in Platingefässen fest an der Wandung haftend.

Die Resultate sind sehr genau. Die directen Versuche Nr. 83 lieferten 100,0 und 100,06 statt 100, — gleich befriedigende Resultate erhielt Fr. Mohr a. a. O. bei Fällung im Porzellantiegel *).

*) Die Angabe Storer's (On the alloys of copper and zink, Cambridge 1860, S. 47), dass das gefällte Kupfer Wasser zurückhalte, habe ich nicht bestätigt gefunden (Annal. Belege Nr. 84).

3. *Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür.*

a. Durch Fällung als Schwefelkupfer. Man fällt das Kupfer nach 1. c. als Schwefelkupfer, trocknet dies, bringt es in einen Porzellantiegel, mischt die Asche des Filters und etwas reinen gepulverten Schwefel zu und glüht im Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 und Fig. 62) stark (am besten auf dem Gasgebläse). Die Resultate sind sehr genau (H. Rose*).

Diese schon von Berzelius und später von Brunner empfohlene Methode hat erst durch den von H. Rose eingeführten Apparat eine so praktische Gestaltung bekommen, dass sie mit vollstem Rechte empfohlen werden kann. Sie ist in meinem Laboratorium bereits in häufigem Gebrauche.

b. Durch Fällung als Kupferrhodanür (nach Rivot**). Man versetzt die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie nicht zu saure Lösung der Kupferverbindung mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure in zureichender Menge und fügt eine Auflösung von Rhodankalium zu. Das Kupfer schlägt sich als weisses Kupferrhodanür nieder. Man filtrirt es nach längerem Stehen ab, wäscht das ausgewaschene und getrocknete mit Schwefelpulver, glüht es im Wasserstoffstrom in dem in a. besprochenen Apparat und wiederholt dies Glühen mit Schwefel bis zu constant bleibendem Gewicht. Das Kupferrhodanür kann jedoch auch auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen werden. Der auf letztere Art ausgeführte Versuch Nr. 85 gab 99,66 statt 100.

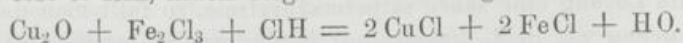
c. Kupferoxyd, Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und viele andere Kupfersalze können auch ganz direct, indem man sie mit Schwefelpulver mengt und in der in a. besprochenen Weise im Wasserstoffstrom glüht, in Kupfersulfür verwandelt werden (H. Rose a. a. O.). Resultate durchaus befriedigend.

4. *Maassanalytische Methode zur Bestimmung des Kupfers.*

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden, das Kupfer maassanalytisch zu bestimmen, führe ich nachstehend die besten an.

a. *Methode von Schwarz***).*

Versetzt man eine Kupferoxydlösung mit einer genügenden Menge eines weinsauren Alkalis und fügt Natronlauge zu, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Erwärmt man dieselbe und fügt eine hinlängliche Menge Traubenzucker zu, so fällt nach kurzer Zeit alles Kupfer als Oxydul nieder. — Erwärmt man dieses mit Eisenchlorid und Salzsäure, so löst es sich, indem folgende Umsetzung stattfindet:



*) Poggend. Annal. 110. 138.

**) Compt. rend. 38. 868. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 84.

Je 1 Aeq. Kupfer reducirt somit 1 Aeq. Eisen aus Chlorid zu Chlorür. Bestimmt man daher die Menge des letzteren, so ergibt sich auch die Menge des Kupfers.

Man löst die abgewogene Kupferverbindung in Wasser oder Salpetersäure, versetzt in einer geräumigen Porzellanschale in der Kälte mit einer Auflösung von neutralem weinsauren Kali, dann mit Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, fügt zu der dunkelblauen Flüssigkeit eine wässrige Lösung von Trauben- oder Milchsücker in genügender Menge und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit am Rande eine braune Färbung zeigt, zum Beweis, dass alles Kupfer gefällt ist, und das Kali nun auf den Zucker bräunend wirkt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt. Es läuft meistens eine tiefbraune Flüssigkeit ab, welche, wenn Waschwasser hinzukommt, eine gelblichtrübe Berührungsschicht darbietet. Beim Mischen verschwindet dieselbe sogleich und rührt somit nicht von durchs Filter gedrunenem Kupferoxydul her. — Das Kupferoxydul wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft; in der Schale fest haftendes Kupferoxydul lässt man darin. Man bringt nun das Filter mit dem Oxydul in die Schale, setzt reine (von Salpetersäure, von Chlor und von Chlorür freie) Eisenchloridlösung in einigem Ueberschuss nebst etwas Salzsäure zu und erwärmt unter Umrühren gelinde, wodurch sich das anfangs entstandene Kupferchlorür leicht löst. Die erhaltene grüne Lösung filtrirt man in einen geräumigen Kolben, wäscht die Reste des ersten Filters mit heissem Wasser wohl aus und bestimmt nun — nach Abkühlung bis zu etwa 25°C. — die Menge des entstandenen Eisenchlorürs nach §. 112. 2. Je 28 Theile Eisen, welche im Zustande von Oxydul oder Chlorür vorhanden sind, entsprechen 31,7 Theilen Kupfer. — Die Resultate sind befriedigend. Bei directen Versuchen wurden 99,4 und 100,2 statt 100 erhalten.

Fr. Mohr*) löst das Kupferoxydul statt in Eisenchlorid und Salzsäure in Salzsäure unter Zusatz von ziemlich viel Chlornatrium, verdünnt und titirt die Kupferchlorürlösung ohne Entfernung des Filters. Er erhielt 98,51 und 98,68 statt 100. Die hier angestellten Versuche lieferten 98,08 und 99,03. Der Grund, weshalb diese Methode so leicht zu niedrige Resultate liefert, ist der, dass eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür weit rascher Sauerstoff anzieht, als eine Eisenchlorürlösung. Ich kann somit die Mohr'sche Modification nicht als eine Verbesserung des Schwarz'schen Verfahrens erachten.

b. Methode von Fleitmann**).

Ist die Lösung eine saure salpetersäurefreie, so fällt man das Kupfer mit Zink genau wie in 2, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Zink sicher gelöst ist und fügt (wenn die Lösung eisenhaltig war, nach

*) Lehrbuch der Titrirmethode, S. 202. — **) Annal. der Chemie und Pharm. 98. 141.

vollst
zu.
liefer
welch
thode
geben
hat. I
keit r
riren
I
talle (I
ammo
selbe
blaue
wäsch
verdün
neuer

c
I
namen
bestim
oxyds
und fr
löst b
stimm
tersch
da 1 A
rung v
in sch
ohne a
kann.
tes Vo
halten
10 W
Kupfe
ungesä
unters

*)
**)
X, 65)
blicatio
geschie
liger S
nenen

vollständigem Auswaschen des Kupfers) Eisenchloridlösung und Salzsäure zu. Das Kupfer löst sich rasch, das doppelte Aequivalent Eisenoxydul liefernd. Man verdünnt jetzt und titrirt mit Chamäleonlösung. 56 Eisen, welche als Oxydul vorhanden sind, entsprechen 31,7 Kupfer. Diese Methode kann offenbar nur in dem Falle bequemer sein als die in 2. angegebene, wenn man viele Kupferbestimmungen nach einander zu machen hat. Ihre auf einem Umwege erhaltenen Resultate erreichen die Genauigkeit nicht, welche das directe Wägen des reinen Kupfers gewährt, differiren aber gewöhnlich doch nur um 1 bei 100.

Enthält die Lösung Salpetersäure oder durch Zink reducirbare Metalle (z. B. Wismuthoxyd, Bleioxyd), so bewirkt man die Fällung in der ammoniakalischen, nöthigenfalls filtrirten Kupferlösung, indem man dieselbe mit fein geraspeltem oder gefeiltem Zink mässig erwärmt, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden und alles Kupfer gefällt ist. Man wäscht dasselbe zuerst mit heissem Wasser vollständig aus, digerirt es mit verdünnter Schwefelsäure, um den Zinküberschuss zu entfernen, wäscht neuerdings mit Wasser aus und verfährt endlich wie zuvor.

c. Methode von de Haen*).

Diese in meinem Laboratorium ermittelte Methode**) empfehle ich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn ein gelöstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt: $2(\text{CuO}, \text{SO}_3) + 2\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J} + 2\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{J}$. — Bestimmt man nun das Jod nach der Bunsen'schen Methode oder mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man die Menge des Kupfers, da 1 Aeq. Jod (127) 2 Aeq. Kupfer (63,4) entspricht. Bei der Ausführung verfährt man zweckmässig folgendermaassen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Lösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mässige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Diese Lösung verdünnt man in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dass 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt etwa 10 CC. Jodkaliumlösung (1 Jodkalium in 10 Wasser) in ein geräumiges Becherglas, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, und bestimmt alsdann das ausgeschiedene Jod ungesäumt, sei es mit schwefliger Säure und Jod (§. 146. 1.), sei es mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 2). — Eisenoxyd und andere das

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 91. 237.

**) Brown, welcher 1857 dieselbe Methode (Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 65) nochmals als neu veröffentlichte, scheint von der bereits 1854 erfolgten Publication keine Kenntniss gehabt zu haben. Auch die kleine Abweichung, das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron (nach Schwarz) statt mit schwefliger Säure (nach Bunsen) zu bestimmen, findet sich schon in dem 1855 erschienenen Lehrbuch der Titrimethode von Mohr, I. 387.

Jodkalium zersetzende Substanzen, ferner freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure in der Kupferlösung sind auszuschliessen, auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure, beziehungsweise unterschwefligsaures Natron zusetzt. — Vermeidet man diese Punkte, so sind die Resultate genau. So erhielt Herr de Haen statt 0,3566 Kupfervitriol 0,3567, — statt 100 metallischen Kupfers 99,89 und 100,1. Weitere Versuche über denselben Gegenstand (Anal. Belege Nr. 86) haben mich belehrt, dass die genannte Methode zwar befriedigende, aber doch nicht stets so genaue Resultate liefert, wie man aus den angeführten de Haen'schen Zahlen entnehmen könnte. — Versuche, den nachtheiligen Einfluss anwesender Salpetersäure dadurch zu beseitigen, dass ich — nach Fr. Mohr's Vorschlag — zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung erst Ammon im Ueberschuss, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten setzte, gaben mir sehr unbefriedigende Resultate. Der Grund davon ist der, dass eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Ammon schon nach kurzer Zeit aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen beginnt.

d. Methode von Carl Mohr, modificirt von H. Fleck*).

Carl Mohr**) gründete bekanntlich auf die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung eine Kupferbestimmungsmethode. Die lasurblaue Farbe verschwindet, es bildet sich Cu_2Cy , NH_4Cy und KO , während 1 Aeq. Cyan ausgeschieden wird, welches, auf das freie Ammoniak einwirkend, Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammon liefert (Liebig***). Die Zersetzung ist keine gleichmässige, es hat vielmehr die Menge und Concentration des Ammons einen bedeutenden Einfluss auf dieselbe, vergl. Liebig (a. a. O.), ferner meine Versuche (Anal. Belege Nr. 87. a.), aus denen hervorgeht, dass auch anwesende neutrale Ammonsalze die Resultate verändern, endlich Fleck (a. a. O.).

Fleck schlägt folgende Modification des Verfahrens vor. — Man verwende statt des Aetzammoniaks eine Auflösung von anderthalbkohlensaurem Ammon (1 : 10) unter Erwärmung auf etwa 60°C . und erleichtere das Erkennen der Endreaction durch Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20), wodurch weder die blaue Farbe der Lösung noch ihre Klarheit geändert wird. Man stellt zunächst den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung fest, indem man sie auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt, und wendet sie dann auf die zu untersuchende Kupferlösung an. — Beim Zutropfen der Cyankaliumlösung zu der auf 60°C . erwärmten blauen Lösung tritt deutlicher Cyan-

*) Polytechnisches Centralblatt 1859. 1313. **) Annal. der Chem. und Pharm. 94. 198. — Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode 2. 91. ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 118.

geruch
amm
Ferro
Zusat
bung
I
immer
sich il
I
wesent
Nr. 87
stellun
damit

I
bindun
ter Sa
trirt s
beacht

D
Schwe
des Ox
Fällen
salpete
eine A
metalli
wismut

1.

a.

b.

c.

*)
Mengen
Minimu

geruch auf, die Farbe nimmt mehr und mehr ab. Sobald das Kupferammoniakkoppelsalz zerstört ist, färbt sie sich durch das Auftreten von Ferrocyanokupfer roth, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und mit dem Zusatze eines letzten Tropfens Cyankaliumlösung verschwindet diese Färbung wieder, so dass die Flüssigkeit nun ganz farblos erscheint.

Die so modificirte Methode liefert zwar übereinstimmendere, aber immer nur annähernde Resultate*). Wo solche genügen, empfiehlt sie sich ihrer Bequemlichkeit halber.

Ich habe namentlich gefunden, dass auch bei dieser Methode die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht ohne Einfluss ist (Analyt. Belege Nr. 87. b.), weshalb die Methode nur brauchbar erscheint, wenn die Feststellung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und die Prüfungen damit unter sehr ähnlichen Verhältnissen ausgeführt werden.

§. 120.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmässigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure. Salzsäure Wismuthlösungen lassen, wenn sie concentrirt sind, beim Abdampfen etwas Chlorwismuth entweichen, was wohl zu beachten.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird als *Oxyd*, als *chromsaures Wismuthoxyd*, als *Schwefelwismuth* oder als *metallisches Wismuth* gewogen. In die Form des Oxyds bringt man die Wismuthverbindungen durch Glühen, durch Fällen als basisch kohlen-saures Salz oder durch wiederholtes Abdampfen salpetersaurer Wismuthoxydlösung, welchen Bestimmungsweisen zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergeht. Der Bestimmung als metallisches Wismuth geht ebenfalls häufig eine Fällung von Schwefelwismuth oder auch als basisches Chlorwismuth voran.

Man kann überführen in:

1. Wismuthoxyd:

- a. *durch Fällung als kohlen-saures Wismuthoxyd*: Sämmtliche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt;
- b. *durch Glühen*: α . Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren. — β . Wismuthsalze mit organischen Säuren;
- c. *durch Abdampfen*: Wismuth in salpetersaurer Lösung;

*) Fleck verbrauchte bei sechs Versuchen, bei denen absichtlich verschiedene Mengen kohlen-saures Ammon verwendet wurden, für 100 CC. Kupferlösung: im Minimum 15,2, im Maximum 15,75, im Mittel 15,46 CC. Cyankaliumlösung.

- d. *durch Fällung als Schwefelwismuth*: Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.
2. *Chromsaures Wismuthoxyd*:
Alle in 1. a. genannten Verbindungen.
3. *Schwefelwismuth*:
Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.
4. *Metallisches Wismuth*:

Wismuthoxyd, Wismuthoxydsalze, Schwefelwismuth, basisches Chlorwismuth, in welcher letzterer Form das Wismuth aus allen seinen Lösungen gefällt werden kann.

1. *Bestimmung des Wismuths als Oxyd.*

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Wismuthoxyd.*

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlen-saurem Ammon unter Vermeidung eines irgend bedeutenden Ueberschusses (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt längere Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlen-sauren Bleioxyds (§. 116. 1.). Das kohlen-saure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 86. — Die Methode gibt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlen-saure Wismuthoxyd in kohlen-saurem Ammon nicht absolut unlöslich ist. — Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil alsdann mit dem basisch kohlen-sauren Oxyd basisch schwefelsaures Wismuthoxyd, beziehungsweise basisches Chlorwismuth niedergefallen würde, welche durch überschüssiges kohlen-saures Ammon nicht zersetzt werden. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlen-saure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Vers. Nr. 88).

b. *Durch Glühen.*

α. Verbindungen wie kohlen-saures oder salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferverbindungen §. 119. 1. d.

c. *Durch Abdampfen.*

Man dampft die salpetersaure Wismuthoxydlösung in einer Porzel-

lanscha
zurück
einem
fällt n
Mal.
nach S
Inhalt
1 Thl.
Berühr
aus, tr

M
Gas.
säure
wasser
durch
Ueberz
man,
den Ni
Wasser
freien
D
handel
Wismu
3. und
M
von de
auch,
Nieder
völlige
oder S
das Fi

2.

M
Salpete
lösung
reinem
dass d
die Wi

*)

lanschale im Wasserbade ab, bis das neutrale Salz in syrupdicker Lösung zurückbleibt, setzt Wasser zu, löst die entstehenden weissen Krusten mit einem Glasstabe von den Wänden ab, verdampft wieder im Wasserbade, fällt neuerdings mit Wasser und wiederholt dies im Ganzen drei bis vier Mal. Nachdem die auf dem Wasserbade stehende trockene Masse Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrnehmen lässt, übergiesst man den Inhalt der Schale nach völligem Erkalten mit einer kalten Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon in 500 Thln. Wasser, lässt kurze Zeit in Berührung, filtrirt, wäscht mit der Lösung von salpetersaurem Ammon aus, troknet und glüht (§. 53). Resultate sehr befriedigend. (J. Löwe*).

d. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Wenn der Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, der Niederschlag sich abgesetzt hat und man durch nochmaligen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser die Ueberzeugung gewonnen hat, dass alles Wismuth ausgefällt ist, filtrirt man, während die Flüssigkeit noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus. — Oder man versetzt mit Ammon bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss.

Den abfiltrirten Niederschlag kann man nun in dreierlei Weise behandeln, je nachdem man ihn als Schwefelwismuth wägen, in metallisches Wismuth oder aber in Oxyd überführen will. Jene Methoden werden in 3. und 4. beschrieben, letztere ist hier zu besprechen.

Man behandelt den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man ihn von dem auf einer Glasplatte ausgebreiteten Filter abgespritzt hat, oder auch, wenn dies nicht thunlich wäre, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlage mit mässig starker Salpetersäure in gelinder Wärme bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

2. *Bestimmung des Wismuths als chromsaures Wismuthoxyd* (nach J. Löwe**).

Man giesst die möglichst neutrale, nöthigenfalls von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen im Wasserbade befreite Wismuthoxydlösung in eine in einer Porzellanschale befindliche warme Auflösung von reinem sauren chromsauren Kali unter Umrühren ein und sorgt dafür, dass das chromsaure Alkali etwas vorwaltet. Das Gefäss, in dem sich die Wismuthlösung befand, spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 344. **) Journ. f. prakt. Chem. 67. 464.

nach. Der entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orange-gelb und dicht sein, ist er eigelb und flockig, so fehlt es an chromsaurem Kali. Nach Zusatz einer neuen Menge desselben kocht man in dem Falle, bis der normale Zustand eingetreten, vermeidet aber immer einen zu grossen Ueberschuss des Kalisalzes. Man kocht jetzt den Inhalt der Schale unter Umrühren 10 Minuten lang, wäscht den Niederschlag anfangs durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Decantiren durch ein gewogenes Filter, zuletzt auf diesem mit siedendem Wasser vollständig aus, trocknet denselben bei etwa 120°C . und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 86. 100 Thle. desselben enthalten 69,78 (nicht 69,59, wie S. 161 angegeben) Wismuthoxyd. Resultate recht befriedigend.

3. Bestimmung des Wismuths als Schwefelwismuth.

Man fällt das Wismuth nach 1. d. als Schwefelwismuth, befreit es, sofern ihm freier Schwefel beigemischt ist, davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff (vergleiche die Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid, §. 118. 3.), filtrirt auf einem bei 100°C . getrockneten und gewogenen Filter ab, trocknet bei 100°C . und wägt.

Beim Trocknen ist Vorsicht nöthig. Anfangs nimmt das Filter mit dem Niederschlag an Gewicht ab, indem Wasser verdunstet, später nimmt es an Gewicht wieder zu, indem das Schwefelwismuth Sauerstoff aufnimmt. Man wäge daher von $\frac{1}{2}$ Stunde zu $\frac{1}{2}$ Stunde und betrachte das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige, vergl. Analyt. Belege Nr. 58. Eigenschaften und Zusammensetzung §. 86. e.

Das Schwefelwismuth durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Wismuth zu verwandeln, ist nicht rathsam, da die vollständige Umwandlung sehr lange Einwirkung erfordert. In Betreff der Reduction mit Cyankalium siehe 4.

4. Bestimmung des Wismuths als metallisches Wismuth.

Man schmelzt das zu reducirende Wismuthoxyd, Schwefelwismuth oder basische Chlorwismuth in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit etwa der fünffachen Menge gewöhnlichen Cyankaliums. Oxyd und basisches Chlorwismuth erfordern zur vollständigen Reduction kürzeres Schmelzen bei geringerer Hitze, Schwefelwismuth längeres Schmelzen bei grösserer Hitze. Die Operation ist gelungen, wenn man nach dem Behandeln mit Wasser Metallkörner erhält. Man wäscht dieselben erst rasch und vollständig mit Wasser, dann mit wässrigem, zuletzt mit starkem Alkohol, trocknet und wägt. Zeigt sich, wenn man Schwefelwismuth reducirt, bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser ausser den Metallkörnern noch ein schwarzes Pulver (ein Gemenge von Wismuth mit Schwefelwismuth), so muss letzteres nochmals mit Cyankalium geschmolzen werden.

Um die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche daraus hervorgehen kann, dass der Tiegel angegriffen wird und Porzellantheilchen sich bei dem

metall
getrock
Filter
wieder
zunah
I
Reduc
empfo
hande
Ammo
natriu
gerem
sigkei
wenn
vollstä
vollstä
Angab
und z
muth
etwas
sind,

a
C
verbin

I
cadmi

M

1. Ca

a. d

u

—

b. d

z

2. Sch

S

I

M

M

gewas

*)

metallischen Wismuth befinden, wägt man den Tiegel sammt einem darin getrockneten Filterchen vor dem Versuch, sammelt das Wismuth auf dem Filterchen, trocknet es darin und wägt schliesslich das gefüllte Filter wieder sammt dem Porzellantiegel. Man erkennt, dass die Gewichtszunahme gleich dem Wismuth ist. Resultate gut (H. Rose *).

Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth und die Reduction desselben mit Cyankalium ist erst in neuester Zeit von H. Rose **) empfohlen worden. Um sie auszuführen, stumpft man einen etwa vorhandenen grösseren Ueberschuss an freier Säure mit Kali, Natron oder Ammon fast ab, fügt — wenn nicht schon Salzsäure vorhanden — Chlor-natrium in genügender Menge, dann ziemlich viel Wasser zu. Nach längerem Stehen prüft man, ob eine Probe der überstehenden klaren Flüssigkeit durch weiteren Wasserzusatz etwa noch getrübt wird, und setzt, wenn dies der Fall, zum Ganzen noch so lange Wasser, bis die Ausfällung vollständig ist. Man filtrirt schliesslich den Niederschlag ab, wäscht ihn vollständig mit kaltem Wasser aus und schmelzt den getrockneten nach Angabe mit Cyankalium. — Den Niederschlag bei 100° C. zu trocknen und zu wägen und daraus nach der Formel $2\text{BiO}_3 + \text{BiCl}_3$ das Wismuth zu berechnen, ist weniger rätlich, da es sich beim Auswaschen etwas zersetzt, auch, wenn Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. zugegen sind, Antheile dieser Säure enthält. Resultate genau.

§. 121.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 87 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen.

Man kann verwandeln in:

1. Cadmiumoxyd:

a. *durch Füllen*: Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren;

b. *durch Glühen*: Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelcadmium:

Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

1. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd.

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Natron oder Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er

*) Poggend. Annal. 91. 104 und 110. 136. **) Poggend. Annal. 110. 425.

in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen wie bei Zink §. 108. 1. a. — Da das Cadmiumoxyd, welches am Filter hängen bleibt, leicht reducirt und verflüchtigt wird, so muss, um dies zu verhüten, Vorsicht angewandt werden. Zunächst wähle man ein Filter von dünnem Papier, bringe den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig in den Tiegel, sodann befeuchte man das wieder in den Trichter eingesetzte Filter mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon, lasse es wieder trocken werden, lege es dann wie üblich zusammen und verbrenne es vorsichtig in der Platinspirale. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlag in den Tiegel gebracht hat, glühe man vorsichtig, so dass die Einwirkung reducirender Gase vermieden wird, und wäge endlich. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 87. Resultate gut.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 108. 1. c.

2. *Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium.*

Man fällt neutrale oder saure Lösungen mit in hinlänglichem Ueberschuss anzuwendendem Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. Da bei zu starkem Vorwalten von Salz- oder Salpetersäure, namentlich bei mangelnder Verdünnung, die Ausfällung unvollständig bleiben kann, so vermeide man solches und prüfe jedenfalls die klar abgesetzte Flüssigkeit, ob eine Probe bei Zusatz von relativ viel Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt, bevor man abfiltrirt. — Alkalische Cadmiumlösungen kann man mit Schwefelammonium fällen. — Ist das Schwefelcadmium frei von beigemengtem Schwefel, so sammelt man es ohne Weiteres auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt, — enthält es dagegen freien Schwefel, so kann man es davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff befreien (Verfahren wie bei Quecksilber §. 118. 3.) Resultate genau. — Zuweilen lässt sich auch dem Niederfallen des Schwefels dadurch vorbeugen, dass man zur Cadmiumlösung Cyankalium fügt bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Will man das Schwefelcadmium nicht als solches wägen, so erwärme man es sammt dem Filter mit mässig starker Salzsäure, bis der Niederschlag gelöst und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrire und fälle die Lösung, nachdem man den Ueberschuss der freien Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt hat, nach 1. a.

Anhang zur fünften Gruppe.

§. 122.

8. Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul führt man zum Behufe seiner Bestimmung in *metallisches Palladium* oder — bei manchen Scheidungen — in *Kalium-Palladiumchlorid* über.

1. *Bestimmung als Palladium.*

- a. Man versetzt die mit kohlen-saurem Natron fast vollkommen neutralisirte Lösung des Palladiumchlorürs mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, lässt längere Zeit digeriren, filtrirt den bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entstehenden gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt das daraus resultirende Metall. — Enthält die Lösung salpetersaures Oxydul, so verdampfe man sie erst mit Salzsäure zur Trockne, denn der aus jener erhaltene Niederschlag verpufft beim Glühen (Wollaston).
- b. Man versetzt die Lösung des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit ameisensaurem Natron oder Kali und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Palladium schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder (Döbereiner).
- c. Man fällt die saure Palladiumlösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, röstet und führt entweder das entstandene basisch schwefelsaure Palladiumoxydul durch Glühen über dem Gasgebläse in reines Metall über, oder man löst es in Salzsäure und fällt nach a.

Das *metallische Palladium* läuft in gelinder Glühhitze violett bis blau an, erhält aber in höherer Temperatur seinen Glanz wieder. Eine merkliche Gewichts-differenz findet dabei nicht statt; es schmilzt nur bei sehr hohen Temperaturgraden. Es löst sich leicht in Königswasser, schwer in reiner, leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, schwer in kochendem Schwefelsäurehydrat.

2. *Bestimmung als Kaliumpalladiumchlorid.*

Man verdampft die Lösung des Chlorpalladiums mit Chlorkalium und Salpetersäure zur Trockne und behandelt die Salzmasse kalt mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, worin das Kaliumpalladiumchlorid unlöslich ist. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ein Geringes zu niedrig, da Spuren des Doppelsalzes in die weingeistige Lösung übergehen (Berzelius).

Das Kaliumpalladiumchlorid ist ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes zinnberrothes oder, wenn die Kryställchen etwas grösser sind, braunes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kaltem Weingeist von obiger Concentration fast nicht. Es enthält 26,701 Proc. Palladium.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, Zinnoxidul, arsenige und Arseniksäure, (Molybdänsäure.)

§. 123.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämtliche in Wasser unlösliche Goldverbindungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu bis zur erfolgten Lösung, oder man digerirt wiederholt mit starkem Chlorwasser. Letztere Methode wendet man namentlich dann an, wenn man kleine Mengen Gold lösen und beigemengte fremde Oxyde ungelöst lassen will.

b. Bestimmung.

Das Gold wird stets als *reines Metall* gewogen. In diesen Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällung als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in:

Gold:

- a. *durch Glühen*: Sämtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure enthalten ist;
- b. *durch Fällung als Gold*: Alle Verbindungen ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt;
- c. *durch Fällung als Schwefelgold*: Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold.

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellantiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 88. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 52. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellan-

schal
absp
sult
Fehl

von
Syr
Was
stan
von
in k

wün
verse
Bech
saur
noch
bede
sich
wäsc
gros
dam
Gold
dünn
(H.

schu
ihn
schaf

verb
Wär

in d
nium
fällu

schale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupeconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach α. Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach β. befreite, in einem Becherglase befindliche verdünnte Lösung mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Salzsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einen mässig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, wäscht, trocknet und glüht. — Enthält die zu fällende Goldlösung einen grossen Ueberschuss von Salzsäure, so ist solche grossentheils zu verdampfen, ehe man verdünnt und die Oxalsäure zufügt. — Enthält die Goldlösung alkalische Chlormetalle, so muss man mit vielem Wasser verdünnen und lange stehen lassen, um vollständige Fällung zu bewirken (H. Rose).

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag, ohne zu erwärmen, rasch ab und glüht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porzellantiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 88. — Fehlerquellen keine.

§. 124.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird stets im *reinen Zustande* gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammonium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, durch Glühen oder durch Ausfällung mit Reductionsmitteln über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmässigste ist, ergibt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Platin durch blosses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an.

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirte Lösung mit Ammon, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher vorhanden) grösstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, filtrirt ihn alsdann auf einem nicht gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, gewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man folgendermaassen. Man bringt den Niederschlag im Filter eingehüllt in einen gewogenen Porzellantiegel, bedeckt denselben und erhitzt ihn längere Zeit ganz gelinde, bis kein Salmiak mehr entweicht, alsdann nimmt man den Deckel weg, legt den Tiegel schief (§. 52) und lässt das Filter verbrennen. — Zuletzt gibt man eine Zeit lang starke Hitze und wägt dann. Bei grösseren Mengen nimmt man dies letzte Glühen zweckmässig in einem Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 oder 62) oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure vor, um vollständiger Zersetzung sicher zu sein. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. Nr. 16), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenem Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procent zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit reiner Kalilauge, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt — nöthigenfalls nach vorherigem Concentriren — eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Nie-

§. 124.]

ders
Spi
Gew
des
mitt
gel.
dem
in d
mehr
Stäb
giess
bleib
einf
volls
sam

sulta
einer
und
Wen
Wass
setzu
Das
da m
wasc
kann
§. 10
eine

stoffv
filtrir
— E
tate

schaf

regul
Rasch
welch

erschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 70procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100° C. und bestimmt sein Gewicht. Man wägt alsdann eine Kugelhöhre leer, bringt einen Theil des getrockneten Niederschlages in die Kugel, reinigt die Röhrenansätze mittelst einer Federfahne und bestimmt das Gewicht des Inhalts der Kugel. Man verbindet die Kugelhöhre nunmehr mit einem Apparat, aus dem sich trockenes Wasserstoffgas entwickelt, erhitzt den Niederschlag in dem Wasserstoffstrome zum Glühen, bis sich keine salzsauren Dämpfe mehr entbinden (was durch Annäherung eines mit Ammon befeuchteten Stäbchens leicht zu ersehen), lässt erkalten, füllt die Röhre mit Wasser, giesst die entstandene Chlorkaliumlösung vorsichtig ab, wäscht das rückbleibende Platin sorgfältig aus, trocknet alsdann die Röhre (was am einfachsten mit Hülfe des Wasserstoffstromes geschieht) durch Erhitzen vollständig aus, wägt das erhaltene Platin und berechnet daraus die Gesamtmenge des im erst gewogenen Niederschlag enthaltenen.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der in a. genannten Methode, indem einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist, als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. Weniger genau fallen dieselben aus, wenn man das Glühen nicht in einem Wasserstoffstrome, sondern im Tiegel vornimmt, indem alsdann die Zersetzung, wenigstens bei grösseren Mengen, nicht ganz vollständig ist. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es — ohne einen Theil zu lösen — nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mit niedergefallenem Chlorkalium befreien kann. Statt in der Kugelhöhre kann man die Reduction auch in dem in §. 108 (Fig. 61 oder Fig. 62) beschriebenen Apparate, oder in einem in eine weitere Röhre geschobenen Schiffchen vornehmen.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 52. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 123. — Eigenschaften des Rückstandes §. 89. Resultate höchst genau.

e. Durch Fällung mit Reductionsmitteln.

Will man das Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel regulinisch ausscheiden, so kann man sich dazu vieler Mittel bedienen. Rasch wird es gefällt durch Eisenvitriol und Natron- oder Kalilauge (in welchem Falle durch nachherigen Zusatz von Salzsäure das Eisenoxydul-

oxydhydrat zu entfernen ist, Hempel), oder durch reines Zink (welches zuletzt durch Salzsäure vollständig zu lösen ist), etwas langsamer und nur beim Erhitzen durch ameisensaure Alkalien. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus Platin-Chloridlösung ebenfalls alles Platin aus. Der braune Niederschlag lässt beim Glühen Quecksilberchlorür entweichen und hinterlässt Platin.

§. 125.

Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd, sowie sämtliche in Wasser unlösliche oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser. Beim Kochen einer salzsauren Lösung des Antimonchlorürs verflüchtigen sich Spuren des letzteren. Concentriert man daher eine solche Lösung durch Abdampfen, so entsteht daraus Verlust. — Wäre bei sehr verdünnten Lösungen Abdampfen geboten, so übersättige man jene mit Kalilauge. — Sollen salzsaure Lösungen von Antimonoxyd mit Wasser verdünnt werden, so fügt man zuvor, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, Weinsteinsäure zu. Beim Verdünnen einer sauren salzsauren Auflösung von Antimonsäure hat man darauf zu achten, dass man das Wasser nicht allmählich und in kleineren Portionen zusetzt (in welchem Falle Trübung erfolgt), sondern in grösserer Menge und auf ein Mal (wobei die Flüssigkeit klar bleibt).

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon*, im *regulinischen Zustande* oder als *antimonsaures Antimonoxyd* gewogen, oder aber auf maassanalytischem Wege bestimmt.

Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren lassen sich durch blosses Glühen in antimonsaures Antimonoxyd überführen. — Aus Lösungen fällt man das Antimon fast immer zuerst als Schwefelantimon, welches man dann zum Behufe der Gewichtsbestimmung entweder in wasserfreies Sulfür, in metallisches Antimon oder in antimonsaures Antimonoxyd überführen oder maassanalytisch bestimmen kann. — Die Methode, das Antimon mit Jodlösung zu titriren, ist nur dann zulässig, wenn man es als reines Oxyd in Lösung hat. Sie ist daher nur beschränkter Anwendung fähig.

1. Bestimmung als Schwefelantimon.

Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Salzsäure, wenn sie solche noch nicht enthält, dann mit Weinsäure und verdünnt sie, wenn

nöthig, mit Wasser in ziemlichem Grade. Die klare Lösung bringt man am besten in einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korke oder einer solchen Kautschukkappe versehen ist; durch die eine Bohrung führt ein aussen im rechten Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, in der zweiten steckt ein nur wenig in den Kolben ragendes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen äusseren Schenkel man ein wenig in Wasser tauchen lässt. Man leitet nun durch das erstgenannte Rohr Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt den Kolben an einen mässig warmen Ort und leitet nach einiger Zeit statt des Schwefelwasserstoffgases Kohlensäure ein, bis der Ueberschuss des ersteren ziemlich vollständig entfernt ist. Man filtrirt den Niederschlag ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch und vollständig mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der so gewogene Niederschlag enthält immer noch etwas Wasser, er kann ferner freien Schwefel enthalten, und enthält solchen namentlich dann immer, wenn die Lösung des Antimons neben Oxyd oder Chlorür Antimonsäure oder die ihr entsprechende Chlorverbindung enthalten hat, weil dann der Fällung eine unter Schwefelabscheidung erfolgende Reduction der höheren Chlor- oder Sauerstoffstufe zu Oxyd oder Chlorür vorhergeht (H. Rose).

Aus diesen Gründen ist eine weitere Prüfung des gefällten Schwefelantimons unerlässlich nöthig.

Man erhitzt zu dem Ende eine Probe des gewogenen Niederschlages mit starker Salzsäure. Löst sich dieselbe

- a. klar, so enthält der Niederschlag nur SbS_3 , scheidet sich dagegen
- b. Schwefel ab, so ist eingemengter freier Schwefel vorhanden.

Im Falle a. wägt man (um das in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage enthaltene Wasser zu beseitigen) den grösseren Theil des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein hinlänglich weites, etwa 2 Decimeter langes Glasrohr, leitet durch letzteres einen langsamen Strom trockenes kohlen-saures Gas und erhitzt das Schiffchen mittelst einer darunter hin und her bewegten Lampe vorsichtig, bis der zuvor orangefarbene Niederschlag schwarz geworden ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, wägt und erfährt so die im aliquoten Theil und somit auch die im ganzen Niederschlage enthaltene Menge wasserfreien Schwefelantimons. Resultate befriedigend. Der in den Anal. Bel. Nr. 89 angeführte Versuch lieferte 99,24 statt 100. Trocknet man dagegen nur bei 100° C., so erhält man etwa 2,0 Proc. zu viel, vgl. ebendasselbst. Eigenschaften des Niederschlages §. 90.

Im Falle b. verfährt man ebenso wie bei a. angegeben, doch erhitzt man den Inhalt des Schiffchens weit stärker und so lange, bis bei weiterem Erhitzen kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Hierbei wird aller beigemengte freie Schwefel entfernt; der Rückstand ist reines Anti-

monsulfür (SbS_3). Es muss sich in rauchender Salzsäure beim Erhitzen ohne Abscheidung von Schwefel lösen.

Nach Bunsen führt man das Schwefelantimon zum Behufe der Gewichtsbestimmung am besten in antimonsaures Antimonoxyd über (siehe 2).

In dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage kann man auch geradezu das Antimon bestimmen. Man wägt zu dem Ende einen aliquoten Theil in einer Kugelhöhle ab, leitet Wasserstoffgas hindurch und erhitzt anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Hierbei lässt sich jedoch ein geringer Verlust kaum vermeiden, indem sehr leicht ein kleiner Theil des Antimons dem Wasserstoffgase mechanisch folgt.

Die Methode, in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage den Schwefel zu bestimmen (§. 148) und das Antimon aus der Differenz zu berechnen, liefert nicht ganz richtige Resultate, weil in dem Niederschlage ausser Antimon und Schwefel auch noch Wasser enthalten ist. Soll dieses indirecte Verfahren angewandt werden, so muss immer erst dieses Wasser, so wie es in a. beschrieben worden, ausgetrieben werden.

Die Methode, das Antimon im Schwefelantimon maassanalytisch und indirect zu bestimmen, siehe 3. b.

2. Bestimmung als antimonsaures Antimonoxyd.

a. Hat man Antimonoxyd oder eine Verbindung desselben mit einer leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren Sauerstoffsäure, so dampft man vorsichtig mit Salpetersäure ab und glüht zuletzt längere Zeit bis zu constant bleibendem Gewichte. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig.

b. Soll Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt werden, so verfährt man nach einer der beiden folgenden von Bunsen*) angegebenen Methoden.

a. Man behandelt das trockene Schwefelantimon, nachdem man es mit einigen Tropfen einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht benetzt hat, mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure**) in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel, und lässt die Säure allmählich im Wasserbade verdunsten. Der Schwefel scheidet sich anfangs als feines Pulver aus, oxydirt sich aber während des Eindampfens leicht und vollständig. Die im Tiegel zurückbleibende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 3.

**) Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht lässt sich hierzu nicht anwenden, da ihr Siedepunkt nicht wie der der rauchenden Säure bei 86° C., also unter dem Schmelzpunkte des Schwefels, sondern fast 10° C. über letzterem liegt. In Folge dieses Umstandes schmilzt bei Anwendung einer Säure von 1,42 specif. Gewicht der ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammen, welche der Oxydation hartnäckig widerstehen.

weiss
durch
Ist
Schw
mit S

Meng
silber
lantie
treten
die T
man
Flam
Spure
dann
monox
stand
wägt
Spur

— W
Queck
Einwi
gefüt
muss
weil s
wasch
und d
eines
bedarf

3
I
zu bes

*)
das ver
bringt
einem
Höhlun
schmelz
oben un
passend
zustelle
silberox
Patriz
Tiegels
ausgekl
beim G

weisse Masse besteht aus Antimonsäure und Schwefelsäure und lässt sich durch Glühen ohne Verlust in antimonsaures Antimonoxyd überführen. Ist dem zu oxydirenden Niederschlag ein grosser Ueberschuss von freiem Schwefel beigemischt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff (siehe β . am Ende).

β . Man mengt das Schwefelantimon mit der 30- bis 50fachen Menge reinen, am besten auf nassem Wege (§. 60. 4.) dargestellten Quecksilberoxyds und erhitzt das Gemenge allmählich in einem offenen Porzellantiegel. Sobald die Oxydation beginnt, was man an der plötzlich eintretenden Entwicklung grauer Quecksilberdämpfe erkennt, mässigt man die Temperatur. Lässt die Entwicklung der Dämpfe nach, so steigert man die Temperatur wieder, beachtet aber stets, dass keine reducirenden Flammengase mit dem Inhalt des Tiegels zusammentreffen. Die letzten Spuren Quecksilberoxyd entfernt man über dem Gasgebläse und wägt dann das als zartes, weisses Pulver zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd. Da das Quecksilberoxyd in der Regel eine Spur fixen Rückstand beim Glühen lässt, so bestimmt man denselben ein für alle Mal, wägt das zugesetzte Quecksilberoxyd annähernd und zieht die bekannte Spur seines fixen Rückstandes von dem antimonsauren Antimonoxyd ab. — Weit rascher als im Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds im Platintiegel. Derselbe muss aber, um ihn vor der Einwirkung des Antimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd gut ausgefüttert werden*). — Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel, so muss dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil sonst eine schwache Verpuffung unvermeidlich ist. Der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff kann auf die leichteste Art rectificirt und dann von Neuem verwendet werden, so dass man zum Auswaschen eines Niederschlages nicht mehr als 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff bedarf.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die in Vorschlag gekommenen Methoden, das Antimon volumetrisch zu bestimmen, beruhen entweder:

*) Die Ausfütterung bewerkstelligt Bunsen auf folgende Art. Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohres vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Man sprengt nun den Boden dieses Kölbchens ab, schmelzt den scharfen Rand vorsichtig glatt und erhält auf diese Weise eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hilfe dieses Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Oxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest haftet, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten.

- a. Darauf, dass man das Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch eine titrirte Jodlösung in Antimonsäure verwandelt ($\text{SbO}_3 + 2\text{J} + 2\text{NaO} = \text{SbO}_5 + 2\text{NaJ}$ Fr. Mohr*);
- b. darauf, dass man aus Schwefelantimon durch Kochen mit Salzsäure den gebundenen Schwefel als Schwefelwasserstoff austreibt und diesen bestimmt (R. Schneider**);
- c. darauf, dass man das Antimonoxyd in salzsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali zu Antimonsäure oxydirt und den Ueberschuss des chromsauren Kalis mit titrirter Eisenchlorürlösung bestimmt (F. Kessler***);
- d. darauf, dass man das Antimon in Antimonsäure verwandelt, dieses mit titrirter Zinnchlorürlösung bei 40° C. zu Antimonoxyd reducirt und endlich den Ueberschuss des Zinnchlorürs nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit titrirter Lösung von chromsaurem Kali ermittelt (A. Streng†).

Von diesen Grundlagen ist weder die dritte noch die vierte geeignet, genaue Resultate zu liefern. Gegen die dritte habe ich zu erinnern, dass sich das Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamäleonlösung oxydiren lässt, je concentrirter und saurer die Lösung ist, so zwar, dass man bei verschiedenen Concentrationen verschiedene Mengen der Oxydationsmittel zusetzen muss, um den Punkt, bei welchem sie vorwalten, zu erreichen (vergl. Analyt. Belege Nr. 90). Die vierte Methode ist unbrauchbar, weil die Titirungen mit Zinnchlorür und saurem chromsaurem Kali schon an und für sich unzuverlässige Resultate liefern.

a. Maassanalytische Bestimmung mit Jod.

Auch bei dieser Methode erhält man nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbare Resultate, denn das Antimonoxyd hat in alkalischer Lösung nicht stets gleiches Streben in Antimonsäure überzugehen, sondern diese Neigung ist bei Gegenwart von viel kohlen-saurem Alkali grösser als bei Gegenwart von wenig, und wird erst bei einem gewissen Ueberschuss constant.

Man verfähre daher also:

Eine Menge, welche etwa 0,1 Grm. Antimonoxyd enthält, wird in ungefähr 10 CC. Weinsäure und Wasser gelöst, dann so viel kohlen-saure Natronlösung zugefügt, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlen-saurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister, und lässt endlich titrirte Jodlösung (§. 146) eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Jodlösung zusetzt.

*) Lehrbuch der Titirmethode, Nachträge zur ersten Abthl. 371. **) Poggend. Annal. 110. 634. ***) Poggend. Annal. 95. 204. †) Poggend. Annal. 94. 493.

2 Aeq. des verbrauchten Jods entsprechen 1 Aeq. Antimonoxyd.

Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend (Versuche Nr. 91). Die Anwendung des einfach-kohlensauren Natrons, welches Fr. Mohr bei seinen Versuchen benutzte, kann ich weniger empfehlen, da einfach-kohlensaures Natron schon an und für sich eine beträchtliche Menge Jod bindet, und zwar eine bei verschiedenem Wasserzusatz verschiedene (Anal. Belege Nr. 92), während dies bei doppelt-kohlensaurem Natron nicht der Fall ist (Anal. Belege Nr. 93). Vergleiche hierzu auch §. 127. 6. 1. nebst den Anal. Belegen Nr. 94.

b. Maassanalytische Bestimmung durch Ermittlung des aus Schwefelantimon ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs.

Wirkt kochende Salzsäure auf Schwefelantimon, so erhält man, es mag das Antimon als Dreifach- oder als Fünffach-Schwefelantimon vorhanden sein, auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Schwefelwasserstoff. Bestimmt man daher diesen, so erfährt man auch die Menge des Antimons.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dient derselbe Apparat, den Bunsen bei seinen jodometrischen Analysen anwendet (§. 130, Fig. 66). Die Grösse des Kochkölbchens entspreche der Menge des Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt, — für 0,4 bis 1,0 Grm. SbS_3 kann der Inhalt 200 CC. betragen. Der Bauch sei kugelförmig, der Hals ziemlich eng, lang und cylindrisch. Befindet sich das Schwefelantimon auf einem Filter, so bringt man es sammt diesem in das Kochkölbchen. — Die Salzsäure sei nicht zu concentrirt.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht am besten nach der §. 148. b. angegebenen Methode. Die von Schneider mitgetheilten analytischen Belege sind befriedigend. Man beachte, dass die Resultate falsch ausfallen müssten, sofern das Schwefelantimon Chlorantimon enthielte, wie dies der Fall sein würde, wenn man bei dem Fällen mit Schwefelwasserstoff den Zusatz der Weinsteinensäure unterliesse.

§. 126.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Das Metazinnensäurehydrat kann man in Lösung bringen, indem man es mit Salzsäure kocht, diese abgiesst und dann den Rückstand mit viel Wasser versetzt. Geglühtes Zinnoxyd, sowie in Säuren unlösliche Zinnoxydverbindungen lassen sich dadurch, dass man sie fein gepulvert

mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel schmelzt, zur Auflösung in Salzsäure vorbereiten. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser. In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt, ohne vorher gelöst worden zu sein. — Saure Zinnoxidlösungen, welche Salzsäure oder ein Chlormetall enthalten, lassen sich weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird als *Oxyd* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Behandlung mit Salpetersäure, durch Fällung als Oxydhydrat oder durch Fällung als Schwefelzinn. Die Vorschläge zur Bestimmung des Zinns auf maassanalytischem Wege sind sehr zahlreich; alle beruhen darauf, dass man das Zinn als Chlorür in Lösung bringt und dies in alkalischer oder in saurer Lösung in Chlorid überführt, aber nur einige liefern befriedigende Resultate.

Man kann verwandeln in:

Zinnoxid:

- a. *durch Behandeln mit Salpetersäure*: metallisches Zinn und diejenigen Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, sofern keine Chlorverbindungen zugegen sind;
- b. *durch Fällung als Oxydhydrat*: alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten, sofern nichtflüchtige organische Substanzen und Eisenoxyd nicht zugegen sind;
- c. *durch Fällung als Schwefelzinn*: alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei den Methoden a. und c. ist es gleichgültig, ob das Zinn als Oxydul oder Oxyd zugegen ist; die Methode b. setzt Oxyd voraus. — Die maassanalytischen Methoden lassen sich in allen Fällen anwenden, aber nur dann einfach und direct, wenn das Zinn als Chlorür in einer von anderen der Oxydation fähigen Körpern freien Lösung ist, oder leicht in solche gebracht werden kann. Wie man Zinnoxidul und Zinnoxid neben einander bestimmt, wird im fünften Abschnitte gezeigt werden.

1. *Bestimmung des Zinns als Oxyd.*

a. *Durch Behandeln mit Salpetersäure.*

Diese Methode ist hauptsächlich üblich, um metallisches Zinn in Oxyd überzuführen. — Man übergiesst das fein zertheilte Metall in einem geräumigen Kolben nach und nach mit ziemlich starker reiner Salpetersäure (1,3 specif. Gew. etwa), den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase. — Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber, erhitzt man den Kolben längere Zeit gelinde, bis das entstandene Oxyd rein weiss erscheint und keine weitere Einwirkung der Säure mehr zu bemerken ist. Man spült jetzt

den
fast
ser
Glüh
§. 53
nich
Gase
zen
einen
und
man
schw
Glüh
Fehl

vorh
mit
Kali,
Man
steht
sorgt
entl
Auflö
und
hydr
den
Um g
man
stehe
rem A
Niede

demse
fert s
Zerse
NO₅)
schwe
2 Na

ständ

*)

den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, fügt Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier fast nicht mehr röthet, trocknet, glüht und wägt. Das Glühen vollbringt man am besten in einem kleinen Porzellantiegel nach §. 53; doch lassen sich auch Platintiegel anwenden. Rothglühhitze genügt nicht, um alles Wasser zu entfernen; man muss daher zuletzt mittelst des Gasgebläses glühen. — Zinnverbindungen, welche frei von fixen Substanzen sind, lassen sich auch in der Art in Oxyd überführen, dass man sie in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlen-saures Ammon wie bei saurem schwefelsaurem Kali (vgl. §. 97). Auch in diesem Falle ist zuletzt die Glühhitze möglichst zu steigern. — Eigenschaften des Rückstandes §. 91. Fehlerquellen keine.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Diese Methode setzt voraus, dass alles Zinn als Chlorid oder Oxyd vorhanden ist. Enthält daher eine Lösung Oxydul, so versetzt man sie mit Chlorwasser, leitet Chlor ein und erwärmt gelinde mit chlorsaurem Kali, bis das Oxydul in Oxyd, beziehungsweise Chlorid übergeführt ist. — Man fügt nunmehr Ammon zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann tropfenweise Salzsäure, bis er sich wieder klar gelöst hat, und sorgt so, dass die Lösung nur eine kleine Menge überschüssiger Salzsäure enthält. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit bringt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammon (oder von schwefelsaurem Natron) und erhitzt einige Zeit. Es schlägt sich hierdurch alles Zinn als Oxydhydrat nieder. Man decantirt drei Mal durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollends aus, trocknet und glüht. — Um gewiss zu sein, dass die Ausscheidung des Zinns vollendet ist, kann man vor dem Abfiltriren ein paar Tropfen der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit in eine erwärmte Auflösung von salpetersaurem Ammon oder schwefelsaurem Natron bringen. Entsteht hierdurch kein Niederschlag mehr, so ist die Zersetzung beendigt.

Dieses Verfahren, welches von J. Löwenthal herrührt, ist von demselben in meinem Laboratorium wiederholt geprüft worden*). Es liefert sehr genaue Resultate. Die Ausführung ist leicht und bequem. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $\text{SnCl}_2 + 2(\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5) + 2\text{HO} = \text{SnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2(\text{NO}_5, \text{HO})$, oder, bei Fällung mit schwefelsaurem Natron: $\text{SnCl}_2 + 4(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{HO} = \text{SnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2(\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3)$.

Auch durch Schwefelsäure lässt sich nach H. Rose**) das Zinn vollständig aus Lösungen fällen, welche es als Oxyd oder Chlorid enthalten.

*) Journ. für prakt. Chem. 56. 366. — **) Poggend. Annal. 112. 164.

Enthält die Lösung Metazinnsäure oder Metazinnchlorid, so wird die Fällung schon bei mässiger Verdünnung bewirkt, enthält sie dagegen die andere Modification des Zinnoxys oder Chlorids, so ist sehr starke Verdünnung nothwendig. Ist freie Salzsäure nicht zugegen, so erfolgt die Fällung rasch, im anderen Falle sind mindestens 12 bis 24 Stunden zur vollen Beendigung erforderlich. Man lässt vollständig absitzen, bevor man filtrirt, wäscht gut aus (war Salzsäure zugegen, so lange bis das Filtrat mit Silberlösung klar bleibt), trocknet und glüht, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon, stark. Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen von Oesten lieferten genaue Resultate.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte, mässig saure Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. War Oxydulsalz in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mässig warmen Ort und filtrirt dann; war hingegen Oxydsalz zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes Zinnsulfid, so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden, und filtrirt dann. Das Auswaschen des Zinnsulfidniederschlags, der grosse Neigung hat, trüb durchs Filter zu gehen, bewirkt man am besten mit concentrirter Kochsalzlösung und verdrängt diese mit einer Lösung von essigsäurem Ammon, das einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Bringt letzteres Salz im Filtrat keinen Nachtheil, so kann man das Auswaschen auch bloss mit Hülfe seiner Lösung bewerkstelligen (Bunsen*). Den noch nicht ganz trockenen Niederschlag bringt man mit dem Filter in einen Porzellantiegel und erhitzt bei Luftzutritt lange Zeit ganz gelinde, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist; dann erhitzt man stärker, endlich stark und behandelt — um etwaige Schwefelsäure zu entfernen — den Rückstand wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammon (siehe a.). — Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht Zinnsulfid, dessen Dämpfe zu Oxyd verbrennen (H. Rose). — Eigenschaften der Niederschläge §. 91. Resultate genau.

2. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die Bestimmung des Zinns durch Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid mit Hülfe von Oxydationsmitteln (saurer chromsaurer Kali, Jod, übermangansaures Kali etc.) bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, welche theils darin begründet sind, dass das Zinnchlorür Sauerstoff aus der Luft oder aus dem zum Verdünnen verwandten Wasser, und zwar mit unter verschiedenen Umständen verschiedener Geschwindigkeit, auf-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 13.

nimmt, theils darin, dass das Bestreben der Oxydationsmittel, das Zinnchlorür in Chlorid überzuführen, sich nicht ganz gleich bleibt, sondern beeinflusst wird so durch Verdünnung wie durch Anwesenheit grösseren oder kleineren Salzsäureüberschusses.

In den im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind nun diese Fehlerquellen so vermieden oder beschränkt, dass die Resultate befriedigend sind.

1. Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod in alkalischer Lösung (nach Lenssen *).

Man löst das zu prüfende Zinnoxidulsalz oder Zinn (am besten im Kohlensäurestrom) in Salzsäure (bei metallischem Zinn unter Zusatz von Platinblech**), fügt weinsteinsaures Natron-Kali, dann doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Zu der so entstehenden klaren alkalischen Lösung fügt man etwas Stärkelösung und setzt dann von einer mit Hülfe von Jodkalium bereiteten Jodlösung (§. 146) zu, bis bleibende Bläuung eintritt. 1 Aeq. verbrauchtes freies Jod (127) entspricht 1 Aeq. Zinn (59).

Lenssen erhielt durchweg befriedigende Resultate.

2. Titrirung des Zinnchlorürs nach Zusatz von Eisenchlorid.

Die Thatsache, dass sich Zinnchlorür in saurer Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid (oder auch Kupferchlorid) durch Oxydationsmittel weit genauer oxydiren lässt, als ohne diesen Zusatz, ist zuerst von Löwenthal***) festgestellt worden; später veröffentlichte Stromeyer †) zu demselben Resultate führende Versuche nebst praktischen Bemerkungen über die beste Ausführung der Methode in verschiedenen Fällen. Die auf diese Art entstandenen und erprobten Methoden theile ich nachstehend mit.

a. Liegt Zinnchlorür oder ein Zinnoxidulsalz zur Analyse vor, so löst man es in reinem von Chlorür ganz freien Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure, verdünnt, titrirt mit Chamäleonlösung, macht einen Gegenversuch mit der gleichen Menge Wasser, welche man mit Eisenchlorid ähnlich gefärbt hat, zieht die so ermittelte zum Färben verbrauchte Chamäleonlösung von der erst verwandten Menge ab und berechnet aus dem Reste den Gehalt an Zinn.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $\text{SnCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}$. Man ersieht, dass man somit nicht eigentlich das Zinnchlorür, sondern das durch seine Einwirkung entstandene Eisenchlorür, welches

*) Journ. für prakt. Chem. 78. 200, und ferner Annal. der Chem. u. Pharm. 114. 113.

**) Lenssen fand den Zusatz von Platin nachtheilig; ein solcher erleichtert aber die Lösung sehr, und kein anderer Experimentator hat nachtheiligen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates beobachtet.

***) Journ. f. prakt. Chem. 76. 484. †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 261.

bekanntlich gegen freien Sauerstoff weit weniger empfindlich ist, mit dem Chamäleon titirt, — sowie, dass 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinn entsprechen. Hat man mehrere Zinnbestimmungen zu machen, so ist es bequem, den Wirkungswerth der Chamäleonlösung direct auf Zinn zu berechnen, indem man für je 56 Eisen 59 Zinn in Rechnung bringt.

b. Liegt metallisches Zinn zur Analyse vor, so kann man es entweder (zweckmässig unter Zusatz von Platin und in einer Kohlensäureatmosphäre) in Salzsäure lösen und die Lösung nach a. behandeln, oder man bringt es sogleich mit einer concentrirten, mit ein wenig Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung zusammen, worin es sich, wenn es fein zertheilt ist, schon in der Kälte rasch und ohne Wasserstoffentwicklung löst. Gelindes Erwärmen bringt keinen Nachtheil. Man titirt alsdann und hat bei letzterer Berechnung die Gleichung $\text{Sn} + 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 4\text{FeCl}$ ins Auge zu fassen, also für 4 Aeq. = 112 Eisen, welche im Zustande des Chlorürs gefunden werden, 1 Aeq. = 59 Zinn in Rechnung zu bringen. Die Resultate sind natürlicherweise nur richtig, wenn nicht gleichzeitig Eisen vorhanden ist. Wäre dies der Fall, so ist mit der unreinen Zinnlösung nach c. zu verfahren.

c. Liegt eine Zinnchlorid oder Zinnoxid oder auch eine Eisen enthaltende Verbindung vor, so löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, stellt ein Zinkblech 12 Stunden lang in die Lösung, streicht das gefällte Zinn mit einem Haarpinsel ab, wäscht es aus, löst es in Eisenchlorid und verfährt überhaupt nach b.

d. Liegt reines, aus saurer, von Zinnoxidul freier Zinnoxidlösung gefälltes Zinnsulfid vor, so bringt man es mit Eisenchlorid zusammen, erwärmt gelinde, filtrirt den Schwefel ab und titirt. 4 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn, denn $\text{SnS}_2 + 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 4\text{FeCl} + 2\text{S}$. Die von Stromeyer mitgetheilten analytischen Belege sind ganz befriedigend.

§. 127.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsensäure, welche nicht in Wasser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron vor. — Metallisches Arsen, Schwefelarsen, sowie Arsenmetalle löst man in rauchender Salpetersäure oder auch in Königswasser, darin unlösliche schmelzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lösliches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd, oder man behandelt

die in Kalilauge suspendirten mit Chlor (§. 164. B. 7.). Sehr leicht lässt sich auf letztere Art auch in concentrirter Kalilauge gelöstes Schwefelarsen lösen. — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch andauernde Erhitzung mit rauchender Salpetersäure oder durch Erwärmung mit überschüssigem Königswasser oder Chlor bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure. Eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure kann nicht durch Eindampfen concentrirt werden, denn es entweicht mit den salzsauren Dämpfen Chlorarsen. Weniger leicht geschieht dies, wenn die Auflösung Arsensäure enthält. Doch ist es in allen Fällen anzurathen, wenn eine arsenhaltige salzsaure Lösung concentrirt werden soll, dieselbe zuvor alkalisch zu machen.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird entweder als *arsensaures Bleioxyd*, als *arsensaure Ammon-Magnesia*, als *arsensaures Uranoxyd*, als *arsensaures Eisenoxyd* oder als *Schwefelarsen* gewogen. Der Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia geht zuweilen eine Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon voran. Das Arsen lässt sich ferner auf *indirecte Weise*, sowie mittelst maassanalytischer Methoden bestimmen.

Man kann überführen in:

1. Arsensaures Bleioxyd:

Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässriger oder salpetersaurer Lösung sind. (Salzbilder oder Säuren, welche mit Bleioxyd fixe Salze bilden, dürfen nicht zugegen sein.)

2. Arsensaure Ammon-Magnesia:

- a. Durch directe Fällung: Arsensäure in allen Lösungen, die frei sind von solchen Säuren oder Basen, welche durch Magnesia oder Ammon gefällt werden würden.
- b. Durch vorhergehende Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon: Arsensäure in allen Fällen, wenn gleichzeitig keine Phosphorsäure und keine die Molybdänsäure zersetzende Substanz zugegen ist.

3. Arsensaures Uranoxyd:

Arsensäure in allen Verbindungen, welche in Wasser und Essigsäure löslich sind.

4. Arsensaures Eisenoxyd:

Arsensäure in Lösungen, die frei sind von solchen Substanzen, die mit niederfallen, wenn zu ihrer Lösung Eisenchlorid, dann Ammon, beziehungsweise kohlenaurer Baryt, gesetzt wird.

5. Arsensulfür:

Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Maassanalytisch lässt sich das Arsen auf einfache und genaue Art

Fresenius, quantitative Analyse.

bestimmen, und zwar sowohl wenn es als arsenige Säure oder als arsenigsaures Alkali, als auch wenn es als Arsensäure oder arsensaures Alkali zugegen ist. Die maassanalytischen Bestimmungsweisen machen die früher üblichen indirecten gewichts-analytischen Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure ziemlich entbehrlich.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds hinzu (etwa fünf- bis sechsmal so viel als Arsensäure vorhanden), verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arsensaures Bleioxyd + Bleioxyd. — Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 92. Die Resultate sind genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest, fügt eine gewogene Menge überschüssigen Bleioxyds hinzu, verdampft zur Trockne und glüht im bedeckten Tiegel aufs Vorsichtigste, bis alles salpetersaure Bleioxyd zersetzt ist. Der Rückstand besteht alsdann ebenfalls aus Arsensäure + Bleioxyd. — Diese Methode ordfordert grosse Vorsicht, denn beim Glühen des salpetersauren Bleioxyds entsteht leicht durch Decrepitiren Verlust.

2. *Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia.*

a. Durch directe Fällung.

Diese zuerst von Levol empfohlene Methode setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure in Lösung ist. Wenn dies nicht der Fall, erwärmt man die Lösung in einem geräumigen Kolben gelinde mit Salzsäure und fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, worauf man sie in gelinder Wärme stehen lässt, bis der angeführte Geruch nur noch schwach ist.

Man versetzt nun die Arsensäurelösung zuerst mit Ammon im Ueberschuss, wodurch sie — auch nach einigem Stehen — nicht getrübt werden darf, und fügt sodann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zu, welche soviel Salmiak enthält, dass sie durch Ammon nicht mehr getrübt wird. (Am besten ist es, eine solche bereits mit Ammon versetzte Magnesiaalösung vorrätzig zu halten, §. 62. 6.) Die stark nach Ammon riechende Flüssigkeit lässt man 12 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch

ein gewogenes Filter, bringt — um so wenig wie möglich Waschwasser zu bekommen — den Niederschlag mit Hülfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter und wäscht denselben alsdann mit kleinen Mengen einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz geringes Opalisiren zeigt. Den Niederschlag trocknet man bei 105 bis 110° C. und wägt ihn. Er hat die Formel $\text{AsO}_5, 2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O} + \text{aq.}^*$). — Seine Eigenschaften siehe §. 92. Dieses Verfahren liefert zwar befriedigende, aber — in Folge der merklichen Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia auch in ammonhaltigem Wasser — doch stets etwas zu niedrige Resultate. — Man kann den Fehler verringern, wenn man das Filtrat (ohne das Waschwasser) misst und für je 16 CC. 1 Milligramm arsensaure Ammon-Magnesia der direct gewogenen zuzählt. Die Correction auch auf das Waschwasser auszudehnen, ist unzulässig, da man es nicht als gesättigte Lösung betrachten kann.

- b. Durch vorhergehende Abscheidung als arsenikmolybdänsaures Ammon.

Man versetzt die saure, von Phosphorsäure und Kieselsäure freie Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, welcher man Salpetersäure bis zur Wiederlösung des anfangs entstandenen Niederschlages zugesetzt hat, und verfährt überhaupt gerade so wie bei Phosphorsäure §. 134. b. β . Die aus der ammoniakalischen Lösung des arsenikmolybdänsauren Ammons durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium ausgeschiedene arsensaure Ammon-Magnesia behandelt man nach a. Resultate befriedigend.

3. Bestimmung als arsensaures Uranoxyd.

Man versetzt die Arsensäurelösung mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Essigsäure bis zum starken Vorwalten, fällt alsdann mit einer Auflösung von essigsäurem Uranoxyd und verfährt überhaupt genau so, wie es §. 134. c. bei der entsprechenden Phosphorsäurebestimmung angegeben werden wird. Der eigelbe Rückstand ist $2\text{Ur}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5$. 100 Thle. desselben enthalten 28,71 Thle. Arsensäure. Resultate genau, vergleiche Analytische Belege Nr. 95.

4. Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd (nach Berthier und v. Kobell).

- a. Die Lösung enthält keine anderen fixen Basen als Alkalien.

Man setzt eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung von bekanntem

*) Trocknet man den Niederschlag nur im Wasserbade, so muss das Trocknen ausserordentlich lange fortgesetzt werden, wenn der Wassergehalt obiger Formel erreicht werden soll. Bei kürzerem Trocknen im Wasserbade enthält die Verbindung zwischen 1 und 3 Aeq. Wasser.

Gehalte hinzu und fällt dann mit Ammon. (Der Niederschlag muss rothbraun sein, sonst war die Menge der zugesetzten Eisenoxydlösung zu gering.) Man lässt längere Zeit in gelinder Wärme stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet und erhitzt anfangs höchst gelinde (damit das Ammon bei einer Temperatur ausgetrieben wird, bei welcher es noch nicht reducirend auf die Arsensäure wirkt), allmählich stärker, endlich zum starken Glühen, bis das Gewicht constant bleibt. Der Rückstand ist basisch arsensaures Eisenoxyd + Eisenoxyd, oder, in anderem Ausdrucke, Eisenoxyd + Arsensäure. Zieht man die bekannte Menge des ersteren ab, so bleibt die Menge der letzteren. — Eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte stellt man sich für den vorliegenden Zweck am besten dar, indem man feinen Eisendraht in Salpetersäure unter Erhitzen auflöst, die Auflösung angemessen verdünnt, aus 10 CC. das Eisenoxyd mit Ammon ausfällt und nach §. 113 1. a. bestimmt. Ein geringer Kieselsäuregehalt der Eisenoxydlösung ist alsdann ohne nachtheiligen Einfluss, weil derselbe sowohl bei der Feststellung des Eisenoxydgehaltes, als bei der Anwendung zur Arsensäurebestimmung mitgewogen wird.

b. Die Lösung enthält anderweitige fixe Basen.

Man ändert alsdann nach v. Kobell das Berthier'sche Verfahren in folgender Weise, vorausgesetzt, dass die vorhandenen Basen durch kohlen sauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden. Zu der mit der Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte versetzten Flüssigkeit fügt man statt des Ammons überschüssigen kohlen sauren Baryt (ein grosser Ueberschuss von freier Säure kann vorher zweckmässig mit kohlen saurem Natron fast neutralisirt werden, doch muss die Flüssigkeit noch klar bleiben), lässt in der Kälte mehrere Stunden stehen und wäscht den Niederschlag (der alles Eisenoxyd, alle Arsensäure und überschüssigen kohlen sauren Baryt enthält) mit kaltem Wasser erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet ihn, glüht gelinde, aber längere Zeit, und wägt. Man löst den Rückstand in Salzsäure, bestimmt darin die Barytmenge mittelst Schwefelsäure, berechnet den erhaltenen schwefel sauren Baryt auf kohlen sauren und zieht diesen nebst der bekannten Quantität des Eisenoxyds von dem Gesammt rückstande ab. Es resultirt so das Gewicht der Arsensäure. — Dies Verfahren setzt die Abwesenheit von Schwefelsäure voraus. Sollte solche zugegen sein, so müsste man sie mit Chlorbaryum ausfällen und den Niederschlag abfiltriren, bevor der kohlen saure Baryt zugesetzt wird.

5. Bestimmung als Arsensulfür.

- a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man fällt mit Schwefelwasserstoff und vertreibt dessen Ueberschuss

durch Kohlensäure. Verfahren wie bei Antimon, §. 125. 1. Den Niederschlag von Arsensulfür wäscht man aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Theilchen des Niederschlages, welche an der Glasröhre so fest haften, dass sie mechanisch nicht zu entfernen sind, löst man in etwas Ammon und fällt sie wieder mit Salzsäure. — Eigenschaften des Niederschlages §. 92. Resultate genau.

Sollte die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz (Eisenoxyd, Chromsäure etc.) enthalten, so dass das Gewicht des Niederschlages seines Gehaltes an freiem Schwefel halber keinen richtigen Schluss auf die Menge des darin enthaltenen Arsens gestattet, so löst man den Niederschlag in concentrirter Kalilauge und leitet Chlor ein (148. II. 2. b.). Man kann alsdann in der erhaltenen klaren Lösung, welche den Schwefel als Schwefelsäure, das Arsen als Arsensäure enthält, entweder diese nach 2. a., oder jene bestimmen. Im letzteren Falle berechnet man die Schwefelsäure auf Schwefel und zieht dessen Gewicht ab von dem des schwefelhaltigen Schwefelarsens. Arsenverlust durch Verflüchtigung von Chlorarsen findet bei dieser Art, das Schwefelarsen zu oxydiren, da die Lösung alkalisch bleibt, nicht statt. — Auch durch Salpetersäure lässt sich der Zweck gut erreichen. Man bediene sich ganz starker rauchender Säure von 86° C. Siedepunkt, nicht aber einer Säure von 1,42 spec. Gewicht, weil bei deren hohem Siedepunkte der ausgeschiedene Schwefel zum Schmelzen kommen, also sich nur langsam oxydiren würde. Den scharf getrockneten Niederschlag bringe man in ein Porzellanschälchen, übergiesse mit einem ziemlich grossen Ueberschuss der rauchenden Salpetersäure, bedecke das Gefäss sofort mit einer flachen Glasschale und erhitzte, sobald die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Das getrocknete Filter behandelt man gesondert auf ganz gleiche Weise und bewirkt schliesslich vollständigere Zerstörung der organischen Materien dadurch, dass man die etwas verdünnte Lösung mit chlorsaurem Kali gelinde erwärmt (Bunsen*). Man kann auch die dem Filter anhaftenden Spuren von Schwefelarsen mit Ammon ausziehen, die Lösung in einem besonderen Schälchen verdampfen und das zurückbleibende Arsensulfür nach obiger Angabe oxydiren. In den vereinigten Lösungen fällt man schliesslich die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2). — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammon, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, gibt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt. Kleine Mengen beigemengten freien Schwefels lassen sich ohne Schwierigkeit mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, nachdem man den feuchten Niederschlag zunächst zur Verdrängung des Wassers 2 Mal mit absolutem Alkohol behandelt hat; bei grösseren Schwefelmengen jedoch kann ich diese Methode nicht empfehlen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 10.

- b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man erhitzt in dem Falle die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit, zweckmässig auf einer Eisenplatte, auf etwa 70°C. und leitet gleichzeitig Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Fällung erfolgt. Der entstehende Niederschlag ist stets ein Gemenge von Schwefel und Arsensulfür, indem bei Anwesenheit von Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel erst Reduction zu arseniger Säure, dann Zerlegung der letzteren eintritt (H. Rose*). Nur wenn ein Fünffach-Schwefelarsen enthaltendes Sulfosalz durch Säure zerlegt wird, ist der Niederschlag kein Gemenge von Schwefel mit Arsensulfür, sondern wirkliches Fünffach-Schwefelarsen (A. Fuchs**). — Mag nun der Niederschlag von dieser oder von jener Beschaffenheit sein, stets muss darin nach dem Trocknen und Wägen nach der in 5. a. angegebenen Weise entweder das Arsen oder der Schwefel bestimmt werden.

6. Bestimmung durch Maassanalyse.

- a. Methoden, welche die Anwesenheit von arseniger Säure voraussetzen.

1. Nach Fr. Mohr***). Die Methode beruht auf demselben Principe, wie die bei Antimonoxyd §. 125 3. a. angegebene, d. h. arsenige Säure geht in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure über ($\text{AsO}_3 + 2 \text{NaO} + 2 \text{J} = \text{AsO}_5 + 2 \text{NaJ}$).

Hat man somit arsenige Säure oder ein arsenigsäures Alkali in wässriger Lösung, so versetzt man eine abgewogene oder abgemessene Menge derselben, welche etwa 0,1 Grm. AsO_3 enthält, mit 20 CC. einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit Wasser gereinigtem doppelt-kohlensaurem Natron, fügt etwas dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung von bekanntem Gehalte (§. 146) hinzu, bis die Jodamylumreaction eben eintritt, und bringt für 2 Aeq. des verbrauchten Jods 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung. Ist die Lösung der arsenigen Säure sauer, so neutralisirt man sie erst mit reinem kohlensaurem Natron, ist sie dagegen alkalisch, mit reiner Salzsäure, bevor man das doppelt-kohlensaure Natron zusetzt. Dass in der Lösung keine die Jodlösung zersetzenden Substanzen (SO_2 , S_2O_2) vorhanden sein dürfen, versteht sich von selbst. Die so zu erhaltenden Resultate sind genau, vergl. Anal. Belege Nr. 94. Aus den dort angeführten Versuchen ersieht man, dass man auch einfach-kohlensaures Natron statt des doppelt-kohlensauren verwenden kann. Der Grund, dass dessen Ueberschuss unter diesen Umständen weniger schädlich ist, als wenn man Jod auf eine reine wässrige Lösung des Salzes wirken lässt,

*) Poggend. Annal. 107. 186. — **) In meinem Laboratorium kürzlich festgestellt und demnächst zur Veröffentlichung kommend. — ***) Dessen Lehrbuch der Titirmethode S. 295.

wie in Nr. 92, ist darin zu finden, dass nur das neutrale Salz auf Jod wirkt, nicht aber ein solches, welches etwas mehr Kohlensäure enthält als das neutrale. In diesen Zustand ging nun bei meinen Versuchen das Salz über, weil erstens die Lösung der arsenigen Säure schwach sauer war und weil zweitens beim Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure mehr Natron gebunden und somit Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird. Sicherer aber bleibt immer die Verwendung doppelt-kohlensauren Salzes.

2. Nach Bunsen *). Die Methode gründet sich auf folgende That- sachen:

aa. Wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Chlorwas- serstoffsäure kocht, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor ($2 \text{CrO}_3 + 6 \text{ClH} = \text{Cr}_2 \text{Cl}_3 + 3 \text{Cl} + 6 \text{HO}$).

bb. Geschieht dies aber in Gegenwart von nicht überschüssiger ar- seniger Säure, so entweicht nicht die der Chromsäure entsprechende Menge Chlor, sondern so viel weniger, als nothwendig ist, um aus der arsenigen Säure Arsensäure zu machen ($\text{AsO}_3 + 2 \text{Cl} + 2 \text{HO} = \text{AsO}_5 + 2 \text{ClH}$). Folglich hat man für 2 Aeq. Chlor, welche man mittelst der Chromsäure zu wenig erhalten hat, 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

cc. Die Quantität des Chlors wird bestimmt, indem man die Menge des Jods bestimmt, welche dadurch aus Jodkalium frei gemacht wird.

Ich begnüge mich hier damit, die Principien auseinandergesetzt zu haben. Auf die Ausführung komme ich bei der Bestimmung der Chrom- säure zurück.

3. Weniger empfehlenswerth als die auf der Oxydation der arseni- gen Säure durch Jodlösung bei Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Na- tron beruhende Methode sind die Verfahrensweisen, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure durch übermangansaures oder chlorsaures Kali in saurer Lösung beruhen, wie solche von Kessler **), Péan de Saint-Gilles ***) und Anderen empfohlen worden sind, weil diese Me- thoden nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn bei der Bestim- mung des Wirkungswerthes der Oxydationsmittel und bei ihrer Anwen- dung die Bedingungen in Betreff der Menge freier Säure und des Wassers dieselben sind. Vergl. Analyt. Belege Nr. 96.

b. Methode, welche die Anwesenheit von Arsensäure voraussetzt.

Die Methode beruht auf der Ausfällung der Arsensäure durch Uran- oxydlösung und auf der Erkennung des Endes der Reaction mit Ferro- cyankalium. Sie ist also dieselbe, welche für Phosphorsäure Leconte angeregt, Neubauer †) aber und später Pincus ††) in Aufnahme ge- bracht haben.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 290. — **) Poggend. Annal. 96. 204 und 113. 134. — ***) Compt. rend. 1858. p. 624. — Journ. f. prakt. Chem. 73. 474. —

†) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde Bd. IV, S. 228. — ††) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104.

Bödeker*), welcher das Verfahren für Arsensäure zuerst angewandt hat, empfiehlt die Anwendung einer salpetersauren Uranoxydlösung, weil diese haltbarer ist als die bisher angewandte essigsäure Lösung, welche sich durch Lichteinwirkung allmählich zersetzt.

Die Uranoxydlösung hat die richtige Concentration, wenn im Liter etwa 20 Grm. Uranoxyd enthalten sind. Man Sorge, dass dieselbe möglichst wenig freie Säure enthält. Die Feststellung ihres Wirkungswerthes kann man mit Hülfe von reinem arsensaurem Natron oder mittelst einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure bewirken, welche letztere man durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure verwandelt. Die Lösung macht man mit Ammon stark alkalisch, dann mit Essigsäure recht deutlich sauer. Man lässt nun die Uranlösung aus der Bürette langsam und unter sehr gutem und anhaltendem Umrühren zufließen, bis ein auf Porzellan ausgebreiteter Tropfen der Mischung, wenn man in seine Mitte ein Tröpfchen Ferrocyankaliumlösung bringt, eine deutliche, rothbräunliche Grenzlinie zwischen den beiden Flüssigkeiten erkennen lässt. Nachdem man den Stand der Bürette abgelesen, bezeichnet man das Niveau der Mischung im Becherglase mit einem angeklebten Papierstreifen, entleert und reinigt das Glas, füllt es mit Wasser unter Zusatz von etwa eben so viel Ammon und Essigsäure, als man bei der Probe angewandt hatte, und lässt aus der Bürette vorsichtig etwas Uranlösung eintröpfeln, bis ein herausgenommener Tropfen, mit einem kleinen Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf Porzellan in Berührung gebracht, eine ebenso deutliche Grenzlinie liefert, als bei der Probe. Die so ermittelte Menge der Uranlösung gibt den Ueberschuss derselben an, welcher zugesetzt werden musste, um die Endreaction bei der herrschenden Verdünnung erkennbar zu machen. Man zieht sie von der bei der Probe verbrauchten Uranlösung ab und erhält alsdann den Wirkungswerth der Uranlösung für Arsensäure genau.

Bei der Ausführung einer Arsenbestimmung bringt man das Arsen zunächst in die Form von Arsensäure, sorgt für eine klare, essigsäures Ammon und etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung (in welcher Alkalien, alkalische Erden oder Zinkoxyd, nicht aber solche Metalle, welche mit Blutlaugensalz gefärbte Niederschläge geben, wie etwa Kupfer, enthalten sein dürfen) und verfährt dann genau so, wie es bei der Feststellung des Wirkungswerthes angegeben worden. Namentlich unterlässt man auch hier nicht, die angegebene Correction auf Grundlage eines eigenen Versuches vorzunehmen; denn nur so werden die Fehler vermieden, welche aus verschiedener Concentration der Arsensäurelösungen bei Feststellung des Wirkungswerthes und bei Anwendung der Uranlösung hervorgehen müssten. — Die Resultate zweier von Bödeker vorgenommener Arsenbestimmungen sind befriedigend. — Die gute Ausführung der Methode erfordert Uebung.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 195.

7. Bestimmung der arsenigen Säure durch indirecte Gewichtsanalyse.

- a. Nach H. Rose. Man fügt zu der unter Ausschluss oxydirender Substanzen bereiteten salzsauren Lösung eine überschüssige Menge gelösten Natrium- oder Ammonium-Goldchlorids, lässt einige Tage kalt, oder bei verdünnten Lösungen in gelinder Wärme digeriren und bestimmt das ausgeschiedene Gold nach §. 123. Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein weiteres Gold mehr ausscheidet. 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure.
- b. Nach Vohl*). Man bringt die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis und freier Schwefelsäure zusammen ($3 \text{AsO}_3 + 4 \text{CrO}_3 = 3 \text{AsO}_5 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$), bestimmt dann die noch vorhandene Chromsäure nach der §. 130 c. angegebenen Methode und berechnet aus der nicht mehr vorhandenen, d. h. der durch die arsenige Säure reducirten, die Menge dieser letzteren nach obigem Schema.

Anhang zur sechsten Gruppe.

§. 128.

8. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure führt man zum Behufe ihrer Bestimmung entweder in *Molybdänoxid*, in *molybdänsaures Bleioxid* oder in *Zweifach-Schwefelmolybdän* über.

- a. Reine Molybdänsäure (MoO_3), und ebenso molybdänsaures Ammon, kann man zum Behufe ihrer Analyse durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu Oxyd (MoO_2) reduciren. Es geschieht entweder in einem Porzellanschiffchen, welches man in eine weitere Glasröhre einschiebt, oder in einem Platin- oder Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel (§. 108. Fig. 61 und 62). Man erhitzt so lange, bis das Gewicht unverändert bleibt. Die Temperatur darf gelinde Glühhitze nicht übersteigen, sonst könnte das Oxyd weiteren Sauerstoff verlieren und theilweise in Metall übergehen. Bei molybdänsaurem Ammon muss anfangs wegen des stattfindenden Schäumens sehr langsam und schwach erhitzt werden.
- b. Aus alkalischen Lösungen fällt man die Molybdänsäure am besten mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem man das freie Alkali in verdünnter Lösung mit Salpeter-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 219.

säure neutralisirt und etwa hierbei in Freiheit gesetzte Kohlensäure hat entweichen lassen. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag sinkt nach mehrstündigem Stehen zusammen; er ist in der überschüssigen salpetersauren Quecksilberoxydul enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas löslich ist. Man entfernt den getrockneten Niederschlag, so viel als möglich vom Filter und bestimmt darin den Molybdängehalt nach a. (H. Rose), oder man mischt den Niederschlag sammt der Filterasche mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds, glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, fügt etwas salpetersaures Ammon zu, glüht wieder und wägt. Was mehr erhalten wird als das Gewicht des Bleioxyds, ist Molybdänsäure (Seligsohn *).

- c. Die Fällung des Molybdäns als Schwefelmolybdän ist stets eine missliche Operation. Uebersättigt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtrirt ab, so ist Filtrat und Waschwasser gewöhnlich noch gefärbt. Man muss sie daher erwärmen und wieder mit Schwefelwasserstoff versetzen und dies später nöthigenfalls nochmals wiederholen, bis das Waschwasser wenigstens fast ganz farblos ist. — Besser gelingt die Ausfällung, wenn man das Schwefelmolybdän in einem relativ bedeutenden Ueberschuss von Schwefelammonium gelöst hat und es, nachdem die Flüssigkeit rothgelb geworden, nun durch Salzsäure ausfällt. Zenger **) rath dann zu kochen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist, und mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser auszuwaschen. — Das braune Schwefelmolybdän sammelt man auf gewogenem Filter und bestimmt in einem aliquoten Theil den Molybdängehalt, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre wie in a. erhitzt. Das braune Schwefelmolybdän geht dabei in graues (MoS_2) über (H. Rose).

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 472. — **) Journ. f. prakt. Chem. 58. 259.

hab
(§. 1
an
fün

chr
säu
wic
sich
(Cr

(§.
mit
in
star
Bei
ein
das

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Erste Abtheilung.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

§. 129.

1. Die arsenige Säure und Arsensäure

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 127) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen wird im fünften Abschnitte besprochen werden.

§. 130.

2. Chromsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd* oder als *chromsaurer Bleioxyd*. Sie lässt sich aber auch aus der Menge Kohlensäure bestimmen, die sie bei Einwirkung auf überschüssige Oxalsäure entwickelt, sowie durch maassanalytische Verfahrensweisen. — Bedient man sich der ersten Methode, so übersehe man nicht, dass 1 Aeq. Chromoxyd (Cr_2O_3) 2 Aeq. Chromsäure 2 (CrO_3) entspricht.

a. Bestimmung als Chromoxyd.

a. Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 106). Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu bemerken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit

Ammon fallen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat. — Resultate genau.

β. Man fällt die neutrale oder durch Salpetersäure schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt den entstandenen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Chromoxyd (H. Rose).

b. *Bestimmung als chromsaurer Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fügt Essigsäure zu bis zur stark sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der ausgewaschene Niederschlag wird entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen, oder aber nach §. 53 gelinde geglüht und gewogen. Eigenschaften desselben §. 93. 2. Resultate genau.

c. *Bestimmung mittelst Oxalsäure (nach Vohl).*

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so gibt erstere Sauerstoff an diese ab, es entsteht Chromoxyd und Kohlensäure entweicht ($2 \text{CrO}_3 + 3 \text{C}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{CO}_2$). 3 Aeq. Kohlensäure (66) entsprechen somit 1 Aeq. Chromsäure (50,24). Die Ausführung geschieht ganz in derselben Weise, welche §. 230 bei der Prüfung des Braunsteins angeführt werden wird. Für je 1 Theil Chromsäure sind $2\frac{1}{4}$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Soll im Rückstande mit der Chromsäure in Verbindung gewesenes Alkali bestimmt werden, so wendet man oxalsaures Ammon an.

d. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

α. Nach Schwarz.

Das Princip dieser vollkommen genauen Methode ist dasselbe, welches dem Penny'schen Verfahren, das Eisen zu bestimmen (§. 112. 2. b.), zu Grunde liegt.

Die Ausführung ist einfach. Man vermischt eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydauflösung, deren Gehalt an Oxydul man vorher nach §. 112. 2. a. oder b. festgestellt hat, oder die Lösung einer abgewogenen Menge vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit der durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung und bestimmt alsdann die noch vorhandene Menge des Eisenoxyduls nach §. 112. 2. a. oder b. Aus der Differenz ergibt sich, wie viel Eisen durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden ist. 6 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustand des Oxyduls in den des Oxyds übergehen, reduciren 2 Aeq. Chromsäure

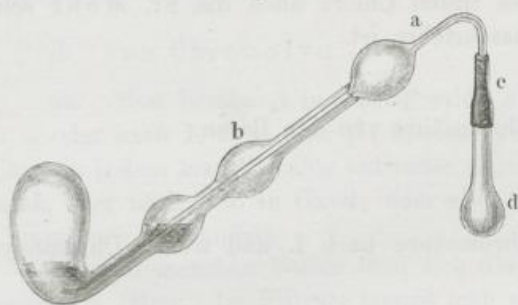
$(6 \text{ FeO}, \text{ SO}_3 + 2 \text{ CrO}_3 + 6 \text{ SO}_3 = 3 (\text{Fe}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ SO}_3) + \text{ Cr}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ SO}_3)$, oder 1 Grm. Eisen entspricht 0,5981 Chromsäure. Soll diese Methode der Chromsäurebestimmung bei chromsaurem Bleioxyd angewandt werden, so zerreibt man dasselbe nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit Salzsäure aufs Innigste, fügt dann Wasser zu und titirt endlich.

β. Nach Bunsen *).

Kocht man ein chromsaures Salz mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor. Z. B.: $\text{KO}, 2 \text{ CrO}_3 + 7 \text{ ClH} = \text{KCl} + \text{Cr}_2 \text{ Cl}_3 + 7 \text{ HO} + 3 \text{ Cl}$. — Leitet man das entweichende Gas in überschüssige Jodkaliumlösung, so setzen die 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dies nach der in §. 146 zu beschreibenden Methode, so erfährt man die Menge der Chromsäure, denn 3 Aeq. Jod = 381 entsprechen 2 Aeq. Chromsäure = 100,48.

Der Versuch wird auf folgende Art ausgeführt: Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes (etwa 0,3 bis 0,4 Gramm) in das vor der Lampe geblasene, nur 36 bis 40 CC. fassende Kölbchen *d* (Fig. 66), füllt dasselbe mit reiner (von Chlor und schwefliger Säure

Fig. 66.



freier)rauchender Salzsäure zu $\frac{2}{3}$ an und steckt das mit einer Kugel versehene Entwicklungsrohr *a* mittelst einer dickwandigen, gut schliessenden vulkanisirten Kautschukröhre *c* auf den Hals des Kölbchens. Man sieht, *a* ist eine umgebogene, unten zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogene Pipette. Ein

Verlust an Chlor ist bei dem Zusatz der Salzsäure nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst beim Erwärmen beginnt. Man senkt jetzt das Entwicklungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung **) zu $\frac{1}{3}$ angefüllten Retorte, welche ungefähr 160 CC. fasst und an deren Halse zwei kleine, vor der Lampe geblasene Erweiterungen angebracht sind, von denen die untere zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgepressten Flüssigkeit, die obere zur weiteren Sicherstellung gegen Herauspritzen dient. Man erhitzt nunmehr das Kölbchen vorsichtig. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 279. — **) 1 Thl. reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 10 Thln. Wasser. Die Flüssigkeit darf, unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure, keine Bräunung zeigen.

durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Sobald das Kochen beendigt ist, fasst man das Kautschukrohr *c* mit der linken Hand und hebt, während man die Lampe mit der Rechten stets unter dem Kölbchen hält, *a* so weit aus der Retorte, dass die gekrümmte Spitze sich in der Kugel *b* befindet. Jetzt nimmt man erst die Lampe, dann das Kölbchen weg, taucht die Retorte in kaltes Wasser, um sie abzukühlen, schwenkt die darin enthaltene Flüssigkeit hin und her, damit sich alles ausgeschiedene Jod in der überschüssigen Lösung des Jodkaliums auflöst, giesst nach völligem Abkühlen die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Retorte nach und verfährt nach §. 146. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate. — Der oben empfohlene Apparat bietet dem von Bunsen angewandten und empfohlenen gegenüber einige kleine Modificationen, die mir zweckmässig erschienen sind. Bunsen's Entwicklungsröhre hat keine Kugel und ist unten entweder durch ein Glas- oder Kautschukventil geschlossen, welches dem Gase den Austritt, der Flüssigkeit aber nicht das Eintreten in die Röhre gestattet, — seine Retorte hat nur eine Kugel am Halse.

Man erkennt, dass diese Methode der Chromsäurebestimmung einfach darauf beruht, dass man die Chlormenge bestimmt, welche sich beim Kochen der chromsauren Verbindung mit starker Salzsäure entwickelt, und es liegt auf der Hand, dass man statt der angegebenen Bunsen'schen Methode zur Bestimmung des freien Chlors auch die Fr. Mohr'sche wählen kann, welche §. 142 beschrieben ist.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. Der ersten Gruppe:

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 155.

β. Man mengt das chromsaure Kali oder Natron mit etwa 2 Thln. trockenem Salmiakpulver und erhitzt das Gemenge vorsichtig. Im Rückstande bleiben die Chlormetalle der Alkalien und Chromoxyd, welche durch Wasser getrennt werden.

γ. Chromsaures Ammon führt man durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd über. Das Ammon bestimmt man in einer besonderen Portion nach §. 99, 3.

b. Der zweiten Gruppe:

α. Man schmelzt die Verbindung mit 4 Thln. kohlen-saurem Natronkalis. Beim Behandeln mit heissem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlen-sauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I. — Das Schmelzen

mit kohlen-saurem Alkali kann, wie H. Rose *) gezeigt hat, bei chrom-saurem Baryt (und gewiss auch bei Strontian und Kalk) ersetzt werden durch blosses Kochen mit überschüssiger Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron, da hierdurch das Salz leicht und vollständig zerlegt wird.

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt Chromoxyd und alkalische Erde nach §. 156.

γ. Chromsaure Magnesia, überhaupt in Wasser lösliche Verbindungen der Chromsäure mit alkalischen Erden, lassen sich auch in der Weise leicht zerlegen, dass man die Chromsäure nach I. a. β. oder I. b. bestimmt und im Filtrat die Magnesia vom überschüssig zugesetzten Quecksilber- oder Bleisalz nach §. 162 scheidet.

δ. Chromsauren Baryt, Strontian und Kalk kann man auch nach der II. a. β. angegebenen Methode zerlegen, vergl. Bahr, Analyse des zweifach-chromsauren Baryts, Kalks etc. **).

c. *Der dritten Gruppe:*

α. *Von Thonerde.*

Man fällt aus der Lösung die Thonerde durch Ammon oder kohlen-saures Ammon (§. 105), im Filtrat bestimmt man die Chromsäure nach I. (Vergleiche auch §. 157.)

β. *Von Chromoxyd.*

aa. Man bestimmt in einer Portion die Menge der Chromsäure nach I. c. oder nach I. d. α. oder β., in einer zweiten die Gesammtmenge des Chroms, indem man dieselbe entweder durch vorsichtiges Glühen mit Salmiak, oder nach I. a. in Oxyd, oder aber nach §. 106. 2. zuerst ganz in Chromsäure verwandelt.

bb. In manchen Fällen lässt sich die Chromsäure nach I. a. β. oder nach I. b. fällen. Im Filtrate trennt man alsdann Chromoxyd und Quecksilberoxydul, beziehungsweise Bleioxyd nach §. 162.

cc. Die wasserhaltigen Verbindungen des Chromoxyds mit der Chromsäure, wie man sie durch Fällung einer Chromoxydlösung mit einer Lösung von chromsaurem Kali etc. bekommt, lassen sich auch in der Art analysiren, dass man sie in einer Kugelhöhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr unter Anwendung eines trockenen Luftstroms glüht (Fig. 40 in §. 36). Die gesammte Gewichtsabnahme entspricht dem entwichenen Sauerstoff und Wasser. Zieht man davon ab die aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bekannt gewordene Menge des letzteren, so erfährt man die Menge des entwichenen Sauerstoffes und hat für 3 Aeq. desselben 2 Aeq. Chromsäure in Rechnung zu bringen. Die Menge des Chromoxyds ergibt sich, wenn man von dem Glührückstande die der gefundenen

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166. — **) Journ. f. prakt. Chem. 60. 60.

Chromsäure entsprechende Menge Chromoxyd abzieht. Vogel*) und Storer und Elliot**) bedienen sich dieser Methode.

d. *Der vierten Gruppe:*

α. Man verfährt wie in b. *α.* angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Atmosphäre von kohlenurem Gas vornehmen. Apparate wie Fig. 62 in §. 108.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 160.

e. *Der fünften und sechsten Gruppe:*

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Reduction der Chromsäure durch schweflige Säure, mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. und 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 115 bis §. 127), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol, und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol (vergl. §. 162). Man versäume nicht, die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so ist derselbe abzufiltriren, zu wägen und in Rechnung zu bringen (vergleiche auch §. 130. I. d.).

Anhang zur ersten Abtheilung.

§. 131.

1. Selenige Säure.

Hat man die selenige Säure in wässriger oder salzsaurer Lösung (die nöthigenfalls von Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure befreit ist), so fällt man daraus das Selen durch gasförmige schweflige Säure, oder — bei Säureüberschuss — durch schwefligsaures Natron oder schwefligsaures Ammon. Man erhitzt alsdann $\frac{1}{4}$ Stunde zum Kochen, wobei der anfangs rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Man prüft, ob durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure kein Selen mehr gefällt wird, sammelt das ausgeschiedene auf einem gewoge-

*) Journ. f. prakt. Chem. 77. 484. — **) Proceedings of the American Academy Vol. V. 198.

nen Filter, trocknet bei einer 100°C. nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt.

Da H. Rose*) nachgewiesen hat, dass Salzsäure zur vollständigen Reduction der selenigen Säure nothwendige Bedingung ist, so ist jene, sofern sie nicht vorhanden, zuzusetzen. — Das von dem gefällten Selen ablaufende Filtrat dampft man der Sicherheit wegen bis auf ein kleines Volumen ein, kocht mit starker Salzsäure, um etwa vorhandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und prüft nochmals mit schwefliger Säure, ob kein Selen mehr gefällt wird.

In Betreff der Trennung der selenigen Säure von den Basen sei hier kurz Folgendes erwähnt:

a. Sind die Basen der Art, dass sie durch schweflige Säure und Salzsäure nicht verändert werden, so kann man das Selen geradezu nach der eben angegebenen Art fällen; das Filtrat liefert — mit Schwefelsäure verdampft — die Basis als Sulfat.

b. Von den Basen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, kann man die selenige Säure durch Schwefelwasserstoff trennen. Der Niederschlag ist, nach H. Rose, ein Gemenge von 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel. Trocknet man ihn bei oder etwas unter 100°C., so lässt sich daraus das Gewicht des Selens mit Genauigkeit berechnen. — Sollte aber weiterer Schwefel dem Niederschlage beigemischt sein, so oxydirt man denselben noch feucht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder dadurch, dass man ihn mit Kalilauge behandelt und unter gleichzeitiger Erhitzung Chlorgas einleitet. Die Vorsicht erfordert, dass man nicht nur das Selen, sondern auch den Schwefel vollständig oxydirt, weil dieser Selen einschliessen kann. Die Selensäure enthaltende Lösung wird erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt von Neuem. Riecht sie nun nicht mehr nach Chlor, so fällt man aus der nun selenige Säure enthaltenden Lösung das Selen durch schweflige Säure.

c. In vielen selenigsauren oder selensauren Salzen lässt sich das Selen auch in der Art bestimmen, dass man es erst in Selencyankalium überführt und dessen wässerige Lösung mit Salzsäure fällt (Oppenheim**). Man mischt zu dem Ende das betreffende Salz mit der sieben- bis achtfachen Menge gewöhnlichen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums in einem langhalsigen Glaskolben oder auch in einem Porzellantiegel, überdeckt das Gemenge noch mit etwas Cyankalium, schmelzt im Wasserstoffstrome und sorgt, dass auch beim Erkalten keine atmosphärische Luft einwirkt. Die Schmelztemperatur halte man so niedrig, dass das Glas oder Porzellan nicht angegriffen wird. Nach dem Erkalten behandelt man die braune Schmelze mit Wasser, filtrirt die farblose Lösung, wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, sorgt durch Auswaschen desselben oder Zugiessen von Wasser, dass die Flüssigkeit etwas, aber nicht zu sehr, verdünnt werde, erhitzt län-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73. — **) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280.

Fresenius, quantitative Analyse.

gere Zeit zum Kochen (um eine kleine Menge in der Schmelze enthaltenen Selenkaliums durch die Einwirkung des überschüssigen Cyankaliums noch in Selencyankalium überzuführen), lässt erkalten, übersättigt mit Salzsäure und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich alles Selen ausgeschieden; man filtrirt es ab, trocknet bei 100°C. und wägt. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind genau (H. Rose*). Ballt sich das Selen beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze einschliessen. Man löst es in solchen Fällen zur Controle in Salpetersäure und fällt nach Zusatz von Salzsäure durch schweflige Säure. — In der vom Selen-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist in der Regel kein Selen mehr enthalten; die Vorsicht erheischt jedoch, dass man sich hiervon durch Zusatz von schwefliger Säure überzeugt.

d. Von vielen Basen kann man die selenige (und die Selensäure) auch in der Weise trennen, dass man die Verbindung mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auskocht, das Filtrat (wenn erforderlich) mit Kohlensäure sättigt, um es von einem etwaigen Bleigehalte zu befreien, dann mit Salzsäure im Ueberschuss einkocht (um die Selensäure zu reduciren und die Salpetersäure zu verjagen) und endlich mit schwefliger Säure fällt.

Ist das nach einer oder der andern Art abgeschiedene Selen rein, so muss es sich — in einer Glasröhre erhitzt — ohne Rückstand verflüchtigen.

2. Schweflige Säure.

Hat man freie schweflige Säure in einer wässerigen Flüssigkeit zu bestimmen, welche auch andere Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) enthalten kann, so verdünnt man eine abgewogene Menge mit völlig luftfreiem (d. h. längere Zeit ausgekocht und bei Luftabschluss erkalteten) Wasser, bis ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocente beträgt, fügt etwas Stärkekleister zu, dann Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis zum Eintreten der Jodamylumreaction. Da unter diesen Umständen die Reaction sicher nach dem Schema $J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$ erfolgt (Bunsen), so entspricht 1 Aeq. zugesetztes Jod einem Aeq. schwefliger Säure. Wegen des Näheren vergleiche §. 146. — Sollen in Wasser oder Säuren lösliche schwefligsaure Salze untersucht werden, so übergiesst man sie mit so viel luftfreiem Wasser, dass der oben angegebene Verdünnungsgrad erreicht wird, fügt Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu bis zum Vorwalten und titrirt dann wie angegeben. Bei diesen Bestimmungsmethoden ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das zum Verdünnen verwandte Wasser luftfrei sei.

Will man die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen, so führt

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73.

man sie in Schwefelsäure über und fällt diese mit Baryt nach §. 132. Diese Methode ist namentlich dann sehr anwendbar, wenn man schwefligsaure Salze zu untersuchen hat, die von Schwefelsäure ganz frei sind. Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege am besten durch Chlor, wobei man, sobald die Flüssigkeit mit letzterem gesättigt ist, erwärmt, — auf trockenem Wege durch Erhitzen des Salzes mit 4 Theilen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlen-saurem Natron und Salpeter in einem Platintiegel.

3. Unterschweiflige Säure.

In ähnlicher Weise, wie die schweflige Säure, kann auch die unterschweiflige Säure durch Jod bestimmt werden, wenn man sie in Form löslicher Salze hat. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{J} = \text{NaO}, \text{S}_4\text{O}_5 + \text{NaJ}$. Man löst das zu untersuchende Salz in einer reichlichen Menge Wasser, setzt Stärkekleister hinzu und titirt dann mit Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe. Dass das so gewonnene Resultat nur dann richtig ist, wenn keine sonstigen auf Jod einwirkenden Stoffe zugegen sind, ist selbstverständlich. Die Resultate ändern sich bei verdünnten Flüssigkeiten nicht, wenn man solche vor dem Zusatz der Jodlösung ansäuert, vorausgesetzt, dass man so rasch titirt, dass die freie unterschweiflige Säure nicht Zeit behält, sich in Schwefel und schweflige Säure zu zersetzen (Fr. Mohr*). Will man den Schwefel unterschweifligsauren Salze in Schwefelsäure überführen und ihn auf diesem Wege bestimmen, so verfährt man so, wie unter gleichen Umständen bei schwefligsauren Verbindungen.

4. Jodsäure.

Die Bestimmung der Jodsäure lässt sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen. Man destillirt die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschuss reiner rauchender Salzsäure in dem bei Chromsäure (§. 130. d. β.) beschriebenen Apparate, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt das ausgeschiedene Jod wie an dem angeführten Orte angegeben. Da 1 Aeq. Jodsäure 4 Aeq. Chlor, also auch 4 Aeq. Jod in Freiheit setzt, so hat man für 508 Jod 167 Jodsäure in Rechnung zu bringen. Die Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure erfolgt nach dem Schema: $\text{JO}_3 + 5\text{HCl} = \text{JCl} + 5\text{HO} + 4\text{Cl}$ (Bunsen**).

*) Lehrbuch der Titirmethode, Nachträge S. 384. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 285.

Zweite Abtheilung
der ersten Gruppe der Säuren.

Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

§. 132.

Schwefelsäure.

Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird in der Regel als *schwefelsaurer Baryt* auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, doch lassen sich auch auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts (und Bleioxyds) gegründete maassanalytische Methoden anwenden.

1. *Gewichtsanalytische Bestimmung.*

Man setzt zu der hinlänglich verdünnten Lösung, wenn nöthig, etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, erhitzt fast zum Sieden, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu und verfährt alsdann nach §. 101.

1. a. Das Auswaschen geschieht am besten zuerst durch Decantation. — Enthielt die Lösung Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas salpetersaurer Baryt nieder, welcher nur durch fortgesetztes Auswaschen mit heissem Wasser entfernt werden kann, worauf wohl Rücksicht zu nehmen. Unter allen Umständen setze man das Auswaschen so lange fort, bis das letztablaufende Washwasser durch Schwefelsäure nicht im mindesten mehr getrübt wird. Für genaue Analysen empfehle ich noch folgendes Verfahren. Nachdem der Niederschlag nach §. 53 geglüht und gewogen ist, tröpfele man einige Tropfen Salzsäure darauf und füge sodann heisses Wasser zu, rühre mit einem ganz dünnen Glasstäbchen (oder Platindraht) wohl um, spüle dieses ab und erwärme eine Zeit lang gelinde. Man giesst jetzt die fast klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag, ein Zeichen, dass dem schwefelsauren Baryt ein anderweitiges Barytsalz anhaftete, so wiederholt man das Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser, bis das Washwasser durch Schwefelsäure nicht weiter getrübt wird. Man trocknet nunmehr den im Tiegel befindlichen Niederschlag, sowie das kleine Filter, verbrennt dies auf dem Deckel, glüht zuletzt den ganzen Tiegel und wägt. Hat man die Schwefelsäure aus einer viel Salpetersäure oder viel Alkalisalze enthaltenden Lösung gefällt, so ist das angegebene Reinigungsverfahren des schwefelsauren Baryts nicht bloss anzurathen, sondern absolut nothwendig, weil in dem Falle dem schwefelsauren Baryt leicht 1 Procent und mehr salpetersaurer Baryt oder Alkalisalz anhaftet. — Die Resultate fallen nicht immer so genau aus, als man früher

annahm. Aus sehr sauren Lösungen erhält man etwas zu wenig Niederschlag, weil eine geringe Menge schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt, — aus sehr salzhaltigen Lösungen meist etwas zu viel, weil dann der Niederschlag nur schwer ganz rein zu erhalten ist.

2. Maassanalytische Bestimmung.

a. Nach Carl Mohr*). Man stellt sich eine Barytsalzlösung von bekanntem Gehalte dar, indem man 1 Aeq. reines krystallisirtes Chlorbaryum ($\text{BaCl} + 2 \text{aq.}$), d. h. 121,96 Grm. zu einem Liter löst. Von dieser setzt man der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche — wenn sie viel freie Säure enthalten sollte — zuvor mit reinem kohlen sauren Natron fast neutral gemacht wird, eine abgemessene Menge, und zwar am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, zu, so zwar, dass die Barytlösung mehr als hinreicht, um die Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossen Ueberschuss vorhanden ist. Nach längerer Digestion in der Wärme fällt man — ohne vorher zu filtriren — den Ueberschuss des Chlorbaryums mit kohlen saurem und etwas reinem Ammon, filtrirt den aus schwefelsaurem und kohlen saurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat auf empfindliches rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt und bestimmt alsdann den im Niederschlag enthaltenen kohlen sauren Baryt alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode. Zieht man die Menge des im kohlen sauren Zustande gefundenen Baryts von der ab, welche dem zugesetzten Chlorbaryum entspricht, so erhält man die der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Baryt. — Angenommen, man hätte zu einer Flüssigkeit gesetzt

$$10 \text{ CC. Chlorbaryumlösung} = 0,765 \text{ BaO}$$

und zuletzt gefunden

$$0,300 \text{ kohlen sauren Baryt} = 0,233 \text{ „}$$

so ergibt die Menge des Restes $0,532 \text{ BaO}$

die Quantität der Schwefelsäure nach dem Ansatz

$$76,5 : 40 = 0,532 : x . \quad - \quad x = 0,278 \text{ SO}_2.$$

Diese Rechnung vereinfacht sich bedeutend, wenn man sich, wie dies §. 223 angegeben, bei der Bestimmung des kohlen sauren Baryts einer Normal-Aequivalentlösung bedient, d. h. einer solchen, von der im Liter genau 1 Aeq. Salpetersäure enthalten ist; denn von dieser gebraucht man ein gleiches Volumen, wie von der Normalchlorbaryumlösung, um den aus letzterer gefällten kohlen sauren Baryt zu neutralisiren, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist; — ist degegen solche vorhanden, so gebraucht man weniger, und zwar ist die so entstehende Differenz der Ausdruck für die vorhandene Schwefelsäure.

Bei obigem Beispiel wurden zur Sättigung des entstandenen kohlen sauren Baryts verbraucht 3,04 CC., diese abgezogen von 10 CC. bleiben 6,96 CC.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 165.

$$1000 : 40 = 6,96 : x . \quad - \quad x = 0,278 \text{ SO}_3.$$

Die Resultate dieser Methode sind ganz befriedigend, wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält; ist dies der Fall, so bleibt durch Vermittelung des Ammonsalzes kohlen-saurer Baryt in Lösung und man erhält dann die Schwefelsäure etwas zu hoch. Dass die Methode bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure, überhaupt von Säuren, die in neutraler Lösung Barytsalze fällen, unbrauchbar ist, versteht sich von selbst.

b. Nach R. Wildenstein (erstes Verfahren*). Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryts, falls die Lösung eine neutrale, direct, falls sie sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlen-säurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurückzutitriren. Man stelle sich dar:

1. eine Chlorbaryumlösung, von der 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht [durch Auflösen von 61 Grm. reinem krystallisirten Chlorbaryum ($\text{BaCl} + 2 \text{ aq.}$) zu 1 Liter bereitet], —
2. eine Lösung von reinem neutralen chromsauren Kali, von der 2 CC. 1 CC. der Chlorbaryumlösung ausfällen (durch Auflösen von 18,45 Grm. saurem chromsauren Kali, Zusetzen von etwas Ammon bis die rothgelbe Farbe in Blassgelb übergegangen und Verdünnen zu 1 Liter bereitet),

und prüfe zunächst, ob die Beziehung der beiden Lösungen zu einander die richtige ist. Zu dem Ende messe man 10 CC. der Chlorbaryumlösung ab, verdünne mit etwa .50 CC. Wasser, erhitze zum Sieden und füge 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis zu. Die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit muss gelblich erscheinen. Fügt man nun aus der Bürette tropfenweise von der Chlorbaryumlösung zu, so muss man von dieser 0,2 CC. gebrauchen, so dass also im Ganzen 10,2 CC. Chlorbaryumlösung 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis entsprechen.

Zum Behufe der Schwefelsäurebestimmung bringt man die zu prüfende Substanz, gelöst in etwa 50 CC. Wasser, in eine Kochflasche von vielleicht 200 CC. Inhalt, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis volle Sicherheit vorhanden, dass alle Schwefelsäure gefällt ist, jedoch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute zum Sieden und neutralisirt bei saurer Reaction mit kohlen-säurefreiem Ammon, dann fügt man zu der heissen Flüssigkeit, gleichgültig, ob solche trübe ist oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kalis in Quantitäten von je 0,5 CC. Die Flüssigkeit klärt sich nunmehr beim Umschwenken rasch, so dass man an der eintretenden Gelbfärbung derselben leicht ersehen kann, wann das chromsaure Kali

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 323.

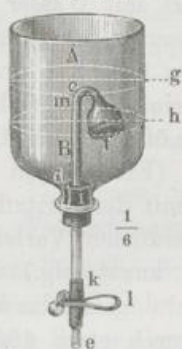
anfängt vorzuwalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man langsam und tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten ist, wozu meistens nur einige Tropfen, im höchsten Falle 0,4 CC., erforderlich sind. Man zieht schliesslich die verbrauchten CC. der Lösung des chromsauren Kalis, getheilt durch 2, ab von den im Ganzen verbrauchten CC. der Chlorbaryumlösung und berechnet aus dem bleibenden Reste derselben die Menge der Schwefelsäure.

Die zahlreichen von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen geben Resultate, welche als für technische Zwecke befriedigende bezeichnet werden können.

c. Nach R. Wildenstein (zweites Verfahren *). Von allen Grundlagen maassanalytischer Schwefelsäurebestimmung ist die einfachste und der allgemeinsten Anwendung fähige die, dass man zu der sauren, Salzsäure enthaltenden Lösung titrirte Chlorbaryumlösung tröpfelt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, und aus der verbrauchten Menge der Chlorbaryumlösung die der Schwefelsäure berechnet. Da aber das Ende der Ausfällung nur schwierig und nach vielen Versuchen zu treffen ist, so fand diese Methode nur eine sehr beschränkte Anwendung.

Wildenstein hat dieser Methode eine praktische Form gegeben, welche es ermöglicht, in einer halben Stunde etwa eine Analyse zu beenden und dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Er bedient sich des in Fig. 67 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Flasche von weissem

Fig. 67.



Glase, deren Boden man abgesprengt hat, von 900 bis 950 CC. Inhalt, *B* eine Trichterröhre von starken Wandungen und mit glockenförmigem Trichter, so umgebogen wie aus der Figur zu ersehen, unten mit einem Stückchen Kautschukschlauch nebst Schrauben-Quetschhahn und nicht ausgezogenem Ablaufröhrchen versehen. Die Länge von *c* bis *d* betrage etwa $7\frac{1}{2}$ bis 8, und von *d* bis *e* etwa 12 Centimeter. Die Oeffnung der Trichterglocke *f*, welche zweckmässig einen Durchmesser von 2,5 bis 3 Centim. hat, wird vor der Zusammensetzung des Appa-

rates auf folgende Art überbunden: Man nimmt ein ungefähr 6 Centim. im Quadrat grosses Stückchen feinen neuen, von Schwefelsäure freien Baumwollstoff, Mull oder Mousselin, legt hierauf zwei gleichgrosse Abschnitte schwedisches Filtrirpapier, dann wieder ein Stückchen Baumwollstoff von derselben Grösse und überbindet hiermit vorsichtig und ohne das Filtrirpapier zu verletzen, die Oeffnung *f* mittelst eines starken leinenen Bindfadens, den man einigemal über Wachs gezogen hat. Das Ueberstehende wird rund herum gleichmässig abgeschnitten. Man hat nun ein kleines Heberfiltrum, welches gestattet von einer in *A* enthaltenen,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 432.

durch schwefelsauren Baryt trüben Flüssigkeit eine Portion klar und verhältnissmässig rasch abzufiltriren.

Da beim allmählichen Zusatze von Chlorbaryum zur verdünnten sauren Lösung eines schwefelsauren Salzes ein Punkt eintritt, vergleichbar dem neutralen Punkte bei der Fällung von Silberlösung durch Chlornatrium (s. S. 252), d. h. ein Moment, bei welchem eine abfiltrirte Probe sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Chlorbaryum nach Verlauf einiger Minuten getrübt wird, so muss man entweder nach dem Grundsatz verfahren, welcher bei der Silberbestimmung empfohlen ist, d. h. man muss nicht von dem Gehalte der Chlorbaryumlösung ausgehen, sondern von ihrem Wirkungswerthe, den man feststellt, indem man von ihr zu bekannten Mengen schwefelsaurer Salze zufügt, bis factisch keine weitere Fällung mehr eintritt, — oder man muss, wie dies von Wildenstein empfohlen wird, den Punkt als den Endpunkt der Ausfällung annehmen, bei welchem Chlorbaryum in dem klaren Filtrate nach Ablauf von 2 Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr erzeugt.

Die Chlorbaryumlösung wird bereitet wie in b., so dass 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht.

Das Verfahren ist folgendes:

Nachdem man die Lösung des zu prüfenden schwefelsauren Salzes (von dem man 3 bis 4 Grm. verwendet) vorbereitet hat, füllt man *A* mit recht warmem Wasser, öffnet den Quetschhahn mittelst seiner Schraube oder

Fig. 68.



mit Hilfe eines eingeklemmten Glasstäbchens und wartet, bis sich der Heber *B* mit Wasser ganz gefüllt hat. Läuft das Wasser in der Röhre *cc* herunter, ohne diese ganz zu füllen, so braucht man nur den Quetschhahn einige Mal nach einander zu schliessen und zu öffnen, um diesem Uebelstande zu begegnen. (Ein Saugen an *e* oder ein Füllen des Hebers mit der Spritzflasche von *e* aus führt zu unvermeidlicher Verletzung des Filters und ist somit unzulässig.) Man schliesst jetzt den Quetschhahn, giesst das warme Wasser aus, ersetzt es durch etwa 400 CC. siedendes, fügt die bereit stehende Lösung des schwefelsauren Salzes zu, sowie eine geeignete

Menge Salzsäure, wenn hiervon noch erforderlich, und lässt nun Chlorbaryumlösung zufließen, anfangs in grösseren Portionen, zuletzt je $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ CC. Vor jedem erneuerten Zusatze von Chlorbaryum öffnet man den Quetschhahn und lässt in ein Bechergläschen etwas mehr eintröpfeln, als dem vorher ermittelten und auf dem Bechergläse durch einen Diamantstrich bezeichneten Inhalte des Hebers entspricht, schliesst den Quetschhahn und giesst dieses Filtrat wieder ohne Verlust in *A*. (Da das Bechergläschen immer wieder zu demselben Zwecke dient, ist ein Nachspülen desselben mit Wasser nicht nothwendig.) Man lässt jetzt ein

Proberöhrchen zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ voll laufen, fügt zu dem klaren Filtrate 2 Tropfen Chlorbaryumlösung aus der Bürette und schüttelt um. So lange sich noch ein Niederschlag oder eine Trübung zeigt, fügt man die Probe wieder zur Hauptmasse. Zeigt die letzte Probe nach Verlauf von genau zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung, so ist der Versuch beendigt. Die zur letzten Prüfung verwandten Tropfen Chlorbaryumlösung kommen natürlich bei der Berechnung nicht in Betracht. Der kleine Fehler, der dadurch entstehen muss, dass die im Heber befindliche geringe Menge Flüssigkeit bei je erneutem Zusatz von Chlorbaryum sich ausser Wirkung befindet, ist auf das Resultat nicht von merklichem Einfluss, da die Verschiedenartigkeit der Flüssigkeiten in und ausser dem Heber zuletzt nur eine höchst geringe ist. Während der Arbeit darf beim Umrühren das Filtrum nicht verletzt werden. — Sollte man den Punkt aus Versehen überschritten haben, so bringe man 1 CC. der Chlorbaryumlösung gleichwerthige verdünnte Schwefelsäure in A und suche den Endpunkt von Neuem zu treffen. Von den verbrauchten CC. Chlorbaryumlösung ist dann 1 CC. abzuziehen.

Die von Wildenstein mitgetheilten Beleganalysen sind von für technische Zwecke genügender Genauigkeit. Auch in meinem Laboratorium angestellte Versuche waren recht befriedigend.

d. Die auf Ausfällung der Schwefelsäure durch titrirte Bleilösung beruhenden Methoden sind — weil Anwesenheit von Chlormetallen oder von Salzsäure störend einwirkt — nur von beschränkter Anwendbarkeit, weshalb ich es unterlasse, das in der 4. Auflage darüber Mitgetheilte hier nochmals aufzuführen.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.

Man fällt die Schwefelsäure nach I. und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbundenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitte als zur Trennung derselben vom Baryt dienend angeführt sind.

b. Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet.

a. Von Baryt, Strontian und Kalk. Man schmelzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 5 Thln. kohlen-sauren Natron-Kalis, übergiesst den Tiegel sammt seinem Inhalte in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlen-sauren Alkalien, filtrirt noch heiss von den ungelöst bleibenden kohlen-sauren Erden ab,

wäscht diese mit Wasser vollkommen aus, dem man ein wenig Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt hat, und bestimmt sie nach §. 101 bis 103. Sind sie gut ausgewaschen worden, so ist ein directes Glühen und Wägen der Niederschläge vollkommen zulässig. Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian können im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, weniger gut von kohlensaurem Natron, vollständig zerlegt werden; bei schwefelsaurem Baryt gelingt dies zwar auch, aber weit schwieriger und nur wenn man nach Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag wiederholt mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Alkali kocht (H. Rose *).

β. *Von Bleioxyd.* Die einfachste Methode, schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, besteht darin, dass man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali digerirt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach I., den Niederschlag löst man (da er alkalihaltig ist) in Salpetersäure oder Essigsäure und bestimmt das Blei nach einer der in §. 162 angegebenen Methoden.

Hat man Bleioxyd, Strontian und Kalk gleichzeitig von Schwefelsäure zu trennen, so braucht man an der angegebenen Methode nichts zu ändern, ist aber auch Baryt zugegen, und ist man somit genöthigt, das Gemenge mit kohlensauren Alkalien zu glühen (was am sichersten im Porzellantiegel geschieht) oder mit überschüssiger und erneuerter Lösung derselben zu kochen, so enthält das alkalische Filtrat stets etwas Blei, welches durch Einleiten kohlensauren Gases zu fällen ist, ehe man abfiltrirt.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

§. 133.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Hat man Kieselfluorwasserstoffsäure in Lösung, so setzt man Chlorkalium oder Chlornatriumlösung, dann ein der vorhandenen Flüssigkeit gleiches Volumen starken Alkohols zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium auf einem gewogenen Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von Weingeist und Wasser zu gleichen Raumtheilen aus. Nach dem Trocknen bei 100°C. wird der Niederschlag gewogen. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, so ist dies ein Zeichen, dass in der

*) Journ. f. prakt. Chem. 64, 382. u. 65. 316.

untersuchten Säure ein Ueberschuss von Kieselsäure enthalten war. Die Menge derselben ergibt sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure. — Das Kieselfluorkalium hat die Formel $KFl, SiFl_2$, das Kieselfluornatrium die analoge. Beide sind bei $100^\circ C.$ wasserfrei. Sie lösen sich schwer in Wasser, nicht in wässerigem Weingeist. — Die Analyse der Kieselfluormetalle bewerkstelligt man am besten, indem man sie mit concentrirter Schwefelsäure in Plattingefässen erhitzt. Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigen sich, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück und können — nach Verflüchtigung des Schwefelsäureüberschusses — häufig als solche gewogen werden. — Enthalten Kieselfluormetalle Wasser, so mengt man sie, nach H. Rose, mit 6 Thln. frisch ge- glühten Bleioxyds aufs Innigste, überdeckt das in einem Retörtchen befindliche Gemenge mit einer Schicht reinen Bleioxyds, wägt das Retörtchen, erhitzt es vorsichtig, bis zum Zusammenschmelzen des Inhaltes, entfernt den zuletzt noch im Gefässe befindlichen Wasserdampf durch Aus- saugen und wägt das Retörtchen nach dem Erkalten wieder. Die Ge- wichtsabnahme drückt das entwichene Wasser aus. Man versäume nicht, die Tropfen desselben mit Lackmuspapier zu prüfen. Das Resultat ist nur dann genau, wenn sie nicht sauer reagiren, vergl. Seite 64.

Dritte Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

§. 134.

Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Die dreibasische Phosphorsäure lässt sich in sehr mannigfacher Weise bestimmen. Die Formen, in denen es geschehen kann, sind bereits §. 93. 4. aufgezählt. Von der grossen Zahl derselben hebe ich hier die pyro- phosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Uranoxyd her- vor, weil sie einestheils sehr empfehlenswerth, anderentheils in fast allen Fällen anwendbar sind. Der Bestimmung als pyrophosphorsaure Magne- sia geht häufig eine anderweitige Fällung — namentlich die als phosphor- saures Molybdänsäure-Ammon, zuweilen auch als phosphorsaures Zinnoxid oder phosphorsaures Quecksilberoxydul — voraus. Die übrigen Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Bestimmung bringen kann, liefern zum Theil auch sehr gute Resultate, haben aber grösseren-

theils eine beschränktere Anwendbarkeit. — Von den in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Bestimmungsweisen sind die, welche auf der Anwendung einer titrirten Uranoxydlösung beruhen, die besten.

Von der Meta- und Pyrophosphorsäure soll hier nur erwähnt werden, dass sich dieselben nach den sogleich anzuführenden Methoden nicht bestimmen lassen. Man führt sie, zum Behuf ihrer Bestimmung, am besten in dreibasische Phosphorsäure über. Es geschieht dies *α. auf trockenem Wege*, indem man die Substanz mit 4 bis 6 Thln. kohlensauren Natronkalis andauernd schmelzt. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei den Alkalien und denjenigen meta- oder pyrophosphorsauren Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollständig zerlegt werden; demnach gelingt sie z. B. nicht bei den Verbindungen mit alkalischen Erden, ausgenommen bei dem Magnesiasalze. *β. Auf nassem Wege*. Man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure, in der Wärme (Weber, Pogg. Annal. 73, 137). Ich bemerke hierzu, dass man sich auf dem letzteren Wege dem Ziele bei allen denjenigen Salzen nur nähern kann, deren Basen mit der zugesetzten Säure lösliche Verbindungen bilden, weil hierbei niemals alle Meta- oder Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt wird; während man es ohne Mühe zu erreichen im Stande ist bei Zusatz von Säuren, welche mit den vorhandenen Basen unlösliche Verbindungen bilden. In Betreff des Umstandes, in wie weit man sich im ersteren Falle dem Ziele nähern kann, habe ich gefunden, dass die Ueberführung um so vollständiger ist, je grösser das Quantum der zugesetzten freien Säure (doch verbieten andere Rücksichten, hierin zu weit zu gehen), dass zweitens nothwendig längere Zeit gekocht werden muss (vergl. Belege Nr. 36).

Ehe ich zu den einzelnen Bestimmungsweisen übergehe, bemerke ich weiter, dass die Angabe von Bunce (Sillim. Journ. May 1851, p. 405), Phosphorsäure verflüchtige sich, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne verdampfe und den Rückstand ein wenig erhitze, völlig irrig ist (vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Annal. der Chem. und Pharm. 86, 216). Dagegen ist wohl zu beachten, dass unter diesen Umständen die dreibasische Phosphorsäure zwar nicht bei 100°C., wohl aber schon unter 150°C. in Pyrophosphorsäure übergeht; so erhält man z. B. beim Verdampfen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 150°C. $\text{NaCl} + \text{PO}_5, \text{NaO}, \text{HO}$.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 127. 1., das heisst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Diese Methode setzt voraus, dass die Phosphorsäure allein in wässriger oder salpetersaurer Lösung ist; sie bietet den Vortheil, dass sie richtige Resultate liefert, gleichgültig, ob die vorhandene Phosphorsäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

b. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

α. Directe (anwendbar und empfehlenswerth in allen Fällen, in denen die Phosphorsäure sicher im dreibasischen Zustande und entweder frei oder an ein Alkali gebunden ist). Man versetzt die Lösung mit einer klaren, am besten vorrätzig gehaltenen, Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 62. 6.), so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt, falls die Lösung noch nicht stark ammoniakalisch riechen sollte, noch Ammon hinzu, lässt 12 bis 24 Stunden ohne Erwärmen in wohl bedecktem Glase stehen, filtrirt, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammonflüssigkeit aus, bis das Waschwasser, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und verfährt alsdann genau nach §. 104. 2. — Die Resultate fallen sehr genau aus. (Vers. Nr. 97.) Der Verlust, den man in Folge der geringen Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Talkerde (Vers. Nr. 32) erleidet, ist höchst unbedeutend. Er kann corrigirt werden, indem man Filtrat und Waschwasser misst und für je 54 CC. 0,001 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zuzählt. Hierbei muss aber beachtet werden, dass — wenn diese Correction stattfinden soll — das Auswaschen sehr vorsichtig und immer mit ganz kleinen Mengen des ammonhaltigen Wassers ausgeführt werden muss, so dass man erwarten kann, dasselbe stelle eine gesättigte Lösung des Salzes dar. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. — Enthält die Lösung Pyrophosphorsäure, so fällt der Niederschlag flockig aus und löst sich in ammonhaltigem Wasser (Weber).

β. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, nach Sonnenschein*) (anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen). Zum Fällern verwende man die nach §. 52 der qualitativen Analyse (11. Auflage) bereitete und vorrätzig gehaltene Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit sei concentrirt; sie kann freie Salzsäure und Salpetersäure enthalten. Man versetzt die in einem Becherglase enthaltene mit einer grösseren Menge der Molybdänflüssigkeit, so dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 40 Thle. Molybdänsäure kommen, rührt um, ohne die Wände zu reiben, und lässt bedeckt 12 bis 24 Stunden lang an einem nicht über 40° C. warmen Orte stehen. Man nimmt alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung heraus, versetzt sie mit dem gleichen Volum Molybdänflüssigkeit und lässt sie längere Zeit bei 40° C. stehen. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Phosphorsäure ausgefällt war; entsteht dagegen in der Probe nochmals eine Fäl-

*) Journ. f. prakt. Chem. 53. 343.

lung, so fügt man die Probe zum Ganzen, setzt eine weitere Menge Molybdänlösung zu, lässt wiederum 12 bis 24 Stunden stehen und prüft nun nach angegebener Art aufs Neue. Nach vollständiger Ausfällung bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, spült die im Becherglase anfangs hängen bleibenden Reste mit Antheilen des abgelaufenen Filtrates auf das Filter und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 1 Molybdänflüssigkeit und 1 Wasser, welche man in kleinen Antheilen auftröpfelt, aus. Den Niederschlag löst man hierauf auf dem Filter in wässrigem Ammon, wäscht das Filter vollständig aus, stumpft im Filtrat einen Theil des Ammons durch Zusatz von Salzsäure ab (die Lösung muss natürlich noch stark ammoniakalisch und klar bleiben) und fällt mit Magnesiamischung (vergl. *a.*). Resultate genau.

Da diese Methode eine so grosse Menge von Molybdänsäure erfordert, so wendet man sie in der Regel nur da an, wo die Methoden *b.* *a* und *c.* nicht anwendbar sind, und wähle die Menge der Substanz so, dass die darin enthaltene Phosphorsäure nicht über 0,1 Grm. beträgt. Arsensäure und Kieselsäure*) sind, wenn sie anwesend sein sollten, erst abzuschneiden. — Von allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung, welche bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde zulässig sind, halte ich die besprochene für die beste, wenn es sich um Bestimmung kleinerer Mengen von Phosphorsäure neben grösseren Mengen jener Basen handelt.

γ. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Quecksilberoxydul, nach H. Rose**) (anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen, ausgenommen Thonerde, vergl. auch 135. k.). Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer weder zu geringen noch zu grossen Menge von Salpetersäure. Zu der in einer nicht zu kleinen Porzellanschale befindlichen Lösung setzt man reines metallisches Quecksilber, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Säure ungelöst bleibt. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne. Riecht die Masse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit Wasser und erhitzt wieder im Wasserbade, bis sie zuletzt nicht mehr danach riecht. — Man setzt jetzt heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser auf Platin keinen fixen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter, welches ausser phosphorsauem auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und freies Quecksilber enthält, trocknet man, mengt seinen Inhalt im Platintiegel mit überschüssigem kohlen-sauren Natron-

*) Die Kieselsäure kann durch saure Lösungen von molybdänsaurem Ammon, namentlich bei Anwesenheit von viel Salmiak, auch gelb gefällt werden (W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. 691). Herr Grundmann, der in meinem Laboratorium die Knop'schen Versuche wiederholte, erhielt dieselben Resultate. Der Niederschlag löst sich in Ammon. Lässt man diese Lösung längere Zeit, nach Zusatz von etwas Salmiak, stehen, so scheidet sich die Kieselsäure aus, so dass man aus dem Filtrate die Phosphorsäure dann mit Magnesiamischung ausfällen kann; doch ist es jedenfalls besser, die Kieselsäure erst abzuschneiden.

**) Poggend. Annal. 76. 218.

Ka
Ge
N
fa
Gl
sil
de
se
kla
Sal
ha

Zi

säu
we
hin
abg
An
du
in
cer
Ka
ke
ge
bli
sät
ber
mit
Ess
sau
zu,
wie
kla
zur
be
bes
ges

Ab
che
nar
ein
vor
me

Kali, ballt das Filter zu einer Kugel, bringt es in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt das Ganze mit einer Schicht von kohlen-saurem Natron-Kali. — Der Tiegel wird jetzt unter einem gut ziehenden Rauchfange etwa eine halbe Stunde lang mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich das salpetersaure Quecksilberoxydul und das metallische Quecksilber. Man erhitzt nunmehr über der Lampe zum stärksten Glühen und behandelt den Rückstand mit heissem Wasser. Er löst sich — sofern kein Eisenoxyd zugegen war — klar auf. Man übersättigt die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung mit Salzsäure, fügt Ammon und Magnesiummischung zu und verfährt überhaupt nach *a*.

δ. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Zinnoxid.

aa. Nach W. Reissig*). Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd gehen auch Antheile dieser Basen in den Niederschlag ein (Girard). Man wäscht durch mit Filtration verbundene Decantation aus, spült den Niederschlag in eine Platinschale und digerirt ihn mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge. Man erhält metazinnsaures und phosphorsaures Kali, welche sich auf Zusatz von heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen und zwar besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat genommen hatte. In gleicher Weise löst man etwa auf dem Filter gebliebene Spuren des Niederschlages. Die gesammte alkalische Flüssigkeit sättigt man in einem gewogenen, 1000 Grm. Wasser gut fassenden Kolben, nachdem man sie mit Wasser bis zu etwa 900 Grm. verdünnt hat, mit Schwefelwasserstoff, fügt auch etwas Fünffach-Schwefelammonium, dann Essigsäure zu, bis das Zinnsulfid gefällt und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man stellt jetzt den Kolben wieder auf die Wage, fügt Wasser zu, bis der Inhalt 1000 Grm. (oder eine andere runde Zahl von Grammen) wiegt, schüttelt, lässt 12 bis 16 Stunden absitzen, filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wiegt alsdann den Kolben zurück, in welchem sich der Rest der Flüssigkeit sammt dem Schwefelzinn befindet. Man erfährt so die Menge der abfiltrirten, zur Phosphorsäurebestimmung zu verwendenden Flüssigkeit. Ein wie grosser Theil der gesammten Flüssigkeit derselbe ist, ergibt sich aus der Ueberlegung, dass die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 339. Die Methode ist eine zweckmässige Abänderung des Reynoso'schen Verfahrens (Journ. f. prakt. Chem. 54. 261), welches — im Principe fehlerfrei — doch in der Ausführung Schwierigkeiten bietet, die namentlich darin begründet sind, dass kleine Verunreinigungen des Zinnes schon einen beträchtlichen Fehler liefern, da man mindestens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure verwenden muss. Diese Bemerkungen Reissig's stimmen mit meinen Erfahrungen vollkommen überein.

Gesamtflüssigkeit = 1000 Grm. ist, weniger dem Gewichte des Zinnsulfids, welches man mit genügender Genauigkeit aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinnes berechnen oder auch direct bestimmen kann.

Den abfiltrirten Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwasser verdampft man bis auf einen kleinen Rest und bestimmt darin die Phosphorsäure nach b. *a.* Der oben angegebene Weg, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit von dem Schwefelzinn zu trennen, muss gewählt werden, weil beim Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelzinns eine kleine Menge Zinn gelöst wird, man mag reines oder Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser nehmen. — Resultate genau.

bb. Nach Girard *). Um die auf ursprünglicher Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxid beruhende Methode auch bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd anwendbar zu machen, behandelt Girard den wie in aa. gewonnenen, aus Metazinnsäure, phosphorsauerm Zinnoxid sammt etwas phosphorsauerm Eisen- und Aluminiumoxyd bestehenden Niederschlag nach durch Decantation begonnenem und auf dem Filter vollendetem Auswaschen, mit einer geringen Menge Königswasser in der Wärme, fügt — ohne sich um kleine Reste ungelösten Niederschlages zu bekümmern — Ammon bis zur Uebersättigung, dann Schwefelammonium im Ueberschuss zu. Den nach etwa zweistündigem Digeriren ungelöst bleibenden, aus Eisensulfür und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löst ihn in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der von dem Zinnniederschlage anfangs abfiltrirten, die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit, — aus dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate aber, welches Zinnsulfid und phosphorsaures Ammon enthält, fällt man ohne Weiteres die Phosphorsäure durch Magnesiämischung. — Ich bemerke, dass Girard 4 bis 5 Thle. Zinn auf 1 Thl. Phosphorsäure für eine zum Ausfällen der letzteren genügende Menge hält. Die Resultate, welche seine Beleganalysen geliefert haben, sind ganz befriedigend.

c. *Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.*

Nach Leconte, A. Arendt und W. Knop **) (sehr gut anwendbar bei Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden, nicht bei Anwesenheit von Thonerde in irgend grösserer Menge, und nur mit Modificationen, siehe unten §. 135. g. *γ.*, bei Anwesenheit von Eisenoxyd).

Man stellt sich wo möglich eine essigsäure Lösung des Salzes dar; hat man aber eine salzsaure oder salpetersäure, so entfernt man den grös-

*) Compt. rend. 54. 468. — Zeitschrift f. Analyt. Chem. I. 366.

**) Die Methode, die Phosphorsäure aus essigsäuren Lösungen mittelst eines Uransalzes zu fällen, ist zuerst von Leconte angegeben worden (Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642), später haben A. Arendt und W. Knop die Methode einer ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung unterworfen (Chem. Centralblatt 1856. 766. 803 und 1857. 177).

seren Theil der freien Säure durch Abdampfen, setzt Ammon zu, bis rothes Lackmuspapier stark gebläut wird und löst dann den entstandenen Niederschlag wieder in Essigsäure. Waren Mineralsäuren zugegen, so fügt man ausserdem noch essigsäures Ammon zu. Jetzt versetzt man mit essigsaurer Uranoxydlösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphorsaures Uranoxyd-Ammon ausgeschieden wird.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch mit Filtration verbundene Decantation, wobei man nach dem Aufgiessen neuen Wassers immer wieder aufkocht; es wird wesentlich erleichtert, wenn man gleich nach der Fällung, sobald sich die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt hat, 2 bis 3 Tropfen Chloroform zusetzt, und dann tüchtig schüttelt oder ein bis zweimal aufkocht. — Der getrocknete Niederschlag wird nach §. 53 geglüht. Es ist rätlich, über dem geglühten Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Salpetersäure abzdampfen und dann nochmals zu glühen. Der Rückstand muss eigelb sein. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 93. 4. e. — Sollte man genöthigt sein, den geglühten Rückstand noch einmal aufzulösen, in der Absicht ihn wieder zu fällen, so kann dies nur geschehen, nachdem man denselben mit einem grossen Ueberschuss von kohlen saurem Natron-Kali geschmolzen und hierdurch die Pyrophosphorsäure in dreibasische verwandelt hat. — Resultate genau; vergl. ausser den von den Verfassern mitgetheilten Belegen den Versuch Nr. 98.

d. *Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

a. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Arsensäure (§. 127. 4. b.), d. h. man wendet die v. Kobell'sche Modification des Berthier'schen Verfahrens an. Resultate genau.

β. Man versetzt die Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, fügt erforderlichenfalls so viel Alkali zu, dass die grösste Menge der freien Säure neutralisirt wird, versetzt mit essigsäurem Natron im Ueberschuss und kocht. War die Menge der Eisenchloridlösung genügend, so muss der Niederschlag braunroth sein. Derselbe besteht aus basisch phosphorsäurem und basisch essigsäurem Eisenoxyd und enthält alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt kochend ab, wäscht mit siedendem, etwas essigsäures Ammon enthaltendem Wasser aus, trocknet sorgfältig und glüht bei Luftzutritt im Platintiegel (§. 53). Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das Gewicht sich nicht weiter verändert. — Zieht man von diesem das Eisenoxyd ab, welches in der zugesetzten Lösung enthalten war, so bleibt das Gewicht der Phosphorsäure. [Die Modification dieser schon in den frü-

heren Auflagen enthaltenen, zuerst von Schulze angegebenen Methode, wonach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt angewendet wird, wodurch man somit die Bestimmung des Eisenoxyds im Rückstande (welche nach §. 113. 3. auszuführen wäre) erspart, ist von A. Müller zuerst angegeben worden (Journ. f. prakt. Chem. 47, 341); auch Way und Ogston haben dieselbe bei ihren Aschenanalysen befolgt (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII. part 1)].

γ. Nach J. Weeren *). Man versetzt die salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base, welche keine andere starke Säure enthalten darf, mit einer zur Bildung basischen Salzes genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt, verdampft damit zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 160° C., bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, behandelt ihn mit heissem Wasser, bis alle salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden entfernt sind (bei Anwesenheit von Magnesia ist Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon zu empfehlen), sammelt den ochergelben Niederschlag auf einem Filter, trocknet, glüht (§. 53), wägt ihn und zieht das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewichte des Niederschlages ab.

e. *Bestimmung als basisch phosphorsaure Magnesia* (3 MgO, PO₅), nach Fr. Schulze **) (hauptsächlich zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien vorgeschlagen und geeignet).

Man vermischt die salmiakhaltige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reiner Magnesia, verdampft zur Trockne, glüht bis der Salmiak entfernt ist und scheidet die Magnesia, welche noch als Chlormagnesium zugegen ist, mit Quecksilberoxyd ab (§. 104. 3. b.). Den geglühten Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt die Lösung der Chloralkalimetalle ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das Mehrgewicht der Magnesia bezeichnet die Menge der Phosphorsäure. Resultate befriedigend.

f. *Bestimmung der Phosphorsäure durch Maassanalyse.*

Von den verschiedenen maassanalytischen Methoden, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Vorschlag gekommen sind, ist die der Ausfällung der Phosphorsäure mittelst titrirter Uranlösung die beste. Dieselbe ist schon vor 10 Jahren von Leconte ***)) empfohlen worden. Neubauer †) hat die Methode zuerst weiter ausgebildet und ausführlich

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 8. **) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

***)) Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642.

†) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde IV. 228.

beschrieben, später ist dieselbe von Pincus*) und zuletzt von Böderker**) empfohlen worden.

Das Princip der Methode ist folgendes: essigsaures Uranoxyd fällt aus durch Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaures Uranoxyd oder — bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen — phosphorsaures Uranoxyd-Ammon. Das Verhältniss zwischen Uranoxyd und Phosphorsäure ist in beiden Verbindungen dasselbe. Phosphorsaures Uranoxyd oder phosphorsaures Uranoxyd-Ammon, frisch gefällt und in Wasser suspendirt, werden durch Blutlaugensalzlösung nicht verändert, essigsaures Uranoxyd aber wird durch dieselbe mit grosser Empfindlichkeit angezeigt, indem sich unlösliches rothbraunes Uranferrocyanid niederschlägt.

Nach Neubauer***) wendet man folgende Lösungen an:

a. *Eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte*, bereitet durch Auflösen von 10,085 Grm. reinem, nicht verwittertem, zerriebenen und gepresstem krystallisirtem phosphorsauren Natron in Wasser zu 1 Liter. 50 CC. enthalten 0,1 Grm. PO_5 .

b. *Eine saure Lösung von essigsaurem Natron*, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natron in 900 Wasser und Zusatz von Acetum concentratum bis zu 1 Liter.

c. *Eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd* (§. 63. 3.) in Wasser. Letztere wird auf die Lösung des phosphorsauren Natrons gestellt und in der Art verdünnt, dass 1 CC. 0,005 Grm. PO_5 fällt und anzeigt. Man mache daher die Uranlösung anfangs etwas concentrirter als nöthig, z. B. so, dass sie im Liter 22 Grm. Uranoxyd, entsprechend 32,5 Grm. $Ur_2O_3, A + 2 aq.$ oder 34 Grm. $Ur_2O_3, A + 3 aq.$ enthält, stelle alsdann ihren Wirkungswerth fest und verdünne sie entsprechend.

Zum Feststellen des Wirkungswerthes bringt man 50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons (a.) in ein Becherglas, setzt 5 CC. der sauren Lösung des essigsauren Natrons (b.) hinzu und erhitzt im Wasserbade auf 90 bis 100° C. Jetzt lässt man von der Uranlösung zufließen, anfangs eine grössere Menge, zuletzt je $\frac{1}{2}$ CC. und prüft nach jedem Zusatz, ob die Ausfällung beendet ist oder nicht. Man breitet zu dem Zwecke einen oder zwei Tropfen der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt darauf in die Mitte des Tropfens, mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens, ein kleines Tröpfchen einer schwach gefärbten Blutlaugensalzlösung. Sobald eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds in der Mischung ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, umgeben von der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, mit grosser Schärfe wahrnehmen lässt. Ist die Endreaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendet. — Wäre die Uranlösung von genau richti-

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 195.

***) Dessen Anleitung zur Harnanalyse. 4. Aufl. S. 148.

ger Stärke gewesen, so hätte man 20 CC. gebrauchen müssen; da sie aber etwas zu concentrirt war, so muss man weniger gebraucht haben. Gesetzt man hätte 18 CC. verwendet, so erhält die Lösung die richtige Stärke, wenn man zu je 18 CC. 2 CC. Wasser setzt. — Ist man bei der ersten Feststellung des Wirkungswerthes noch zu weit vom Ziele gewesen, so verdünne man die Flüssigkeit mit etwas weniger Wasser, als eigentlich erforderlich, stelle den Wirkungswerth nochmals fest und verdünne jetzt erst so, dass die Stärke genau die richtige wird.

Will man nun mittelst der so titrirten Uranlösung die Bestimmung einer unbekanntem Phosphorsäuremenge ausführen, so hat man sein Augenmerk vor Allem darauf zu richten, dass man bei der Probe die Bedingungen denen möglichst ähnlich herstellt, welche bei der Bestimmung des Wirkungswerthes obgewaltet haben; namentlich ist zu beachten, dass das essigsäure Natron die Fällung einer Uranlösung durch Ferrocyankalium beeinträchtigt und verzögert, weshalb man auf genaue Resultate nicht rechnen kann, wenn die Menge desselben und das Verhältniss, in dem es zum Flüssigkeitsquantum steht, nicht stets annähernd dasselbe ist. Auch kann nur der mit einer Uranlösung richtige Bestimmungen machen, welcher ihren Wirkungswerth selbst festgestellt hat, weil es natürlich von wesentlichem Einflusse ist, dass man eine Endreaction von gleichem Grade der Deutlichkeit beim Stellen der Lösung und bei ihrem Gebrauche gelten lässt. Man gewöhne sich daran, die erste überaus schwache bräunliche Färbung in der Mitte des Tropfens als das Ende des Versuches anzunehmen, und lasse sich dadurch nicht irre machen, dass die Proben auf dem Porzellan nach und nach dunkler werden, eine Erscheinung, die durch den die Reaction verlangsamenden Einfluss des essigsäuren Natrons bedingt ist (Neubauer).

Die Methode ist anwendbar bei Lösungen von freier Phosphorsäure, bei phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden, dagegen nicht, wenn Eisenoxyd oder Thonerde zugegen ist. Man löse das phosphorsaure Salz in Wasser oder möglichst wenig Essigsäure auf, füge 5 CC. der sauren Lösung von essigsäurem Natron (b.) zu, erhöhe das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 CC., verfare beim Zusatz der Uranlösung wie oben angegeben und bringe für jeden CC. Uranlösung 0,005 Grm. Phosphorsäure in Rechnung. — Die Resultate sind befriedigend.

§. 135.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

a. Von den Alkalien (s. auch d. k. und l.).

α. Man fügt zu der mit etwas Chlorammonium versetzten Lösung essigsäures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt

den aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, fällt aus dem Filtrate den geringen Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft bei Kali, Natron oder Ammon unter Zusatz von Salzsäure, bei Lithion unter Zusatz von Schwefelsäure. Soll die Phosphorsäure in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen phosphorsauren Bleioxyd nach §. 135. b.

β. (Nur bei fixen Alkalien anwendbar.) Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd ab nach einer der §. 134. d. angegebenen Methoden, oder als basisch phosphorsaure Magnesia nach §. 134 e. Die Alkalien finden sich als salpetersaure Salze oder Chlormetalle im Filtrate.

b. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrate bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach §. 134. b. α. Am genauesten wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man die Flüssigkeit mit kohlsaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit kohlsaurem Natron-Kali schmelzt. Man löst alsdann in Wasser und verfährt nach §. 134. b. α.

c. *Von Magnesia (s. auch d. h. k. und l.).*

Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. α. ab und trennt im Filtrate Magnesia und Baryt nach §. 154.

d. *Von sämtlichen alkalischen Erden und fixen Alkalien (vgl. auch §. 135. h. k. und l.).*

α. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt etwas Chlorammonium zu, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd eben aus, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuss rasch durch etwas Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrate die Basen. Resultate gut.

β. Man löst in Wasser und — bei phosphorsauren alkalischen Erden — möglichst wenig Salpetersäure, fügt neutrales salpetersaures Silberoxyd und dann kohlsaures Silberoxyd zu, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Alle Phosphorsäure scheidet sich jetzt als $3\text{AgO}, \text{PO}_5$ ab. Erwärmen ist nicht nothwendig. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach §. 134. b. α.

Das vom phosphorsauren Silberoxyd getrennte Filtrat befreit man durch Salzsäure vom Silber und bestimmt alsdann die Basen nach den früher angegebenen Methoden (G. Chancel*). Bequeme und gute Me-

*) Compt. rend. 49. 997. — Journ. f. prakt. Chem. 79. 222.

thode. (Enthält die phosphorsaure Verbindung Thonerde oder Eisenoxyd, so werden diese durch das kohlen-saure Silberoxyd vollkommen ausgefällt und sind dem phosphorsauren Silberoxyd beigemengt.)

γ . Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd ab (§. 134. c.) und trennt im Filtrate Uranoxyd von den alkalischen Erden etc. nach §. 160 u. 161, Anhang. Resultate gut.

δ . Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. β . oder γ . Die alkalischen Erden bleiben im ersteren Falle als Chlormetalle neben essig-saurem Alkali und Chloralkalimetall in Lösung, im anderen erhält man sie als salpetersaure Salze gelöst. Resultate gut.

e. Von Thonerde (siehe namentlich auch §. 135. h. und l.).

α . (Nach Otto und eigenen Versuchen. Die Methode lässt sich auch bei Gegenwart von Eisenoxyd anwenden.) Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnt einigermaassen, setzt Weinsäure in ziemlicher Menge zu, dann Ammon im Ueberschuss. War die Menge der Weinsäure genügend, so muss die Flüssigkeit nunmehr klar sein. Man versetzt sie mit einer klaren Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit Salmiak und Ammon versetzt ist, im geringen Ueberschuss, lässt im wohl bedeckten Glase 24 Stunden ohne Erwärmen stehen, filtrirt alsdann, wäscht mit verdünnter Ammonflüssigkeit aus, löst den Niederschlag (um ihn ganz vollständig von Thonerde, Eisenoxyd und basisch weinsaurer Magnesia zu befreien) wieder in Salzsäure, setzt ganz wenig Weinsäure zu und fällt wieder mit Ammon. Der Niederschlag wird alsdann nach §. 134. b. α . behandelt. Die im Filtrate enthaltene Thonerde erhält man, indem dasselbe unter Zusatz von so viel kohlen-saurem Natron, dass dadurch der vorhandene Salmiak zersetzt wird (denn durch Glühen von Thonerde mit Salmiak würde Verlust entstehen durch entweichendes Chloraluminium, H. Rose), sowie nach Zufügen von etwas salpetersaurem Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Plattingefässe geglüht wird. Man löst alsdann in Salzsäure oder Salpetersäure durch andauerndes Erwärmen und trennt die Thonerde von der Magnesia, §. 156. Diese Methode ist nur dann zu empfehlen, wenn die Menge der Thonerde, des Eisenoxyds und der freien Säure nicht zu gross ist, weil anderen-falls so viel Ammonsalz entsteht, dass dadurch die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia beeinträchtigt wird. — Sie eignet sich also z. B. trefflich zur Analyse des Wavellits, aber nur wenig zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden.

β . (Nach Berzelius.) Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa $1\frac{1}{2}$ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlen-sauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlen-saures Ammon im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und

wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Natron, zweifach kohlsaures Natron und kohlsaures Ammon. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlsauren Ammons filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.*, im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 140. Resultate gut.

γ. (Nach Fuchs.) Man löst in Kalilauge und fügt eine Auflösung von kieselsaurem Kali (Kieselfeuchtigkeit) zu. Die sich bildende schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht. Der Niederschlag von kieselsaurem Thonerde-Kali wird abfiltrirt. Die ganze Menge der Phosphorsäure befindet sich im Filtrate. Man säuert es mit Salzsäure an und trennt Kieselsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

δ. (Nach Wackenroder und eigenen Versuchen.) Man fällt die nicht zu saure Lösung mit Ammon (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) und fügt Chlorbaryum zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach längerem Digeriren wird abfiltrirt. Der Niederschlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure (letztere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden) enthält, wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung sättigt man mit kohlsaurem Baryt in der Wärme, fügt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, erwärmt damit, fällt etwa in Lösung befindlichen Baryt durch kohlsaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in Lösung, alle Phosphorsäure im Niederschlag. — Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali und fällt nach §. 105. — Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesialösung nach §. 134. b. *α.* (Eine ganz ähnliche Methode hat auch Hermann bei der Analyse des Gibbsits angewendet.)

f. *Von Chromoxyd* (s. auch h., k. und l.).

Man schmelzt mit kohlsaurem und salpetersaurem Natron und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

g. *Von den Metalloxyden der vierten Gruppe* (s. auch h. k. und l.).

α. Man schmelzt mit kohlsaurem Natron-Kali andauernd und kocht die geschmolzene Masse mit Wasser. Im Filtrate, welches die Phosphorsäure an Natron gebunden enthält, bestimmt man diese nach §. 134. b. *α.*; den Rückstand, welcher meist durch Waschen nicht ganz vollständig vom Alkaligehalt befreit werden kann, löst man nach dem Aussüssen in Säure und bestimmt das betreffende Metall nach den oben angegebenen Methoden. — Soll dieses Verfahren auf das Mangansalz angewendet werden, so nimmt man statt des kohlsauren Natron-Kalis kohlsaures Natron. Einen etwaigen geringen Gehalt von in die Flüssigkeit über-

gegangener Mangansäure beseitigt man durch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser.

β. Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, Salmiak und Ammon und endlich in einem zu verstopfenden Kolben Schwefelammonium zu, lässt an einem gelinde warmen Ort absitzen, bis die Flüssigkeit rein gelb und ganz und gar nicht mehr grünlich erscheint, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 108 bis 114 angegeben. Die Phosphorsäure ergibt sich aus dem Verlust, oder wird nach §. 134 b. α. bestimmt. Die Magnesiumsalzlösung kann unmittelbar zu dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat gesetzt werden. Man löse den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals und fälle ihn wieder wie in e. α. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

γ. (Speziell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Nach R. Arendt und W. Knop^{*)}. Man löst in Salzsäure zu einem möglichst kleinen Volumen, fügt zur klaren Lösung Uranchlorür^{**}), bis die Farbe einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt und 1 Tropfen Rhodankalium darin keine Röthung mehr hervorbringt. Man setzt jetzt Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann essigsäures Uranoxyd und freie Essigsäure nebst einigen Tropfen essigsaurer Uranoxydullösung^{***}). Nun erhitzt man zum Kochen. Das Ganze muss deutlich grünlich, nicht schmutzig erscheinen. Man lässt vollständig absitzen und decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag mit Wasser und etwas Salmiak auf und decantirt wieder. Nach Wiederholung dieser Operation verfährt man mit dem Niederschlage nach §. 134. c. Im Filtrate trennt man Uran und Eisen nach §. 160 u. §. 161, Anhang. Resultate befriedigend. Der Zusatz des Uranchlorürs hat die Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür zum Zweck.

δ. (Speziell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Man kann — nach meinen Versuchen — die Phosphorsäure auch folgendermaassen von den Oxyden des Eisens trennen. Man reducirt, wenn nöthig, die Lö-

^{*)} Chem. Centralbl. 1857. 182.

^{**}) *Bereitung des Uranchlorürs.* Man löst kohlen-säures Uranoxyd-Ammon in doppelt so viel Salzsäure, als zur Lösung an und für sich erforderlich ist, fügt einige Tropfen Platinchloridlösung hinzu und wirft feine Kupferdrehspäne im Ueberschuss in die Mischung. Man erhitzt und lässt 10 bis 15 Minuten sieden. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine grüne Farbe an und bald ist das Chlorid in Chlorür verwandelt. Um nun das gelöste Kupferchlorür abzuscheiden, lässt man kochen, bis eine Probe durch Wasser stark gefällt wird, verdünnt alsdann die ganze Lösung, lässt erkalten, filtrirt das Kupferchlorür ab, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das gefällte Kupfersulfür ab, versetzt die Lösung mit Salmiak und kocht sie ein, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen (R. Arendt und W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. S. 164.

^{***}) *Bereitung des essigsäuren Uranoxyduls.* Man fällt die Uranchlorür-lösung durch Ammon und löst den Niederschlag in Essigsäure, am besten in der Wärme.

sung mit schwefligsaurem Natron, setzt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Inhalt des Filters ist phosphorsäurefreies Eisenoxyduloxyd; im Filtrat bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *a*.

h. *Von Metalloxyden der zweiten, dritten und vierten Gruppe.*

a. Namentlich von den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul und dem Zinkoxyd, auch dem Eisenoxyd, wenn dessen Menge nicht allzu gross ist.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxid nach §. 134. b. *δ. a a*. Im Filtrate hat man die Basen frei von irgend einem fremden, erst noch abzuschheidenden Körper, was deren Bestimmung sehr erleichtert. Reissig erhielt nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate. — Sollte die Abscheidung der Phosphorsäure bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd und Thonerde durch Zinn geschehen, so wäre das Verfahren von Girard (§. 134. b. *δ. bb*.) einzuschlagen.

β. Von Eisenoxyd, Thonerde, alkalischen Erden und allen anderen durch kohlen-sauren Baryt nicht fällbaren Oxyden (nach H. Rose).

Man versetzt die salzsaure Lösung, deren freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt und schliesslich durch kohlen-saures Natron zum Theil abgestumpft ist, mit kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss, lässt einige Tage kalt digeriren, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Baryt, ferner überschüssigen kohlen-sauren Baryt. Im Filtrat sind die übrigen Basen enthalten. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure aus, filtrirt, sättigt mit kohlen-saurem Natron, verdampft sammt dem Niederschlag zur Trockne, setzt eine dem Rückstande gleiche Menge reiner Kieselsäure und die sechsfache Menge kohlen-sauren Natrons zu, erhitzt in einem grossen Platintiegel anfangs schwach, allmählich sehr stark und verfährt im Uebrigen genau nach §. 135. e. *β*.

γ. Von viel Eisenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, nach eigenen Versuchen (Journ. f. prakt. Chem. 45. 258).

Versucht man in solchen Verbindungen die Phosphorsäure nach §. 134. d. abzuschneiden, so gelingt dies zwar, aber die Trennung einer kleinen Menge Phosphorsäure von einer sehr grossen Menge Eisenoxyd ist alsdann höchst lästig. Man verfährt daher besser also. Die salzsaure Lösung erhitzt man zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis kohlen-saures Natron einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlen-saurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure gibt sich sogleich durch Entste-

hung eines weissen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen solchen, daher sie — im Falle sie zugegen sind — vorher abgeschieden werden müssen). Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich gut abgesondert hat, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammon zusetzt. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure nebst einem kleinen Theil des Eisens, im Filtrat die Hauptmenge des letzteren nebst den alkalischen Erden. Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 135. g. Ist derselbe frei von Thonerde, so kann man ihn auch glühen, wägen und das Eisen darin maassanalytisch bestimmen (§. 113), die Phosphorsäure ergibt sich dann aus der Differenz. Enthält er dagegen Thonerde, so kann man das Eisen als Oxyduloxyd nach §. 134. g. δ . abscheiden und im Filtrat Thonerde und Phosphorsäure nach §. 135 e. α . trennen, oder man kann auch letztere Methode der Phosphorsäureabscheidung zuerst ausführen und dann Eisenoxyd und Thonerde trennen.

i. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 115 bis 127 angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrat nach 134. b. α . Von Silberoxyd trennt man die Phosphorsäure noch einfacher, indem man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure setzt; — von Bleioxyd am leichtesten nach 135. b.

k. *Von allen Basen, mit Ausnahme der Thonerde und der Quecksilberoxyde (nach H. Rose).*

Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach der Methode von H. Rose (§. 134. b. γ) ab.

α . Enthielt die Substanz kein Eisen, so enthält die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit alle Basen als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch wohl einigem Oxyd. Man entfernt ersteres durch Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Quecksilberchlorür ist frei von anderen Basen. — Entsteht durch Salzsäure nur ein geringer Niederschlag, so setzt man noch Ammon zu und filtrirt erst dann. Im Filtrat bestimmt man die Basen nach üblicher Weise. Hat man das Quecksilber durch Ammon abgeschieden, so trocknet und glüht man den Niederschlag (unter einem gut ziehenden Rauchfang). Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe näher zu prüfen. Besteht er aus phosphorsauren alkalischen Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden; besteht er dagegen aus reiner Magnesia oder kohlen-sauren alkalischen Erden, so löst man ihn in Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit. — Häufig wendet man statt der beschriebenen besser folgende Methode an. Man verdampft die vom phosphorsauren

Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang. Sofern salpetersaure Alkalien zugegen sind, muss man während des Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlen-saures Ammon zugeben, damit nicht durch entstehendes ätzendes Alkali der Platintiegel angegriffen werde. Den geglühten Rückstand behandelt man je nach Umständen erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure oder sogleich mit Salpetersäure.

β. Enthält die Substanz Eisen, so bleibt der grösste Theil desselben mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul unlöslich zurück. Den gelösten Theil trennt man von den übrigen Basen nach den unten anzugebenden Methoden, den ungelösten erhält man nach dem Glühen des betreffenden Rückstandes mit kohlen-saurem Natron-Kali und nach Behandlung mit Wasser als alkalihaltiges Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure und fällt mit Ammon. (Da sich Thonerde nicht so wie Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron-Kali zerlegen lässt, während doch die salpetersaure Thonerde ebenso wie das salpetersaure Eisenoxyd schon beim Abdampfen zerlegt wird, so lässt sich das angeführte Verfahren bei Gegenwart von Thonerde nicht anwenden.)

1. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

Man wendet 'das Verfahren von Sonnenschein (§. 134. b. β.) an und trennt in der von dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon abfiltrirten Flüssigkeit die Basen von der Molybdänsäure. Da sich die Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so wie ein Metall der sechsten Gruppe verhält, so ist es anzurathen, Metalle der sechsten und auch solche der fünften Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, bevor man die Phosphorsäure mit Molybdänsäure niederschlägt. — Man hat alsdann diese nur von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man versetzt die saure Flüssigkeit in einem verschliessbaren Kolben mit Ammon bis alkalisch, fügt Schwefelammonium in genügendem Ueberschusse zu und digerirt damit. Sobald die Lösung rothgelb (nicht mehr grünlich) erscheint, filtrirt man die Schwefelmolybdän-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, und trennt die zurückbleibenden Schwefelmetalle und Oxydhydrate der vierten und dritten Gruppe nach den unten anzugebenden Methoden. — Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Salzsäure im mässigen Ueberschusse, scheidet das Schwefelmolybdän nach §. 128. c. ab und bestimmt im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien.

Diese Methode, die Phosphorsäure von Basen zu trennen, ist im hohen Grade empfehlenswerth, namentlich wenn, wie z. B. in Eisensteinen, Ackererden etc., eine kleine Menge Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd und Thonerde zu bestimmen ist. — Da Arsensäure und Kieselsäure

mit Molybdänsäure und Ammon ähnliche gelbe Niederschläge bilden, so ist es nothwendig, diese Säuren erst abzuscheiden. Sollte übrigens dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon auch etwas kieselsaures beigemischt sein, so kann die Phosphorsäurebestimmung doch richtig ausgeführt werden (vergl. §. 134. b. β .).

Da die Trennung der von der Phosphorsäure geschiedenen Basen von dem grossen Molybdänsäure-Ueberschuss lästig ist, so sucht man es am besten so einzurichten, dass eine solche nicht erforderlich wird. Man bestimmt z. B., wenn eine Flüssigkeit vorliegt, die Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält, in einer Portion durch vorsichtiges Fällen mit Ammon die Gesamtmenge der drei Körper, in einer zweiten die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und in einer dritten das Eisenoxyd maassanalytisch. Die Thonerde ergibt sich alsdann aus der Differenz.

§. 136.

2. Borsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Borsäure geschieht entweder *indirect* oder in Form von *Borfluorkalium*.

1. Hat man Borsäure in wässriger oder alkoholischer Lösung, so kann die Menge derselben durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes nicht bestimmt werden, indem sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen Borsäure in erheblicher Menge verflüchtigt. Dies findet auch dann statt, wenn man die Lösung mit überschüssigem Bleioxyd eindampft.

Man verfährt daher nach einer der folgenden Methoden:

a. Man versetzt die Borsäurelösung mit einer gewogenen Menge reinen, am besten geschmolzenen, kohlsauren Natrons, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in der Lösung vermuteten Borsäure. — Man verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron und unbekanntes Kohlensäure und Borsäure. Man bestimmt daher darin die Kohlensäure nach einer der in §. 139 angegebenen Methoden und findet alsdann die Borsäure aus der Differenz (H. Rose).

b. Wendet man bei der in a. angegebenen Methode nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aeq. kohlsaures Natron auf 1 Aeq. Borsäure an (was leicht geschehen kann, wenn man die Menge der Borsäure annähernd kennt), so wird alle Kohlensäure durch die Borsäure ausgetrieben. Man braucht daher nur das Natron vom Rückstande abzuziehen, um die Borsäure zu finden. Da die mit Heftigkeit eintretende Kohlen-

säureentwicklung Verlust herbeiführen kann, so trage man die zuvörderst zur Trockne verdampfte Salzmasse in kleinen Portionen vorsichtig in den rothglühenden Tiegel ein. Resultate gut. F. G. Schaffgotsch *).

c. Enthält eine Lösung ausser der Borsäure Alkalien, so lässt sich die Borsäure nach C. Marignac **) folgendermaassen bestimmen. — Man neutralisirt die Auflösung mit Salzsäure, fügt Chlormagnesium-Chlorammonium zu, und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Borsäure wenigstens 2 Thle. Magnesia kommen, dann setzt man Ammon zu und verdampft. Die Flüssigkeit muss so viel Ammonsalze enthalten, dass das Ammon keinen Niederschlag gibt, oder dass ein entstandener beim Erwärmen bald wieder verschwindet; sollte dies nicht geschehen, so muss noch Salmiak zugesetzt werden. Man dampft die Lösung ganz oder wenigstens zuletzt in einer Platinschale ein, indem man zuweilen einige Tropfen Ammon zusetzt. Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen, aus borsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat durch Silberlösung klar bleibt. — Filtrat und Waschwasser verdampft man nach Zusatz von Ammon neuerdings zur Trockne, glüht, behandelt mit siedendem Wasser und verfährt mit dem ungelöst bleibenden Rückstande wie zuvor.

Beide Rückstände glüht man zusammen in der Platinschale, in welcher man zuletzt abgedampft hat, und zwar so stark als möglich und hinlänglich lange, um die geringen Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, welche in denselben enthalten sein können. Nach dem Wägen bestimmt man im Rückstande die Magnesia und findet die Borsäure aus der Differenz. Die Bestimmung der Magnesia kann man vornehmen, indem man den Rückstand in Salzsäure löst und die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt, — schneller aber und fast ebenso genau erreicht man das Ziel, indem man den Rückstand in einem bestimmten Volumen titrirter Schwefelsäure in Siedehitze löst und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt (vergl. Alkaliometrie).

Bleibt beim Auflösen des Rückstandes etwas Platin zurück, so muss man es wägen und von dem Gewichte der borsäuren Magnesia abziehen. — Resultate befriedigend. Marignac erhielt in zwei Versuchen 0,276 statt 0,280.

2. Will man die Borsäure als *Borfluorkalium* bestimmen, so dürfen nur Alkalien (am besten nur Kali) zugegen sein. Man versetzt die Flüssigkeit mit reiner Kalilauge, so dass auf 1 Aeq. vermutheter Borsäure mindestens 1 Aeq. Kali kommt, vermischt mit reiner (kieselsäurefreier) Flusssäure im Ueberschuss und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Es muss soviel Flusssäure angewandt werden, dass

*) Pogg. Annal. 107. 427. **) Zeitschrift für analyt. Chem. I. 405.

davon beim Abdampfen entweicht, so dass die Dämpfe Lackmuspapier röthen. Der Rückstand besteht jetzt aus KFl, BFl_3 und KFl, HFl . Man behandelt die trockene Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 4 Thln. Wasser, lässt unter Umrühren einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und wäscht den Niederschlag in gleicher Weise noch mehrmals, zuletzt auf dem Filter, mit essigsaurer Kalilösung aus, so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird. Durch diese Behandlung gelingt es das Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu entfernen, ohne das Borfluorkalium irgendwie zu lösen. Man wäscht jetzt den Niederschlag — zur Entfernung des essigsauren Kalis — mit Weingeist von 84° Tralles aus, trocknet ihn bei $100^{\circ}C.$ und wägt. Da sich Chlorkalium, salpetersaures, phosphorsaures und selbst, wenn auch etwas schwieriger, schwefelsaures Kali, nicht minder Natronsalze in einer Auflösung von essigsaurem Kali auflösen, so beeinträchtigt die Anwesenheit derselben die Bestimmung der Borsäure nicht, doch darf die Menge der Natronsalze nicht zu gross sein, da das Fluornatrium sehr schwerlöslich ist. Resultate befriedigend. Stromeyer erhielt bei seinen Versuchen statt 100 : 97,5 bis 100,7. Da das erhaltene Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung §. 93. 5. mitgetheilt sind, sehr leicht Kieselfluorkalium enthalten kann, prüft man es zunächst, indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine zweite in kalte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Röthet sich jenes und entsteht in der Schwefelsäure Aufbrausen, so ist das Salz unrein, d. h. es enthält Kieselfluorkalium. Man löst alsdann den wieder gewogenen Rest in siedendem Wasser, setzt Ammon zu, verdampft, löst wieder in siedendem Wasser, setzt abermals Ammon zu und operirt so wenigstens sechs Mal. Endlich filtrirt man, nachdem man mit Ammon nochmals erwärmt hat, die Kieselsäure ab, verdampft zur Trockne und behandelt wiederum mit essigsaurer Kalilösung und Alkohol (A. Stromeyer *). Die Methode der Abscheidung der Kieselsäure muss ich modificiren, denn ein einmaliges Behandeln mit Ammon, wie es Stromeyer vorschreibt, genügt nach meinen Versuchen nicht, um den Zweck zu erreichen.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

a. Von den Alkalien.

Man löst das abgewogene borsaure Salz in Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Gegen Ende setzt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und trocknet nun den Rückstand so lange im Wasserbade, bis keine Spur von salzsauren Dämpfen mehr entweicht. Man bestimmt jetzt im Rückstande das Chlor (§. 141), berechnet aus diesem das Alkali und findet

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

somit die Borsäure aus der Differenz. — Diese von E. Schweizer angegebene Methode hat demselben bei der Analyse des Borax sehr gute Resultate geliefert. Sie wird sich auch zur Bestimmung der Basen in einigen anderen borsäuren Salzen anwenden lassen. — Dass man in einer anderen Probe des Salzes die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. bestimmen kann, ergibt sich leicht. — Gilt es, die Borsäure neben grossen Mengen alkalischer Salze zu bestimmen, so macht man die Flüssigkeit durch Kali alkalisch, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus, setzt Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab und verfährt dann wie I. 1. c. oder 2. angegeben (Aug. Stromeyer a. a. O.).

b. *Von fast allen anderen Basen.*

Man zerlegt die Verbindungen durch Kochen oder Schmelzen mit kohlenurem Kali oder Kalihydrat, filtrirt die gefällte Basis ab und bestimmt im Filtrat die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. War Magnesia zugegen, so kommt leicht etwas davon ins Filtrat. Wählt man nun zur Bestimmung der Borsäure das Verfahren I. 2, so scheidet sie sich beim Neutralisiren mit Flusssäure als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder gleich abfiltrirt oder später durch Behandeln des Borfluorkaliums mit siedendem Wasser, worin dieses löslich, jenes unlöslich ist, entfernt.

c. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium, nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure kann man häufig aus dem Verluste bestimmen. Soll sie direct bestimmt werden, so dampft man das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge und etwas salpetersaurem Kali ein, glüht den Rückstand und bestimmt darin die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. Ist das Metall aus saurer oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sich die Borsäure, sofern andere Säuren nicht zugegen sind, im Filtrat auch nach I. 1. a. oder b. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

d. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die borsäure Verbindung im fein gepulverten Zustande ab, bringt sie in eine geräumige Platinschale, übergiesst und digerirt sie mit einer genügenden Menge Fluorwasserstoffsäure, setzt darauf concentrirte reine Schwefelsäure allmählich tropfenweise zu, erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($\text{BO}_3 + 3\text{HF} = \text{BF}_3 + 3\text{HO}$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsäure Salze. Man bestimmt dieselben und findet die Borsäure aus der Differenz. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung durch Schwefelsäure zerlegbar sei.

§. 137.

3. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, oder man ermittelt sie aus der Menge der Chamäleonlösung, welche man zu ihrer Ueberführung in Kohlensäure gebraucht. Auch aus der Quantität des durch sie reducirten Goldes oder aus der Menge Kohlensäure, welche sie bei Zutritt von 1 Aeq. Sauerstoff liefert, lässt sie sich bestimmen.

a. Bestimmung als kohlensaurer Kalk.

Soll diese Bestimmung genaue Resultate liefern, so muss die Lösung neutral oder durch Essigsäure schwach sauer sein; auch darf sie Thonerde, Chromoxyd und Oxyde schwerer Metalle, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd, nicht enthalten. Sind diese Bedingungen nicht gegeben, so müssen sie daher zunächst hergestellt werden. — Man fällt alsdann durch eine im mässigen Ueberschuss zugesetzte Lösung von essigsaurem Kalk. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man nach §. 103.

b. Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.

Man stellt nach §. 112. 2. a. cc. (Seite 232) den Titre von Chamäleonlösung mit Oxalsäure fest, löst alsdann die auf ihren Kleesäuregehalt zu untersuchende Verbindung, die frei sein muss von allen sonstigen Körpern, welche auf Chamäleonlösung einwirken würden, in 400 bis 500 Theilen Wasser, beziehungsweise Säure und Wasser, setzt, wenn nöthig, noch eine weitere nicht zu geringe Menge Schwefelsäure zu, erwärmt auf etwa 60° C. und tröpfelt alsdann unter fleissigem Umrühren Chamäleonlösung ein, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint (vergl. S. 233). Da man festgestellt hat, wieviel Oxalsäure man mit 100 CC. Chamäleonlösung oxydiren kann, so lehrt eine einfache Rechnung auch die Oxalsäuremenge kennen, welche den zuletzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung entspricht. — Resultate sehr genau.

c. Bestimmung aus dem reducirten Golde (H. Rose).

α. In Verbindungen, welche sich in Wasser lösen. — Man setzt zu der Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid und digerirt längere Zeit bei einer der Siedhitze nahen Temperatur bei Abschluss directen Sonnenlichtes. Das gefällte Gold sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. 1 Aeq. Gold (196) entspricht 3 Aeq. C_2O_3 ($3 \cdot 36 = 108$).

β. In Verbindungen, welche sich in Wasser nicht lösen. — Man löst in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt in einem geräumigen, zuvor mit Natronlauge gereinigten Kolben mit sehr viel Wasser, setzt Goldlösung im Ueberschusse zu, kocht längere Zeit, lässt bei Abschluss des Sonnenlichtes absitzen und verfährt im Uebrigen nach α.

d. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 175 zu beschreibenden Methode der organischen Elementaranalyse, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man die Oxalsäure oder das oxal-saure Salz mit einer überschüssigen Menge fein gepulverten Braunsteins und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Appa- rate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergibt sich aus folgender Gleichung:



Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich auf die im speciellen Theile zu besprechende Prüfung des Braunsteins. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von Ammon schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Thle. wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letz- teren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlen-saures Salz enthalten. — Die Resultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wä- gungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert. — Statt des Braunsteins lässt sich auch chromsaures Kali anwenden (vergl. §. 130. c.).

II. Trennung der Oxalsäure von den Basen.

Bei der Analyse oxalsaurer Salze ist es wohl in allen Fällen am be- quemsten, in einer Portion die Säure nach einer der in I. angegebenen Methoden, in einer anderen die Basis zu bestimmen, zumal letzteres ge- wöhnlich durch blosses Glühen an der Luft geschehen kann, wobei die Salze entweder Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Blei- salz) oder kohlen-saures Salz (die Salze der Alkalien und alkalischen Er- den) hinterlassen.

Soll in einer Portion Säure und Basis bestimmt werden, so stehen folgende Methoden zu Gebote:

a. Man bestimmt die Oxalsäure nach I. c. und trennt im Filtrat

das Gold von den vorhandenen Basen nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

b. In vielen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

c. Viele oxalsaure Salze, deren Basen durch kohlen saures Kali oder Natron gefällt werden und im Ueberschusse derselben unlöslich sind, können durch Kochen mit überschüssiger kohlen saurer Kali- oder Natronlösung in Oxyd oder kohlen saures Salz einerseits, und oxalsaures Alkali andererseits zerlegt werden.

d. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 138.

4. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässriger Lösung hat, am besten als *Fluorcalcium* bestimmt. Man setzt kohlen saures Natron in mässigem Ueberschusse zu, dann eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen und wäscht den aus Fluorcalcium und kohlen saurem Kalk bestehenden Niederschlag erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen glüht man denselben in einem Platintiegel (§. 53), übergiesst ihn in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden. Den aus Fluorcalcium und essigsäurem Kalk bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht nach §. 53 und wägt. — Behandelt man den aus Fluorcalcium und kohlen saurem Kalk bestehenden Niederschlag mit Essigsäure, ohne ihn zuvor geglüht zu haben, so lässt sich das Fluorcalcium nur schwierig auswaschen. — Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässrigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht (H. Rose).

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

a. In löslichen Fluorverbindungen.

Reagiren die Lösungen derselben sauer, so fügt man kohlen saures Natron im Ueberschuss zu. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so

verfährt man nach I. und trennt im Filtrat die zu bestimmenden Basen von dem überschüssig zugesetzten Kalk, sowie von dem Natron nach den im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Entsteht dagegen durch kohlen-saures Natron ein Niederschlag, so erhitzt man zum Kochen, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate das Fluor nach I., im Rückstande dagegen die Basis. Tritt der eben angegebene Fall ein, so hat man übrigens der Sicherheit halber zu untersuchen, ob der Rückstand auch wirklich frei von Fluor ist. — Reagiren die Lösungen der Fluormetalle neutral, so versetzt man sie mit einer genügenden Menge von Chlorcalcium, erhitzt in einer Platin-, weniger gut in einer Porzellanschale zum Kochen, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag von Fluorcalcium durch Decantation mittelst siedenden Wassers aus, bringt den völlig ausgewaschenen aufs Filter, trocknet, glüht und wägt ihn. — Die Basen finden sich im Filtrat und sind von dem überschüssig zugesetzten Kalksalze zu trennen. — Dass die Basen in besonderen Portionen auch nach b. bestimmt werden können, ergibt sich von selbst.

b. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

α. *In wasserfreien.*

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann.

β. *In wasserhaltigen.*

aa. *Eine Probe der Verbindung gibt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeschlagn, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, sodann nach II. b. α. Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. b. α. durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Thln.) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mischung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmählich bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flusssäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

Von einer weiteren Methode der Fluorbestimmung werden wir im fünften Abschnitte bei der Trennung des Fluors von Kieselsäure zu sprechen haben.

V i e r t e A b t h e i l u n g d e r e r s t e n G r u p p e d e r S ä u r e n .

Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 139.

1. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

a. *In einem Gemenge von Gasen.*

Man misst die Gase, nachdem man sie mittelst einer Chlorcalciumkugel vollständig getrocknet hat, in einer graduirten Röhre über Quecksilber genau ab, schiebt dann eine Kugel von Kalihydrat, welche man mit Hülfe einer Pistolenkugelform an einen Platindraht gegossen hat, im befeuchteten Zustande ein, lässt 24 Stunden oder überhaupt so lange darin, bis keine Verminderung des Gasvolumens mehr erfolgt, zieht dann die Kugel heraus, misst den Gasrückstand, schiebt dieselbe oder eine neue befeuchtete Kalikugel ein und setzt dies fort, bis weitere Absorption nicht erfolgt. Die Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz, vorausgesetzt, dass neben der Kohlensäure kein sonstiges durch Kali absorbirbares Gas vorhanden gewesen ist (vergl. auch §. 12 bis 16).

Ist die Menge der Kohlensäure sehr gering, so gibt das beschriebene Verfahren keine hinlänglich genauen Resultate. Man wähle alsdann eine der Methoden, welche in dem Abschnitte „Analyse der atmosphärischen Luft“ zur Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure empfohlen sind.

b. *In wässriger Lösung.*

α. Mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon.

Man versetzt Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung*) mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung eine kurze Zeit lang zum Kochen, wobei sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt oder Kalk abzuscheiden pflegt, und filtrirt die klar abgesetzte noch heisse Flüssigkeit rasch und unter möglichster Abhaltung der Luft. Von dieser Lösung

*) Erstere ist vorzuziehen, wenn man später nach aa., letztere wenn man nach bb. verfahren will.

bringt man etwa 50 bis 80 CC. in eine etwa 300 CC. fassende Flasche mit gut verschliessbarer Mündung. Solcher Flaschen bereitet man mehrere vor. — Es handelt sich jetzt darum, bestimmte Mengen Kohlensäurelösung ohne Gasverlust in die Gefässe zu bringen.

Hat man das Wasser in einem Krüge, oder fliesst es aus einem Rohre aus, so wägt man die die ammoniakalische Lösung enthaltenden Flaschen sammt ihren Kautschukstopfen einzeln, lässt alsdann in jede vorsichtig Wasser einfliessen (bei Krügen — nach Abkühlung auf etwa 4° C. — mittelst eines Hebers*), bis die Flasche fast voll ist, verstopft sofort, wägt jetzt wieder und erfährt so die Menge des Wassers, welche in einer jeden Flasche enthalten ist; oder man misst die 50 bis 80 CC. der ammoniakalischen Lösung genau ab, bringt sie in einen Kolben, füllt dann das Wasser ein, wie angegeben, bezeichnet seinen Stand mittelst des Diamantes oder auch eines Papierstreifens, misst den Inhalt des Kolbens bis an die Marke später aus, zieht die 50 bis 80 CC. davon ab und erfährt so das Volumen des kohlensauren Wassers.

Lässt sich dagegen das kohlensaure Wasser dadurch in einen Stechheber (oder eine grosse Pipette) bringen, dass man diesen in die Quelle einsenkt, so dass das Wasser von unten eindringt, so ist es bequemer, sein Volumen mit Hülfe eines solchen zu bestimmen. Man fülle den Stechheber nicht bis ganz oben, sondern bis an eine etwas unter der oberen Mündung befindliche Marke. Nachdem man ihn ganz gefüllt aus der Quelle genommen hat, wischt man ihn aussen rasch ab, lässt Wasser ausfliessen, bis der Stand desselben der Marke entspricht und entleert dann den Inhalt des Stechhebers in eine der nach Angabe vorbereiteten Flaschen, welche sogleich zu verstopfen ist. In gleicher Weise füllt man auch die anderen Flaschen. Ist das Wasservolumen noch nicht bekannt, welches der bis zur Marke gefüllte Stechheber ausfliessen lässt, so muss es durch Entleeren in einen Messcylinder später bestimmt werden. Beim Einfliessen des kohlensauren Wassers in die ammoniakalische Lösung trübt sich letztere in der Regel sofort, aber erst nach 1½- bis 2stündigem Erhitzen auf 100° C. (man stellt die Flaschen in einen eisernen mit Wasser gefüllten Topf und erhitzt dieses zum Sieden) scheidet sich alle Kohlensäure in Form von kohlensaurem Baryt oder Kalk aus**). Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man den Niederschlag bei Luftabschluss absitzen und verfährt alsdann nach einer der folgenden Methoden. — Das Verfahren, den Inhalt der Flaschen zum wallenden Kochen zu bringen, ist zu verwerfen. Es wirkt alsdann das Chlorammonium zersetzend auf die kohlensauren alkalischen Erden, kohlensaures Ammoniak entweicht und

*) Giesst man aus dem Krüge direct in die Flasche, so kommt sehr leicht ausser dem kohlensauren Wasser auch noch kohlensaures Gas in letztere.

**) Man erklärt diese Erscheinung bekanntlich in der Art, dass man annimmt, Kohlensäure und Ammoniak bildeten beim Zusammenkommen zunächst carbaminsaures Ammon, $2(\text{NH}_3, \text{CO}_2) = \text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2 \curvearrowright \text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$.

die Bestimmung wird ungenau. — Andererseits genügt ein blosses 1½- bis 2stündiges Hinstellen der Flaschen auf ein Wasserbad (wobei die Temperatur der Flüssigkeit nur auf etwa 87° C. steigt) nicht immer, um das carbaminsaure Ammon vollständig zu zersetzen.

aa. *Gewichtsanalytische Bestimmungsweise.* Man giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter ab, füllt das Glas mit warmem Wasser, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, glüht gelinde und wägt (101. 2. a.). Aus der Menge des kohlen-sauren Baryts ergibt sich die der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass in der Lösung von durch Ammon und Chlorbaryum fällbaren Substanzen nur Kohlensäure enthalten gewesen ist. War letzteres nicht der Fall, enthält somit der kohlen-saure Baryt kohlen-sauren Kalk, phosphorsauren Baryt, Eisenoxyd oder dergl., so bestimmt man in dem gelinde geglühten, aber nicht gewogenen Niederschlage die Kohlensäure nach einer der in II. angegebenen Methoden, z. B. nach II. c. (Schmelzen mit Boraxglas). Das vom Niederschlage so viel wie möglich getrennte Filter verbrennt man am besten zu Asche und fügt diese dem Niederschlage bei. Ist dessen Menge sehr bedeutend, so wägt man ihn besser erst im Ganzen und bestimmt dann die Kohlensäure in einem abgewogenen Theil des gleichförmig gemengten Pulvers.

Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlages mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie — nachdem das Glas völlig ausgewaschen — in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlen-saurem Natron und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinen besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist.

bb. *Maassanalytische Bestimmungsweise.* Man filtrirt ab wie in aa., doch braucht man den Niederschlag nicht ganz aufs Filter zu bringen, es können vielmehr die in der Kochflasche haftenden Theile in dieser durch Decantation ausgewaschen werden. Das Auswaschen ist fortzusetzen, bis das Filtrat mit Silberlösung völlig klar bleibt. Man stellt nun den das Filter enthaltenden Trichter auf die Kochflasche, in welcher der Niederschlag zuerst enthalten war, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in die Flasche. Das Filter breitet man schliesslich auf einer Glasplatte aus und spritzt die noch anhaftenden Theilchen ebenfalls in die Flasche, was leicht und vollständig gelingt. Da auch der vollkommen ausgewaschene Niederschlag noch geringe Mengen Ammoniak zurückhält, so erhitze man, um dieses auszutreiben, den Inhalt der Flasche eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden. Jetzt fügt man etwas Lackmustinctur hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette Normal- (oder nach Umständen Zehntel-Normal-) Salpetersäure oder Salzsäure zufließen, bis die Flüssigkeit deutlich roth

geworden, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und setzt dann titrirte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nachdem die Cubikcentimeter der Säure und des Natrons notirt sind, lässt man wieder etwa 1 CC. Säure zufließen, erhitzt zum Kochen und setzt neuerdings Natronlauge zu bis blau. Dies kann man mehrmals wiederholen. Zieht man das der zugesetzten Natronlauge entsprechende Säurevolumen von dem überhaupt zugesetzten Säurevolumen bei jedem einzelnen Versuche ab, so erfährt man die Säuremenge, welche aus dem kohlensauren Kalk oder Baryt die Kohlensäure ausgetrieben hat und letzterer äquivalent ist. Die Einzelheiten dieses Verfahrens siehe §. 223. Da sich zuweilen der Lackmusfarbstoff mit aus dem Niederschlage abgeschiedener Kieselsäure niederschlägt, so ist man öfters genöthigt, nochmals etwas Lackmustinctur zuzufügen. Sollte man auch hierdurch nicht sicher zum Ziele kommen, so setzt man Natronlauge zu, bis die Endreaction fast erreicht ist, liest deren Stand in der Bürette ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, nimmt die Hälfte des ganzen Volumens von dem klaren Filtrat, fügt ganz vorsichtig Natronlauge zu bis blau, verdoppelt die Menge der hierzu erforderlichen und zählt sie der zuerst verbrauchten zu. Dass man die eben eintretende alkalische Reaction anstatt mittelst Lackmus auch durch Curcumapapier nach der in γ . beschriebenen Weise ermitteln kann, versteht sich von selbst.

Die in α . angeführten Methoden liefern nur dann gute Resultate, wenn man mit grosser Sorgfalt die vielen Fehlerquellen vermeidet, welche die Genauigkeit beeinträchtigen. Häufig werden zu hohe Resultate erhalten, weil die klare Mischung von Chlorcalcium und Ammon noch oder wieder carbaminsaures Ammon enthält, weil beim Abfiltriren Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, und bei bb . namentlich, wenn man versäumt, das dem Niederschlag innig anhaftende Ammoniak durch längeres Kochen oder Glühen zu entfernen. — Diese das Resultat erhöhenden Umstände werden theilweise dadurch compensirt, dass die kohlensauren alkalischen Erden in der Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit und dem Waschwasser nicht absolut unlöslich sind. — Erhitzt man die Mischung des kohlensauren Wassers mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon nicht so wie angegeben, so können hierdurch, wie ich oben bereits bemerkt habe, die Resultate zu niedrig ausfallen, sei es, dass man durch ungenügendes Erhitzen das carbaminsaure Ammon nicht völlig zersetzt, sei es, dass man durch wallendes Kochen kohlensaures Ammoniak ausgetrieben hat.

β . Mit Kalkhydrat.

Man bringt in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche 2 bis 3 Grm. von kohlensaurem Kalk vollkommen freies Kalkhydrat*), versieht sie

*) Dasselbe bereitet man, indem man frisch gebrannten Kalk mit Wasser in der Art löscht, dass das erhaltene Hydrat trocken und pulverig erscheint. — Erweist es sich beim Eintragen in Salzsäure nicht als kohlensäurefrei, so glühe man es in

mit einem guten Kautschukstopfen, tarirt oder wägt genau, lässt dann das kohlen-saure Wasser einfließen, verstopft sofort und wägt wieder. — Soll das Wasser mittelst eines Stechhebers abgemessen werden, so kann man natürlich das Tariren der Kochflasche ersparen. — Man erhitzt den Inhalt des Kolbens unter zeitweisem Lüften des Stopfens eine Zeit lang im Wasserbade, um den Uebergang des amorphen kohlen-sauren Kalks in krystallinischen zu beschleunigen, und filtrirt, ohne den Niederschlag aufzuschütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab, was in sehr kurzer Zeit beendigt ist. Man wirft darauf ohne irgend auszuwaschen das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befindet und bestimmt die Kohlensäure nach II. e. — Dieses Verfahren, welches ich erst seit neuester Zeit anwende, zeichnet sich den in α . beschriebenen gegenüber durch grössere Einfachheit, raschere Ausführbarkeit und genauere Resultate so vortheilhaft aus, dass ich überzeugt bin, man werde ihm bald allgemein den Vorzug einräumen. — Enthält das kohlen-saure Wasser doppelt kohlen-saures Alkali, so setzt man ausser dem Kalkhydrat zweckmässig eine zur Zersetzung des kohlen-sauren Alkalis genügende Menge Chlorcalcium zu.

γ . Nach Pettenkofer*).

Das Princip dieses einfachen und rasch ausführbaren Verfahrens besteht darin, dass man zu einer gemessenen Menge titriten Kalkwassers (oder unter Umständen Barytwassers) das kohlen-saure Wasser in einem Verhältnisse bringt, dass Kalk vorwaltet. Nach vollständiger Abscheidung des kohlen-sauren Kalkes bestimmt man in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit den Kalküberschuss durch Titriren mit Oxalsäure, berechnet denselben aufs Ganze, findet aus der Differenz den durch Kohlensäure gefällten Kalk und somit auch die ihm äquivalente Kohlensäure.

Enthält ein Wasser nur freie Kohlensäure, so hat man bei der Bestimmung bloss zu beachten, dass der sich bildende kohlen-saure Kalk anfangs, so lange er amorph ist, in Wasser sehr merklich löslich ist und demselben alkalische Reaction ertheilt. Man kann daher erst dann den un-gefällt gebliebenen Kalk titriren, wenn sich der entstandene kohlen-saure Kalk krystallinisch ausgeschieden hat, was — wenn man nicht auf 70° bis 80° erwärmt — erst nach 8- bis 10stündigem Stehen der Fall ist.

Enthält dagegen ein Wasser kohlen-saures Alkali oder ein anderes Alkalisalz, dessen Säure Kalk fällen würde, so muss zu deren Zersetzung zunächst eine neutral reagirende Chlorcalciumlösung zugefügt werden. Dieser Zusatz beseitigt auch die aus Anwesenheit von freiem Alkali im

einem Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase unter Ueberleiten von kohlen-säure-freier atmosphärischer Luft in einem Röhrenofen, wie er bei der Elementaranalyse organischer Körper angewandt wird.

*) Buchner's neues Repert. 10, 1.

Kalkwasser oder von kohlensaurer Magnesia im kohlensäurehaltigen Wasser hervorgehenden Uebelstände, welche darin bestehen, dass oxalsaures Alkali oder oxalsaure Magnesia mit kohlensaurem Kalk, welcher in der zu titirenden Flüssigkeit nie ganz fehlt, sich zu oxalsaurem Kalk und kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Magnesia umsetzen, welche letzteren natürlich wiederum Oxalsäure in Anspruch nehmen.

Bei Gegenwart von Magnesiasalzen in dem kohlensauren Wasser muss, um die Fällung der Magnesia zu verhüten, ausserdem etwas Salmiak zugesetzt werden, dann aber darf man das Krystallinischwerden des kohlensauren Kalks nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sich dabei Ammoniak verflüchtigt.

Man beginnt die Bestimmung damit, dass man die Relation zwischen dem Kalkwasser und der Oxalsäurelösung (welche Pettenkofer durch Auflösen von 2,8636 Grm. reiner, weder verwitterter noch feuchter krystallisirter Oxalsäure zu 1 Liter, also von der Stärke bereitet, dass 1 CC. 1 Milligr. Kohlensäure ausfällt) feststellt. Es geschieht, indem man von der Oxalsäurelösung zu 45 CC. Kalkwasser aus einer Quetschhahnbürette so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction eben verschwunden ist. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst. Das Ende erkennt man mittelst empfindlichen Curcumapapiers. Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäure auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. Durch den ersten Versuch erfährt man die Reaction fast, durch einen zweiten, bei dem man erst gegen Ende anfängt zu prüfen, ganz genau. — Soll nun ein kohlensaures Wasser, z. B. ein Brunnenwasser, geprüft werden, so bringt man 100 CC. in einen Glaskolben, versetzt mit 3 CC. einer neutralen, nahezu gesättigten Chlorcalcium- und mit 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung, fügt 45 CC. des titrirten Kalkwassers zu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt und lässt 12 Stunden lang stehen. Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 CC. Von der klar abgesetzten Flüssigkeit nimmt man mit einer Pipette zweimal je 50 CC. heraus und bestimmt in der ersten Portion den noch freien Kalk mittelst Oxalsäure annähernd, in der zweiten genau. Man multiplicirt die beim letzten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter mit 3 und zieht das Product von den Cubikcentimetern Oxalsäurelösung ab, welche 45 CC. Kalkwasser entsprechen. Die Differenz ist äquivalent dem durch Kohlensäure gefällten Kalk und jeder Cubikcentimeter entspricht 1 Milligramm Kohlensäure.

Die Methode ist bequem, gut und namentlich für verdünnte kohlensaure Wasser sehr zu empfehlen. Bei concentrirteren ersetzt man das Kalkwasser zweckmässig durch Barytwasser, vergl. Bestimm. der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen und Bestimmung derselben in Salzen.

a. *Von neutralen kohlen-sauren Alkalien und alkalischen Erden.*

Enthalten die Salze sicher 1 Aeq. Kohlensäure auf 1 Aeq. Basis, und ist kein weiteres alkalisch reagirendes Salz zugegen, so kann man die Menge der Basis alkalimetrisch bestimmen (§. 219. 220. 223) und für je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung bringen.

b. *Von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlen-saures Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlen-saure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien. Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel (bei Cadmium- und Bleioxyd in einem Porzellantiegel) zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelhöhre vor, durch welche trockne Kohlensäure geleitet wird. — Die Kohlensäure ergibt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen. Man glüht die Substanz in einer Kugelhöhre, durch welche man wohlgetrocknete Luft oder — sofern oxydable Substanzen vorhanden sind — Kohlensäure leitet und die man mittelst eines gut schliessenden getrockneten Korkes mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung setzt. — Während des Glühens erhält man das hintere Ende der Kugelhöhre mittelst einer kleinen Lampe so heiss, dass sich daselbst Wasser nicht verdichten kann, hütet sich aber wohl, den Kork zu verbrennen. — Der Gewichtsverlust der Röhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser an; somit ist die Differenz gleich der Kohlensäure. Statt des Kugelrohres kann man auch eine etwas weitere Glasröhre nehmen und die Substanz in einem Schiffchen, welches vorher und nachher gewogen wird, in die Röhre schieben.

a. *Von allen Basen ohne Ausnahme, wenn die Verbindungen wasserfrei sind.*

Man schmelzt Boraxglas in einem gewogenen Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten, wägt, bringt dann die wohlgetrocknete Substanz in den Tiegel und wägt wieder. Man erfährt so sowohl das Gewicht der kohlen-sauren Verbindung, als das des Boraxglases. Man Sorge, das jenes zu diesem etwa im Verhältniss 1 : 4 steht. Man erhitzt jetzt bei allmählich gesteigerter Hitze zuletzt zum Rothglühen und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wägt man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate sehr genau (Schaffgotsch).

Man beachte, dass man Boraxglas sehr wohl, ohne dass Verflücht-

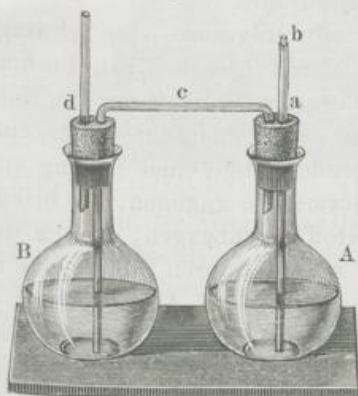
gung eintritt, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde bei Rothglühhitze im Schmelzen erhalten kann, dass man aber bei Weissglühhitze (beim Glühen über dem Gasgebläse) schon in wenigen Minuten merklichen Verlust erleidet*). Ein Zurückbleiben von einigen Kohlensäurebläschen in der schmelzenden Masse ist auf das Resultat ohne Einfluss.

d. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus dem Gewichtsverluste).*

aa. Wenn die Basen, an welche die Kohlensäure gebunden ist, mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.

Man bedient sich alsdann zweckmässig des in Fig. 69 abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Grösse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. *B* kann kleiner sein als *A*. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen oder durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Kautschuk- oder Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht

Fig. 69.



schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* hinüberfliesst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwicklung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliessen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, so

schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* hinüberfliesst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwicklung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliessen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, so

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 65.

dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kommt, den Verschluss auf *a*, und saugt an *d* so lange, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt*). Nach etwa 3 Stunden bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthaltenen Kohlensäure.

Nimmt man die Kölbchen *A* und *B* hinlänglich klein, so lässt sich der Apparat so herstellen, dass er sammt der Füllung nicht mehr als etwa 70 Gramm wiegt und somit auch auf feinen analytischen Wagen abgewogen werden kann. — Die mit diesem — von Will und mir zuerst angegebenen — Apparate zu erhaltenden Resultate sind, wenn die Menge der vorhandenen Kohlensäure nicht allzu gering ist, recht genau. Der Apparat ist — namentlich um ihn leichter zu machen — vielfach abgeändert worden, vergl. die Anmerkung auf Seite 366.

Sind neben den kohlen-sauren Salzen schwefligsaure oder Schwefel-Verbindungen anwesend, so beseitigt man deren nachtheiligen Einfluss (Entbindung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff mit der Kohlensäure) am besten dadurch, dass man zu dem kohlen-sauren Salz eine zur Zersetzung jener etwas mehr als genügende Menge einer Lösung von gelbem chrom-sauren Kali fügt, — sind Chlormetalle zugegen, so bringt man, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff vorzubeugen, eine zu deren Zersetzung genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds in das Entwicklungskölbchen, oder man verbindet das Ausgangsrohr *d* mit einem kleinen U-förmigen Rohre, welches Anfangs mit dem Apparat tarirt und später mit ihm gewogen wird. Dasselbe ist nach dem zweckmässigen Vorschlage Stolba's mit Bimssteinstückchen zu füllen, welche mit einer überschüssigen, concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben aller Luft gekocht, dann getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind. Das nicht mit *d* verbundene Ende des U-förmigen Röhrchens, welches, auch wenn es nur 8 Cm. Schenkelhöhe bei 1 Cm. innerem Durchmesser hat, seinen Zweck vollkommen erfüllt, wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, in dem ein kurzes Glasröhrchen steckt. An diesem saugt man dann mittelst eines Kautschukschlauches statt an *d*.

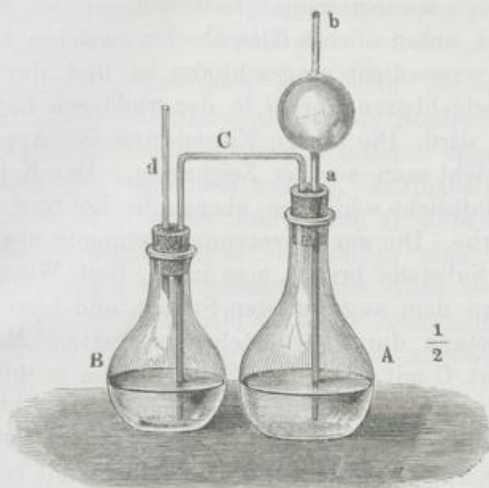
bb. Wenn die Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlen-sauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 70 darstellt.

*) Bei genauen Versuchen ist es zweckmässig, die Röhre *a* während des Durchsaugens bei *b* mit einem Chlorcalciumrohre zu verbinden.

Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *ab*, welche, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Fig. 70.



Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelhöhle *ab* enthält verdünnte Salpetersäure, und zwar mehr als das kohlensaure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch ein bei *b* aufgedrücktes, gut geknetetes Wachskügelchen oder ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem eingesteckten Glasstäbchen am Herausfließen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht anfangs nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachsstöpfchens oder Herausziehen des Glasstäbchens ein wenig Salpetersäure ausfließen und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zersetzt ist. Man erhitzt nunmehr den Inhalt von *A* zum beginnenden Sieden, öffnet den Verschluss bei *b*, saugt die Kohlensäure aus dem Apparate, wie in *aa.* angegeben, und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

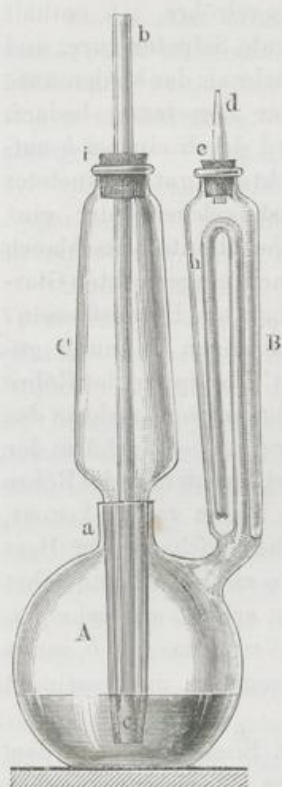
Fig. 71.



Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *C* mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden oder an einem eingeklemmten Faden hängenden, nach dem Tariren umzuwerfenden oder einzusenkenen Röhre in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann, — dass man den Verschluss der Röhre *a* durch einen bei *b* anzubringenden kleinen Quetschhahn bewerkstelligen kann u. s. w. Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate weniger oder nicht. Einen so von Fr. Mohr modificirten Apparat zeigt Fig. 71.

Von den verkäuflichen und künstlicheren, aber auch leichteren Apparaten erwähne ich noch den Geissler'schen*), Fig. 72. Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. — *C* ist bei *a* in *A* eingeschliffen, so dass er luftdicht schliesst und doch, zum Behufe der Füllung und Entleerung von *A*, leicht abgenommen werden kann. In *C* befindet sich ein

Fig. 72.



oben und unten offenes Glasrohr *bc*, welches bei *c* in *C* wasserdicht eingeschliffen ist und durch den verschiebbaren Kork *i* in der richtigen Lage erhalten wird. Die übrige Einrichtung des Apparates ersieht man aus der Zeichnung. Der Kork *e* muss luftdicht schliessen, ebenso die Röhre *d* in dem Korke. Die zur Zersetzung bestimmte abgewogene Substanz bringt man in *A*, fügt Wasser zu bis zu dem angedeuteten Stande, und bewegt die Substanz durch Schütteln zur Seite. Man füllt jetzt *C* mit verdünnter Salpetersäure mittelst einer Pipette fast voll, nachdem man zuvor *i* hinaufgedreht hat, ohne *b* zu heben, dreht den Kork wieder herab, setzt *C* in *A* ein, füllt *B* mit concentrirter Schwefelsäure stark zur Hälfte und verschliesst *b* oben mit einem kleinen Wackelkugeln oder einem Stückchen Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäbchen. Nach dem Wägen vollbringt man die Zersetzung, indem man *b* etwas lüftet und so Säure aus *C* in *A* fließen lässt. Die Kohlensäure entweicht durch *h* in die Schwefelsäure und verlässt, durch diese getrocknet, bei *d* den Apparat. Wenn die Zersetzung beendet ist, erhitzt man *A* vorsichtig, bis zum beginnenden Sieden seines Inhaltes, öffnet den Verschluss bei *b* und saugt bei *d* mittelst eines kleinen Schlauches die Kohlensäure aus. Nach dem Erkalten wägt man**).

Zieht man es vor, das kohlensaure Salz durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, so wählt man zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure mit wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd überzogene und durchdrun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 35.

***) Kohlensäureapparate, welche denselben Zweck auf etwas abgeänderte Weise erreichen lassen, sind von H. Rose, Fritzsche, Rogers (s. H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. II. 806 u. f.), Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 247), M. Schaffner (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 335), Werther (Modification des oben beschriebenen Geissler'schen Apparates, Journ. f. prakt. Chem. 61. 99), J. D. Smith (Chem. Gaz. 1855. 201), A. Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 67. 63), Th. Simmler (Journ. f. prakt. Chem. 71. 158), Al. Bauer (Briefl. Mittheilung), P. Hart (Chem. Gaz. 1859. 174), C. D. Braun (Dingler's polyt. Journ. 155. 301), E. J. Reynolds (Chem. News 1862. 143) und Anderen beschrieben worden.

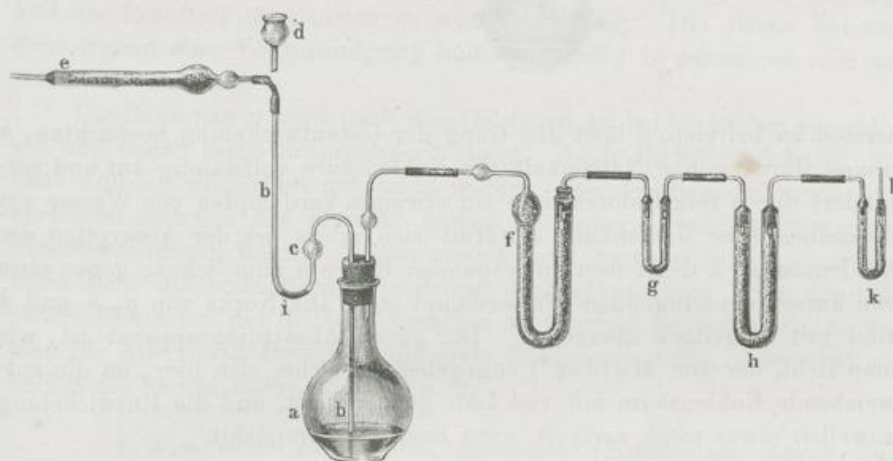
gene Bimssteinstückchen, welche nicht allein den Wasserdampf, sondern auch das Chlorwasserstoffgas zurückhalten (Stolba, Dingler's polyt. Journ. 164. 128). In Betreff ihrer Herstellung vergleiche aa. Man füllt damit zweckmässig die beiden Schenkel einer leichten U-förmigen Röhre, deren Grösse dem Zersetzungsapparate angepasst wird. Die Röhre kann dienen, so lange noch ein Drittel ihres Inhalts ungefärbt geblieben ist.

e. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates).*

Dieses Verfahren, früher seltener angewandt, ist von Kolbe*) neuerdings sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller in den letzten Jahren von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und bin überzeugt, dass diese Methode wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit bald vielfache Anwendung finden wird.

Die Einrichtung des von mir angewandten Apparates ist aus Fig. 73 ersichtlich.

Fig. 73.

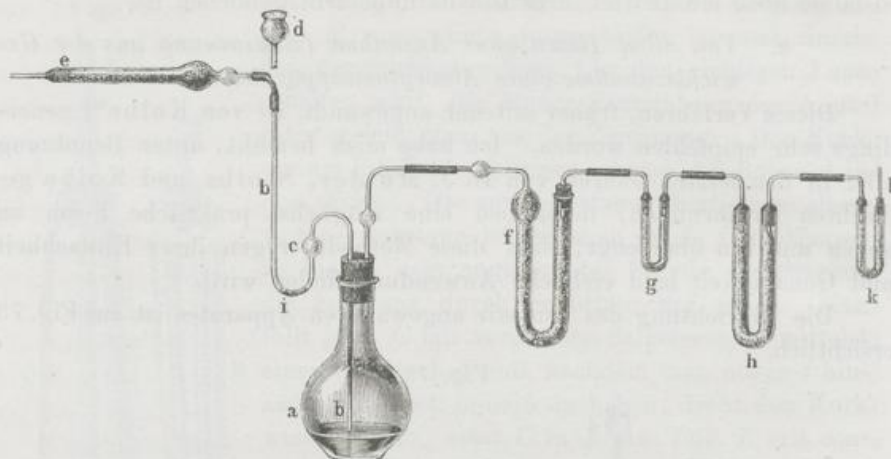


a ist der etwa 300 CC. fassende, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Entwicklungskolben, *bb* eine zweimal gebogene, bei *c* zu einer kleinen Kugel erweiterte Röhre, welche mittelst eines kleinen Kautschukschlauches bald mit dem Trichterchen *d*, bald mit der Natronkalk oder Kalihydrat enthaltenden Röhre *e* verbunden wird. Das U-förmige Rohr *f* ist in dem mit einer Kugel versehenen Schenkel mit Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums, in dem anderen Schenkel mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche mit wasserfreiem Kupfervitriol durchdrungen und überzogen sind (vgl. oben Seite 364). Das U-förmige Röhrechen *g* enthält Glasstückchen, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln kleine Asbestpfropfen, das Rohr *h* ist zu $\frac{7}{8}$ Theilen

*) Annal d. Chem. u. Pharm. 119, 130.

mit etwa 20 Grm. grobkörnigem Natronkalk und gegen das äussere Ende hin zu $\frac{1}{8}$ Theil mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt, — *k* (Fig. 74) enthält im äusseren Schenkel Natronkalk, im inneren Chlorcalcium. — *f* dient dazu, die entweichende Kohlensäure von Wasserdampf und Chlorwas-

Fig. 74.



serstoff zu befreien, *g* lässt den Gang der Gasentwicklung beobachten, *h* nimmt durch seinen Natronkalk die Kohlensäure vollständig auf und verhindert durch sein Chlorcalcium ein etwaiges Verdampfen von Wasser aus demselben (der Natronkalk erwärmt sich etwas bei der Absorption der Kohlensäure), *k* dient dem zu wägenden Rohre *h* zum Schutz gegen etwa von aussen eindringenden Wasserdampf etc. Die Korke von *g*, *h* und *k* sind mit Siegellack überzogen. Der ganze Absorptionsapparat ist, wie man sieht, der von Mulder*) angegebene, welcher sich hier, da die entweichende Kohlensäure mit viel Luft gemischt ist, und die Entwicklung zuweilen etwas rasch verläuft, ganz besonders empfiehlt.

Nachdem die Substanz abgewogen und in *a* gebracht, auch etwas Wasser zugefügt worden ist, wägt man *h* und *g* zusammen, verbindet die Theile des Apparates (*a* kommt auf ein auf einem Dreifuss liegendes Drahtnetz zu stehen, *e* wird durch einen Halter befestigt, die U-förmigen Röhren werden in geeigneter Art aufgehängt), vereinigt *b* mit *d* und bringt in *d* einige Tropfen Quecksilber, so dass durch dasselbe die Röhre bei *i* eben geschlossen ist. Man giesst jetzt in *d* gewöhnliche, mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure und veranlasst durch gelindes Saugen mittelst eines Kautschuckschlauches bei *l* das Einfließen einer kleinen Menge Säure in den Kolben *b*. Sofort beginnt die Kohlensäureentwicklung, deren Stärke sich an den rascher oder langsamer die Schwefelsäure in *g* durch-

*) Zeitschrift für analytische Chemie 1. 2.

dringenden Blasen erkennen lässt, und die nöthigenfalls durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Wenn die Entwicklung anfängt nachzulassen, veranlasst man auf gleiche Weise weiteres Einfließen von Säure. Sobald das kohlen-saure Salz vollständig zersetzt ist, füllt man *d* mehrmals mit heissem Wasser und bewirkt dessen Einfließen in *a*. Es geschieht dies, um die kleine Menge Salzsäure, welche sich in *c* befindet und welche möglichenfalls etwas Kohlensäure aufgenommen haben könnte, nach *a* zu spülen. Nunmehr nimmt man *d* weg, verbindet dafür die Röhre *e* mit *b*, erhitzt den Inhalt von *a* zum gelinden Sieden, setzt dies fort, bis die vordere Kugel an *f* heiss geworden, und saugt bei *l* das sechsfache Volumen von Luft, welches *a* fasst, durch den Apparat. Es geschieht dies am bequemsten und gleichförmigsten mit Hülfe eines Aspirators, den man sich aus jeder Flasche mittelst eines Hebers leicht darstellen kann. Unmittelbar darauf trennt man *a* von *f*, lässt *h* vollständig erkalten, trennt dann die U-förmigen Röhren und wägt *h* sammt *g*. Die Gewichtszunahme derselben ist der genaue Ausdruck der im kohlen-sauren Salze enthaltenen Kohlensäure. — Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig. Die Basen hat man ohne irgend eine Verunreinigung und vollständig in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung.

Das Röhrrchen *g* wird nach dem Gebrauch an beiden Enden verschlossen und behält seine Brauchbarkeit lange. Auch die Röhre *h* kann ohne neue Füllung wiederholt gebraucht werden. Bei der zweiten Verwendung verbindet man sie der Vorsicht halber mit einer besonders gewogenen gleichbeschaffenen Röhre. Selten nimmt diese an Gewicht zu, und man kann dann die erste Röhre ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite, gebraucht zunächst die zweite Röhre allein u. s. w.

f. Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung durch Austreiben, Absorption und maassanalytische Bestimmung der Kohlensäure).

Entwickelt man die Kohlensäure in dem in e. genannten Entbindungsapparate, welchen ich für den zweckmässigsten halte, oder in einem ähnlichen, so kann man die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure natürlich auch nach den Methoden ermitteln, welche wir oben als zur Bestimmung freier Kohlensäure dienlich kennen gelernt haben, d. h. man kann sie in einer kohlen-säurefreien Mischung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon auffangen, so verfahren, wie es §. 139. I. b. *a* angegeben ist, und die Analyse nach §. 139. b. *a*. bb. vollenden. Aber diese Methode ist weit umständlicher und zeitraubender als die zuvor (in §. 139. II. e) angegebene und liefert nur bei Vermeidung aller der Fehlerquellen, auf welche ich oben aufmerksam gemacht habe, brauchbare Resultate.

Dagegen ist es, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlensäure, zuweilen vortheilhaft, dieselbe von einem bestimmten Volumen titrirten Kalkwassers oder Barytwassers absorbiren zu lassen und die Analyse nach dem Pettenkofer'schen Principe (§. 139. I. b. γ .) zu beendigen. Da diese Methode bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft Anwendung findet, so verweise ich hier auf diesen Abschnitt.

g. *Bestimmung der Kohlensäure durch volumetrische Messung*
(nach C. Scheibler).

Dieses Verfahren ist bei allen Salzen anwendbar, welche durch Salzsäure ohne Erwärmen zersetzt werden. Es zeichnet sich durch rasche und bequeme Ausführung und sehr befriedigende Resultate aus, erfordert aber einen eigens construirten Apparat. — Es findet namentlich zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle vielfache Anwendung und soll daher bei Besprechung ihrer Analyse im speciellen Theile angegeben werden.

§. 140.

2. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die directe Bestimmung der Kieselsäure geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche Modification überführt und diese, nach Entfernung aller fremden Stoffe, glüht und wägt.

Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass die gewogene Kieselsäure stets auf ihre Reinheit geprüft werden muss, wenn man sich gegen Irrthümer sicher stellen will. Die Methoden, nach welchen die Prüfung am besten vorgenommen wird, sollen an den betreffenden Stellen dieses Paragraphen mitgetheilt werden.

Hätte man freie Kieselsäure als Hydrat in einer von anderweitigen fixen Körpern freien wässerigen oder sauren Lösung, so würde man diese nur in einer Platinschale zu verdampfen und den Rückstand nach dem Glühen zu wägen haben.

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In allen Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen zerlegt werden.*

Hierhin gehören sowohl die in Wasser löslichen Silicate, als auch viele in Wasser unlösliche, z. B. fast alle Zeolithe.

Man übergiesst die höchst fein gepulverte Verbindung, nachdem man sie bei 100° C. (nicht bei höherer Temperatur) getrocknet hat, in einer Schale von Platin oder echtem Porzellan (bei Silicaten, bei deren Auflö-

sung sich Chlor entwickeln könnte, ist Platin zu vermeiden) mit wenig Wasser und rührt das Pulver damit zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure zu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit dem rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die hierher gehörigen Silicate verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen die meisten zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren, bis alle Klümpchen zertheilt und auch innen völlig trocken geworden sind, und bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Das Trocknen geschieht am sichersten bloss im Wasserbade. Es ist zuweilen zweckmässig, die trockne Masse mit Wasser zu befeuchten und wiederum abzudampfen. Will man — um das Trockenwerden zu beschleunigen — etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man einfach herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisen- schale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen direct über der Lampe ist nicht anzurathen, weil an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen zu Verbindungen sich vereinigt, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse gleichförmig mit Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt eine halbe Stunde stehen, erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, rührt um, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit heissem Wasser an, decantirt nochmals, wiederholt dies ein drittes Mal und bringt nun auch den Niederschlag aufs Filter, wäscht denselben mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet ihn gut und glüht, zuletzt möglichst stark, nach §. 52 oder 53. — Eigenschaften des Rückstandes §. 93. 9. — Die Resultate sind genau. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach den oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein nicht unbeträchtlicher Theil der Kieselsäure in die Auflösung übergeht, während bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens nur Spuren aufgelöst werden, welche jedoch

bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern von den aus der Lösung gefällten Basen zu scheiden sind. Es geschieht dies leicht, indem man sie nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure oder Schwefelsäure durch längeres Digeriren in der Hitze löst, wobei die Kieselsäurespuren zurückbleiben. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der bei raschem Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockeren Kieselerde wegführt.

Die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit (welche namentlich dann ganz unerlässlich ist, wenn sich die Kieselsäure nicht gallertartig, sondern pulverig ausgeschieden hat) geschieht zweckmässig so, dass man in einer Silber- oder Platinschale, wohl auch in einer echten Porzellschale, eine mässig concentrirte Lösung von reinem kohlen sauren Natron zum Kochen erhitzt und eine Probe der Kieselsäure einträgt. War sie rein, so löst sie sich ganz klar. Bleibt ein Rückstand, so wägt man den Rest der Kieselsäure und behandelt sie zur Bestimmung der Beimischungen nach b. Man vergesse nicht, den Theil aufs Ganze zu berechnen.

Hat man reine Fluorwasserstoffsäure vorrätzig, so lässt sich die Kieselsäure sehr leicht auch in der Art auf ihre Reinheit prüfen, dass man sie in einer Platinschale damit und mit etwas Schwefelsäure übergiesst; beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig (als Fluorkiesel). Bleibt ein Rückstand, so befeuchtet man denselben nochmals mit Flusssäure, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdunstet und glüht; es bleiben alsdann in der Schale die schwefelsauren Salze der der Kieselsäure beigemischt gewesenen Basen, sowie etwa vorhandene Titansäure (Berzelius).

b. *In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen nicht zerlegt werden.*

a. *Aufschliessung mit kohlen sauren Alkalien.* Man mengt die aufzuschliessende, höchst fein zerriebene und gebeutelte (§. 25) Substanz mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge wasserfreien und reinen kohlen sauren Natrons oder kohlen sauren Natronkalis mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlen sauren Natrons ab und gibt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Grösse entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, über dem Gasgebläse, oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer erhitzt.

Man gibt hierbei anfangs längere Zeit eine nur mässige Hitze, so dass die Masse bloss zusammensintert. Es entweicht alsdann die Kohlen säure aus der porösen Masse leicht und ohne ein Spritzen zu verursachen.

Später gibt man eine stärkere und zuletzt eine recht starke Hitze, und beendet das Schmelzen erst, wenn die schmelzende Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr zeigt.

Der Platintiegel, in welchem man die Aufschliessung vornimmt, darf nicht zu klein sein; gut ist es, wenn die Mischung ihn nur halb füllt. Je grösser er ist, um so weniger leicht erleidet man Verlust. Damit man während des Schmelzens den Gang gehörig beobachten kann, muss der Deckel leicht abgenommen werden können, weshalb die concaven nur aufliegenden Deckel den übergreifenden weit vorzuziehen sind. Beabsichtigt man über der Weingeist- oder einfachen Gaslampe aufzuschliessen, so ist das kohlen saure Natronkali dem kohlen sauren Natron vorzuziehen, weil jenes weit leichter schmilzt. Der Platintiegel muss beim Glühen über der Lampe jedenfalls in ein Dreieck von Platin (Fig. 57 auf Seite 91) gehängt werden. Man beachte, dass die Oeffnung des Dreiecks so beschaffen sei, dass der Tiegel bis stark zum Drittel darin steht, aber auch dann nicht hindurchfallen kann, wenn der Draht zum heftigen Glühen kommt. — Bei Anwendung einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder einer einfachen Gaslampe ist es zu empfehlen, gegen Ende, wenn die Hitze möglichst gesteigert werden soll, einen Schornstein so über den Tiegel zu stülpen, dass sein unterer Rand auf den Enden des das Platindreieck haltenden Eisendreiecks ruht. Die Höhe dieses Schornsteins betrage 12 bis 14 Cm., seine obere Oeffnung kann etwa 4 Cm. Durchmesser haben. Noch bessere Dienste leisten die kleinen Thonessen, welche O. L. Erdmann empfohlen hat (Fig. 16 auf S. 24 der qualit. Anal. elfte Aufl.). — Den noch glühenden Tiegel stellt man mittelst einer Tiegelzange auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte. Auf einer solchen kühlt er sich rasch ab, und es gelingt alsdann in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen.

Man bringt denselben (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser und setzt alsdann nach und nach Salzsäure, oder unter besonderen Umständen Salpetersäure, zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grossen Uhrglase oder auch einem aussen ganz reinen Porzellanschälchen, bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt ins Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeitlang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, im anderen Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Chlornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar, oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzuführendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug gepulvert war. Man kann in dem Falle das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali schmelzen; einfacher ist es aber in der Regel, die ganze Aufschliessung mit feiner gepulvertem Mineralpulver noch einmal zu machen.

Die erhaltene salzsaure oder salpetersaure Lösung giesst man sammt dem gewöhnlich darin schwimmenden Kieselsäureniederschlag in eine Porzellau- besser Platinschale und behandelt sie nach §. 140. II. a. — Um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, spült man das Becherglas nur einmal oder auch gar nicht nach, trocknet den darin bleibenden Rest im Glase aus und behandelt den so erhaltenen kleinen Rückstand eben so wie den grossen in der Abdampfschale erhaltenen. — Diese Methode durch Säuren unzersetzbare Silicate aufzuschliessen ist die gewöhnlichste, sie kann jedoch, wie leicht zu ersehen, nicht dazu dienen, Alkalien in Silicaten zu bestimmen.

β. Aufschliessung mit Fluorwasserstoffsäure.

- aa. *Mit wässriger Säure.* Man übergiesst das fein gepulverte Silicat mit einer ziemlich concentrirten, etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, indem man die Säure nur allmählich zusetzt und mit einem dicken Platindraht umrührt. Die dünnbreiige Masse digerirt man auf einem gelinde erhitzten Wasserbade einige Zeit und setzt dann tropfenweise reines, mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Schwefelsäurehydrat zu. Die Menge desselben sei mehr als hinlänglich, um alle Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man verdampft jetzt im Wasserbade zur Trockne, wobei sich fortwährend Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas verflüchtigt; zuletzt erhitzt man stärker, etwas hoch über der Lampe, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure fast vollständig entwichen ist. — Die erkaltete Masse befeuchtet man stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, fügt Wasser zu und erwärmt gelinde. Ist die Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen. Bleibt ein Rückstand, so erhitzt man einige Zeit im Wasserbade, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab, trocknet den Rückstand und behandelt ihn aufs Neue mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und zuletzt mit Salzsäure, wodurch vollständige Lösung erfolgt, sofern die Substanz fein genug gepulvert und frei von Baryt, Strontian (und Blei) war. — In der Lösung (beziehungsweise den vereinigten Lösungen), welche die Basen als schwefelsaure Salze und ausserdem freie Salzsäure enthält, bestimmt man die Basen nach

den Verfahrungsweisen, welche im fünften Abschnitte angegeben sind.

Diese Methode, welche zur Zersetzung der Silicate jedenfalls eine der vorzüglichsten ist, rührt von Berzelius her. Sie ist bisher weniger zugänglich gewesen, da man die Fluorwasserstoffsäure nur mit Hilfe eines kleinen Destillationsapparates von Platin, wenigstens mit Platinhelm, zu bereiten und nur in Platingefässen aufzubewahren wusste. — Diese Schwierigkeit kann jetzt als überwunden betrachtet werden, vergl. §. 58. 2.

Die Fluorwasserstoffsäure kann auch in Verbindung mit Salzsäure angewandt werden; so löst sich 1 Grm. fein geschlämmter Feldspath mit 40 CC. Wasser, 7 CC. Salzsäure von 25 Proc. und $3\frac{1}{2}$ CC. Flusssäure versetzt und nahe bis zum Kochpunkte erhitzt, in drei Minuten vollständig. Man fügt alsdann 4 CC. Schwefelsäure zu, filtrirt den sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt ab und verdampft das Filtrat, bis keine Flusssäure mehr entweicht (Al. Mitscherlich*).

Bei der Ausführung der beschriebenen Methode muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört; auch darf die Behandlung des Silicates mit der Säure und das Abdampfen nur im Freien geschehen, indem sonst die Fenster wie überhaupt alle Glasgeräthe stark angegriffen werden.

Da bei der genannten Methode die Kieselsäure sich nur aus dem Verluste ergibt, so verbindet man gern diese Methode mit der in α . angeführten.

- bb. *Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.* Statt der in Wasser gelösten Fluorwasserstoffsäure lässt sich auch die gasförmige zur Zersetzung der Silicate benutzen. Diese vielfach angewandte Methode rührt von Brunner**) her. — Man bringt 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates in möglichst dünner Schicht in ein ganz flaches Platinschälchen, befeuchtet das Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und stellt das Schälchen auf einen Dreifuss oder dergl. von Blei in eine Bleibüchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe haben kann, und in der man unmittelbar zuvor eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. (Man hüte sich vor den entweichenden Dämpfen. Das Vermischen des Flussspathpulvers mit der Schwefelsäure ist mit einem etwas langen Glas- oder besser Bleistabe auszuführen.) Sobald man das Schälchen mittelst einer Pincette oder Tiegelzange eingesetzt hat, bedeckt man die Büchse mit dem dazu gehörenden gut schliessenden Bleideckel, verstreicht die Fu-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108.

**) Pogg. Annal. 44. 134.

gen mit Gypsbrei und stellt das Ganze 6 bis 8 Tage an einen warmen Ort. — Will man den Process beschleunigen, so verstreicht man die Fugen nicht luftdicht und erhitzt den Apparat mittelst einer kleinen Gas- oder Weingeistlampe im Freien, es gelingt auf letztere Art in einigen Stunden, 1 bis 2 Gramm des Silicatpulvers zu zersetzen, vorausgesetzt, dass es in ganz dünner Schicht liegt oder von Zeit zu Zeit umgerührt wird, was mit Vorsicht geschehen muss.

Ist die Aufschliessung gut gelungen, so besteht der Rückstand in der Platinschale aus Kieselfluormetallen und schwefelsauren Salzen. Man stellt jetzt die flache Schale in eine grössere Platinschale, fügt tropfenweise reine Schwefelsäure zu, und zwar etwas mehr als zur Ueberführung der Basen in schwefelsaure Salze erforderlich ist, verdunstet im Luftbade, verdampft zuletzt das überschüssige Schwefelsäurehydrat direct über der Lampe fast aber nicht völlig und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, wie es in aa. vorgeschrieben ist. Nur wenn vollständige Lösung erfolgt, darf die Zersetzung als gelungen betrachtet werden.

γ. Aufschliessung mit Barythydrat oder mit kohlen saurem Baryt.

Um Silicate mit kohlen saurem Baryt aufzuschliessen, bedarf es einer sehr hohen, nur mit einem Sefström'schen Ofen, einem guten Gasgebläse, einer Deville'schen Terpentinöllampe etc. zu erreichenden Temperatur; denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, schmilzt der kohlen saure Baryt nicht, und nur im schmelzenden Zustande bewirkt er vollständige Aufschliessung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollständig zersetzt werden. Auf 1 Theil des Minerals nimmt man 4 bis 6 Thle. kohlen sauren Baryt. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, der — wenn man sich des Sefström'schen Ofens bedient — in einen anderen, mit Magnesia gefüllten von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man mindestens eine Viertelstunde im Feuer.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine bequemere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmässig mit einer Lage von kohlen saurem Baryt. Das Aufschliessen kann über der gewöhnlichen Gas- oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ausgeführt werden. Am besten geschieht es in Silbertiegeln, Platintiegel werden ein wenig angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss, oder sie sintert wenigstens völlig zusammen.

aufge
Tieg
Wass
ange
mal z
löslic
eine
Auflö
stimm
thode
Weis
beträ
wurd
verdr
durch
den i

Verh
sen a
ihm s
ryts l
Säure
lensa
ausge
Silica
ryum

erwä
pulve
empfi
geling
6 Th
ten t
gehen
die w
Stund
Rück
wiede

*
**

Gleichgültig ob man mit kohlen saurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aussenseite des Tiegels, übergiesst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Theilen Wasser, setzt Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt wie in b. α . angegeben worden ist. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgibt, die weitere Auflösung hemmt. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung bestimmt man die Basen nach den im Abschnitt V. zu besprechenden Methoden. — Die gewonnene Kieselsäure ist nach der in a. angegebenen Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, ehe man die Zersetzung als gelungen betrachten darf. — Diese Methoden, welche früher häufig angewendet wurden, um die Alkalien in Silicaten zu bestimmen, sind dadurch mehr verdrängt worden, dass die Aufschliessung mittelst Fluorwasserstoffes durch die in β . bb. beschriebene Methode Jedermann zugänglich geworden ist.

In neuerer Zeit hat Deville darauf aufmerksam gemacht, dass das Verhältniss des kohlen sauren Baryts, welches gewöhnlich zum Aufschliessen angewendet wird (4 bis 6 Theile), viel grösser als nöthig sei. Nach ihm schmilzt 1 Theil Orthoklas schon mit 0,8 Theilen kohlen sauren Baryts bei mässiger Glühhitze zu einer glasigen, durchsichtigen und durch Säuren zersetzbaren Masse. Bei Anwendung grösserer Mengen von kohlen saurem Baryt verflüchtigt sich, durch entstandenen kaustischen Baryt ausgetrieben, Kali in merklicher Menge. — Smith *) empfiehlt 1 Theil Silicat mit 3 bis 4 Theilen kohlen saurem Baryt und 2 Theilen Chlorbaryum zu schmelzen.

δ. Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

Um auch diese in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden nicht unerwähnt zu lassen, bemerke ich, dass Deville (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 0,3 bis 0,8 Theilen kohlen saurem Kalk zusammenzuschmelzen empfiehlt (was jedoch nach meinen Erfahrungen bei vielen Silicaten nicht gelingt), sowie dass L. Smith (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 5 bis 6 Theilen kohlen saurem Kalk und 0,5 bis 0,75 Salmiak 30 bis 50 Minuten bei Hellrothglühhitze zusammenzuschmelzen rath. Nach letzterem gehen — wenn keine Borsäure vorhanden — die Alkalien vollständig in die wässrige Lösung über, wenn man die geschmolzene Masse 2 bis 3 Stunden mit Wasser, unter Erneuerung des verdampfenden, kocht, den Rückstand nochmals mit seinem halben Gewicht Salmiak schmelzt und wieder auskocht. — Bestätigt von J. Tipp **).

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246.

**) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. IV, 68.

ε. Aufschliessung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geschlossenen Röhren (bei höherem Drucke), nach Al. Mitscherlich*).

Viele Silicate (auch Aluminate), welche bei Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht oder kaum angegriffen werden, erfahren vollständige Zerlegung, wenn man sie mit Salzsäure von 25 Proc. HCl oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Stunden lang auf 200 bis 210° C. erhitzt. Man bringt zu dem Behufe etwa 1 Grm. der höchst fein geschlämmten oder gebeutelten Substanz in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der andern bereits etwas ausgezogenes starkes Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, giesst die Säure ein, schmelzt das Rohr sorgfältig zu und erhitzt es, eingeschoben in das Schmiedeeisenrohr eines Metallbades**), in angegebener Weise. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig, spült deren Inhalt in eine Platin- oder Porzellanschale und verfährt nach §. 140. II. a. — Diese Methode hat allen anderen gegenüber den Vorzug, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und somit genau bestimmt werden kann.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 141.

1. Chlorwasserstoffsäure.

1. Bestimmung.

Die Chlorwasserstoffsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege mit grosser Genauigkeit bestimmt werden***).

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man versetzt die Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung, welcher man etwas Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Erwär-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108 u. 83. 455.

**) Ein solches ist abgebildet und beschrieben im Journ. für prakt. Chem. 83, 489, auch in der Zeitschrift für Analytische Chemie 1. 55.

***) Ueber die acidimetrische Bestimmung freier Salzsäure vergleiche §. 215.

men und Schütteln vereinigten Niederschlag durch Decantation aus, trocknet und glüht das Chlorsilber. Die Einzelheiten des Verfahrens siehe §. 115. 1. a. α . — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erhitzen, ehe man überschüssige Silberlösung zugesetzt hat. — Sobald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln sogleich vollständig ab, und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure. — Bei kleineren Mengen von Chlorsilber sammelt man häufig den Niederschlag auf einem Filter, siehe §. 115. 1. a. β . — Auch lassen sich beide Methoden in der Art vereinigen, dass man zwar die Hauptmenge des Niederschlages durch Decantiren auswäscht, im Porzellantiegel trocknet und glüht, die abgegossene Flüssigkeit aber durch ein Filter giesst, um so sicher zu sein, kein Theilchen des Chlorsilbers zu verlieren. — Das Filter verbrennt man, nach dem Trocknen, auf dem umgekehrten Deckel des Porzellantiegels, behandelt die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft, glüht gelinde, legt den Deckel auf den Tiegel, in welchem das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen gebracht wurde, erhitzt nochmals gelinde, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt.

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

a. Durch Silberlösung. Wie man mit Hilfe titrirter Chlornatriumlösung den Gehalt einer Flüssigkeit an Silber ermitteln kann, indem man von derselben so lange zusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt (§. 115. 5.), so kann man auch umgekehrt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt Chlorwasserstoffsäure, beziehungsweise an Metalle gebundenes Chlor, bestimmen. Pelouze hat diese Methode zur Feststellung mehrerer Aequivalentzahlen benutzt. — Levol*) schlug zuerst eine Modification des Verfahrens vor, welche den Punkt der Ausfällung leichter erkennen lässt. Er setzte nämlich zu der neutralen Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ Vol. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz weiterer Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Fr. Mohr ersetzte später das phosphorsaure Natron mit bestem Erfolge durch chromsaures Kali.

Um diese bequeme und dabei genaue Methode ausführen zu können, bedarf man einer von Säureüberschuss völlig freien Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von bekanntem Wirkungswerthe; am bequemsten ist eine solche, von der 1 Liter $\frac{1}{10}$ Aeq. Chlorwasserstoff, Chlornatrium etc. entspricht.

Ich rathe die Lösung in folgender Weise anzufertigen, in Betreff ihres Wirkungswerthes zu stellen und anzuwenden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 384.

Man löse 18,75 bis 18,80 Grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 1100 CC. reinem destillirten Wasser, filtrire die Lösung, wenn nöthig, und mische sie durch Schütteln gleichmässig.

Man wäge vier Mal hinter einander Portionen von 0,10 bis 0,18 Grm. reinen Kochsalzes genau ab. Dasselbe wird mässig geglüht, nicht geschmolzen, noch warm zerrieben und in ein trocknes, wohl zu verschliessendes Röhrchen gebracht. Das Abwägen geschieht in der Art, dass man zuerst das gefüllte Röhrchen wägt, eine passend scheinende Menge in ein trocknes Becherglas schüttet, wieder wägt, eine zweite Portion in ein anderes Becherglas bringt, wieder wägt etc. — Jede Portion löse man in etwa 20 bis 30 CC. Wasser und füge etwa 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsauren Kali zu.

Man fülle jetzt eine Quetschhahnbürette (am besten eine solche mit Erdmann'schem Schwimmer) mit der nach Angabe bereiteten, annähernd richtigen, aber noch etwas zu concentrirten Silberlösung bis zum Nullpunkt und lasse sie langsam und unter gutem Umrühren in die in einem der Bechergläser enthaltene rein hellgelbe Lösung tröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt da, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber, da sich das dort entstandene chromsaure Silberoxyd mit dem Chlormetall sogleich wieder umsetzt, beim Umrühren verschwindet. Endlich aber ist die schwache Röthung bleibend. Jetzt ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd entstanden. Man liest den Stand in der Bürette ab und berechnet, wieviel Silberlösung man zu einem $\frac{1}{10}$ Aeq., d. i. zu 5,846 Chlornatrium, gebraucht haben würde. Hätte man z. B. zu 0,110 Chlornatrium gebraucht 18,7 CC. Silberlösung, so würde also die Rechnung

$$0,110 : 18,7 = 5,846 : x$$

als x ergeben 993,8 CC.

Man stellt jetzt, ohne die Flüssigkeit von der ersten Probe wegzu-giessen, in gleicher Art einen zweiten und dann einen dritten Versuch an und hat natürlich dabei stets zu berücksichtigen, dass man dieselbe röthliche Nüance als Ende der Reaction gelten lässt. Die Resultate berechnet man in gleicher Weise. Wir nehmen den Fall, die beiden anderen Versuche hätten für 5,846 NaCl ergeben 995,0 und 993,0, so nimmt man von den drei Zahlen das Mittel, also 993,9, und weiss jetzt, dass man diese Zahl der CC. Silberlösung nur mit 6,1 CC. Wasser zu 1000 CC. zu ergänzen braucht, um die Lösung so zu stellen, dass 1000 CC. $\frac{1}{10}$ Aeq. Kochsalz entsprechen. Braucht man aber zu 993,9 CC. Silberlösung 6,1 CC. Wasser, so muss man, um den gleichen Verdünnungsgrad zu erzielen, zu 1000 CC. von jener 6,14 CC. Wasser setzen. — Man fülle daher mit der Silberlösung einen trocknen oder mit einem kleinen Theilchen der Silberlösung ausgespülten Literkolben genau bis zu der auf Einguss berechneten Marke, füge 6,14 CC. Wasser hinzu und mische nach Aufsetzung eines Kautschukstopfens.

Die Lösung muss jetzt der Natur der Sache nach richtig sein; es ge-

währ
über
der
noch
Silber
Koch

Uebe
man
ser L
beach
freie
sein
derli
Natr
Trop
Büre
Die
wass
1000
NaCl

ist d
welch
ist, l
ding
von

sie u
keite
nach
so si
nicht
forde
so st
zu d
in de
für s
so is
schie
nur
Meng
Ung
treff
ist, s

währt aber Beruhigung, sich hiervon durch einen besonderen Versuch zu überzeugen. Man spüle zu dem Ende die entleerte Bürette zunächst mit der richtigen Silberlösung aus, fülle sie damit und lasse letztere auf die noch abgewogene vierte Kochsalzmengung wirken. Die verbrauchten CC. Silberlösung müssen jetzt, multiplicirt mit 0,005846, das abgewogene Kochsalz genau angeben.

Ist man so im Besitze richtig gestellter Silberlösung und geübt, den Uebergangspunkt aus gelb in die rothe Nüance genau zu treffen, so ist man in der Lage, Chlorwasserstoffsäure oder Chlor in Form von in Wasser löslichen Chlormetallen genau zu bestimmen. Man hat dabei nur zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht im geringsten sauer sein darf, denn freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd, sondern dass sie neutral sein muss. Man macht daher die Lösung der abgewogenen Probe erforderlichen Falles durch Zusatz von Salpetersäure oder von kohlen saurem Natron neutral (eher ins Alkalische als ins Saure spielend), fügt etwa 3 Tropfen der Lösung von neutralem chromsauren Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die röthliche Färbung eben eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter lässt die gesuchte Chlorwasserstoffsäure oder das gesuchte Chlor des Chlormetalles finden, denn 1000 CC. der Silberlösung entsprechen 3,646 HCl, — 3,546 Chlor, — 5,846 NaCl etc., d. i. immer den Zehnteläquivalenten der gesuchten Körper.

Fürchtet man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt zu haben, d. h. ist die Rothfärbung zu stark, so kann man von einer Kochsalzlösung, welche 5,846 im Liter enthält, welche also der Silberlösung gleichwerthig ist, 1 CC. zusetzen und dann mit dem Zufügen der Silberlösung neuerdings und recht vorsichtig bis zum Ende vorgehen. Man hat alsdann von der verbrauchten Silberlösung natürlich 1 CC. abzuziehen.

Die Resultate sind in hohem Grade befriedigend. Man beachte, dass sie um so genauer werden müssen, je mehr man darauf achtet, die Flüssigkeiten bei Titrestellung und Versuch einander ziemlich gleich zu machen nach Volumen und Gehalt; denn sind ihre Mengen wesentlich verschieden, so sind natürlich die kleinen Quantitäten von salpetersaurem Silberoxyd nicht ganz gleich, welche zur Hervorbringung der röthlichen Nüance erfordert werden, und sind die Gehalte an Chlormetallen sehr abweichend, so steht die kleine Menge Silberlösung, welche die Färbung hervorruft, zu der grossen, welche das Chlormetall ausfällt, im einen Falle nicht ganz in demselben Verhältnisse wie im anderen. Da aber jene Menge an und für sich höchst gering ist und nur zwischen 0,05 und 0,10 CC. schwankt, so ist die hierdurch bedingte Ungenauigkeit selbst bei wesentlich verschiedenem Chlorgehalt der Flüssigkeiten bei Titrestellung und Gebrauch nur sehr unbedeutend. — Blicke sich die zur Färbung erforderliche Menge Silberlösung ganz gleich, so würde man, um die besprochene kleine Ungenauigkeit ganz zu vermeiden, bei Titrestellung wie Versuch die betreffende Menge einfach abzuziehen haben; da dies aber nicht der Fall ist, sondern viel Chlorsilber etwas mehr chromsaures Silberoxyd zur sicht-

baren Färbung erfordert, als wenig Chlorsilber, so wird durch diese Art des Operirens die Genauigkeit des Resultates nicht gesteigert.

β. *Durch Silberlösung und Jodstärke*, nach Pisani*). Man setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalle Silberlösung von bekanntem Gehalte, bis letztere ein wenig vorwaltet, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit Jodstärkelösung (siehe S. 256), findet aus der Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und berechnet hieraus die des Chlors. Resultate gut.

δ. *Durch Quecksilberoxydlösung*, nach Liebig**) (hauptsächlich zur Bestimmung des Chlors der im Harn enthaltenen Chlormetalle empfohlen).

aa. Princip: Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Quecksilberchloridlösung. — Mischt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Chloralkalimetall, so bildet sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Alkali. — Versetzt man daher eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und tröpfelt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an den Berührungspunkten eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich verschwindet, so lange das salpetersaure Quecksilberoxyd sich noch mit dem Chlornatrium in obiger Weise umsetzt; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man daher Maass und Gehalt der Quecksilberlösung, welche bis zur Erreichung dieses Punktes zugesetzt werden muss, so kennt man auch den Chlorgehalt der Lösung; denn 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 1 Aeq. Chlor.

bb. *Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung.* Da dieselbe ganz frei sein muss von anderen Metallen, so löst man zweckmässig aus krystallisirtem Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd in Salpetersäure. Man nehme 10,8 Grm. des getrockneten Oxyds, verdampfe die Lösung zur Syrupconsistenz und verdünne sie sodann mit Wasser auf 550 CC. — Auch aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul lässt sich die Lösung bereiten. Man löst es in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, fügt starke Salpetersäure hinzu, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdampft zur Syrupconsistenz und verdünnt mit soviel Wasser, dass man eine Lösung von einer einigermaßen richtigen Concentration erhält.

*) Annal. d. mines. X. 83. — Jahresber. von Liebig und Kopp für 1856. 751.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85. 297.

cc. Diese Lösung titrirt man jetzt mit Hülfe einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche Liebig in der Art bereitet, dass er 20 CC. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von reinem Steinsalz oder chemisch reinem Chlornatrium mit 298,4 CC. Wasser mischt. Jeder CC. der so erhaltenen Lösung enthält 20 Milligr. Kochsalz.

Von dieser Kochsalzlösung misst man 10 CC. ab, bringt dieselben in ein kleines Becherglas und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthält.

Man tröpfelt nun unter Umschütteln von der zu titrirenden Quecksilberlösung aus der Ausguss- oder Quetschhahnbürette so lange zu, bis eben ein deutlicher, auch beim Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht*).

dd. Hat man so festgestellt, wie viel CC. der Quecksilberlösung 10 CC. Kochsalzlösung = 0,2 Grm. Chlornatrium entsprechen, so ist sie zur Anwendung direct geeignet, wenn man eine kleine Rechnung nicht scheut. Will man diese umgehen, so verdünnt man die Quecksilberlösung in der Art, dass jeder Cubikcentimeter einer ganzen Zahl von Milligrammen Kochsalz oder Chlor entspricht. Liebig verdünnt sie so, dass 1 CC. 0,010 Chlornatrium entspricht.

ee. Soll die genannte Probeflüssigkeit zur Prüfung von Lösungen angewendet werden, welche viel fremde Salze oder Harnstoff im Ueberschuss enthalten, so versetzt man die abgemessenen 10 CC. Chlornatriumlösung nicht nur mit 3 CC. Harnstofflösung, sondern auch mit 5 CC. kalt gesättigter Glaubersalzlösung**), ehe man die Quecksilberlösung zutröpfelt. Resultate genau.

Hat man Kochsalzlösung vorrätzig, welche $\frac{1}{10}$ Aeq. = 5,846 Grm. im Liter enthält, so kann man natürlicher Weise den Gehalt der Quecksilberlösung auch auf diese Weise feststellen.

Von den angeführten maassanalytischen Bestimmungsweisen des Chlors verdient die erste in allen gewöhnlichen Fällen den Vorzug, bei Harnanalysen ist sie jedoch nicht anwendbar, weil mit dem Chlorsilber

*) Ein blosses Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her und wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dass sich die Trübung bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung nicht vermehrt.

**) Der Grund dieses Zusatzes ist der, dass der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoff in reinem Wasser leichter löslich ist, als in salzhaltigem, und dass man daher das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten beim Titriren und bei der Anwendung möglichst gleich machen muss, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Verbindungen des Silberoxyds mit Farbstoffen etc. niedergeschlagen werden (C. Neubauer). Die unter b. β . mitgetheilte Methode von Pisani ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Chlormengen vorgeschlagen und geeignet, aber dann nicht anwendbar, wenn — wie bei Salpeteruntersuchungen — grosse Mengen salpetersaurer Alkalien zugegen sind (S. 252).

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. In löslichen Chlormetallen.

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrat trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

Dieses Verfahren erleidet beim Zinnchlorid und Quecksilberchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons und beim grünen Chromchlorid Ausnahmen.

α . Aus Zinnchloridlösung würde salpetersaures Silberoxyd neben Chlorsilber Zinnoxid-Silberoxyd niederschlagen. Man versetzt daher eine solche zur Ausfällung des Zinns mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon, lässt absitzen, decantirt, filtrirt (vergl. §. 126. I. b.) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. Löwenthal, von welchem diese Methode herrührt, hat ihre Genauigkeit bewiesen*).

β . Aus Quecksilberchloridlösung schlägt sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Man fällt daher zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, der in gehörigem Ueberschuss anzuwenden ist, und bestimmt das Chlor im Filtrate nach §. 169.

γ . Auf die in β . angegebene Art zerlegt man auch die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes beim Verdünnen mit Wasser muss durch Zusatz von Weinsäure vermieden werden. Das Schwefelantimon ist der Sicherheit halber auf Chlorgehalt zu prüfen.

δ . Aus der Lösung des grünen Chromchlorids wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (Péligot). Man schlägt daher zuerst das Chrom durch Ammon nieder, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor nach I. a.

b. In unlöslichen Chlormetallen.

α . In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β . In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei zerlegt man durch Digestion mit doppelt kohlensauren Alkalien und Wasser. Verfahren genau wie bei der Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds (§. 132. II. b. β).

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 371.

- bb. Chlorsilber glüht man in einem Porzellantiegel mit 3 Thln. koh-
lensauren Natron-Kalis bis zum Zusammensintern. Beim Behan-
deln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung
hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach I. a. zu verfahren
ist.

Auch durch Digestion mit reinem Zink und verdünnter Schwefel-
säure kann man Chlorsilber leicht zerlegen. Das ausgeschiedene
metallische Silber lässt sich als solches wägen (man prüfe später,
ob es sich klar in Salpetersäure löst), in der entstandenen Chlor-
zinklösung bestimmt man das Chlor nach I. a.

- cc. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Natron- oder
Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man das Chlor nach I. a. Das
Oxydul löst man in Salpetersäure oder Königswasser und bestimmt
das Quecksilber nach §. 117 oder §. 118.

c. *Die löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften
und sechsten Gruppe* können meist auch durch Schwefelwasserstoff, be-
ziehungsweise Schwefelammonium zerlegt werden. Das Chlor bestimmt
man alsdann im Filtrate nach §. 169. Man unterlasse nicht, die Schwefel-
metalle auf Chlorgehalt zu prüfen.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten
Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verluste bestimmt werden, indem
man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwe-
felsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzu-
verlässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvoll-
kommen, sowie bei Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder
fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande.

§. 142.

Die Bestimmung des Chlors im freien Zustande kann nach gewichts-
analytischen wie nach maassanalytischen Methoden ausgeführt werden.
Die letzteren verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Von den
zahlreichen maassanalytischen Methoden, welche in Vorschlag gekommen
sind, führe ich hier nur die an, welche unzweifelhaft die genaueste und
dabei auch die bequemste ist*).

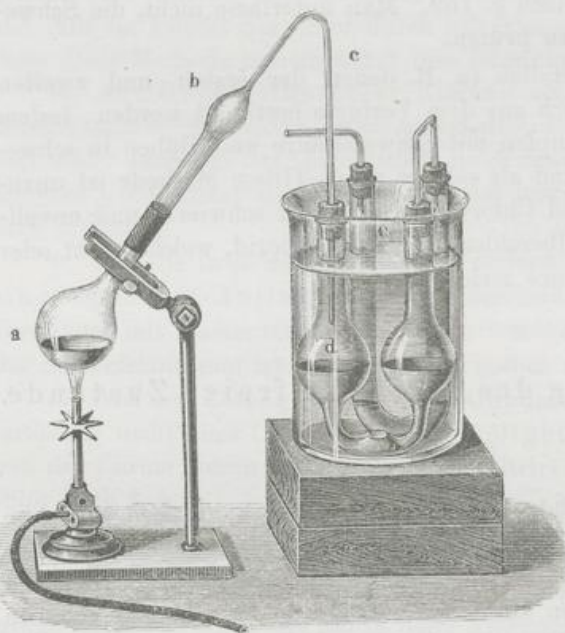
1. Maassanalytische Methode.

Mit Jodkalium (nach Bunsen). Man bringt das Chlor — gas-
förmig oder in Wasser gelöst — mit einer überschüssigen Lösung

*) Vergl. auch im speciellen Theile den Abschnitt über Chlorimetrie §. 224—228.
Fresenius, quantitative Analyse.

von Jodkalium in Wasser zusammen. Jedes Aequivalent Chlor setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dieses mittelst unterschwefligsauren Natrons oder nach einer andern von den in §. 146 beschriebenen Methoden, so kennt man somit auch die Menge des Chlors und zwar mit der grössten Genauigkeit. — Handelt es sich darum, das Chlor in Chlorwasser zu bestimmen, so misst man dies am besten mit einer Saugpipette ab. Man verbindet deren oberes Ende zu dem Behufe mit einem Rohre, welches zwischen Baumwolle gelagertes feuchtes Kalkhydrat enthält, auf dass man beim Saugen nicht belästigt wird. Nachdem die Pipette richtig gefüllt ist, lässt man ihren Inhalt unter Umrühren in überschüssige Jodkaliumlösung (1 Jodkalium auf 10 Wasser) fliessen. Ob die Jodkaliumlösung genügend vorwaltet, erkennt man daran, dass die braune Flüssigkeit klar bleibt. — Entwickelt sich das Chlor gasförmig, so bedient man sich entweder des in §. 130. d. β . angegebenen Apparates, oder des folgenden, welcher sich namentlich auch dann gut eignet, wenn das Chlor nicht rein, sondern mit anderen Gasen gemengt ist.

Fig. 75.



a ist das Kölbchen, aus welchem man das Chlor durch Kochen der Substanz mit Salzsäure entwickelt; es ist mit der Röhre *b* durch einen schwefelfreien oder durch Auskochen mit verdünnter Kalilauge und gutes Auswaschen entschwefelten Kautschukschlauch verbunden. Die an die Kugel von *b* angelöthete dünnere Röhre *c* führt durch den entschwefelten Kautschukstopfen der U-förmigen Kugelhöhre *d*, welche Jodkaliumlösung enthält und die der Sicherheit halber noch mit der gleichfalls Jodkaliumlösung enthaltenden U-förmigen Röhre *e* verbunden.

ist. — Beide Röhren stehen in einem mit Wasser gefüllten Becherglase. Der Apparat bietet die Annehmlichkeit, dass ein Zurücksteigen unmöglich ist, — dass die Jodkaliumlösung kalt bleibt, und die Absorption eine ganz vollständige ist. — Nachdem durch längeres Kochen alles Chlor ausgetrieben, spült man *d* und *e* in ein Becherglas aus und titirt mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.).

Sch
über
in e
Zeit
hitz
zers
im l
ensp

fr e
frei
The
vor
sam
zwei
mitt

mit
dass
Chl
cent

von
Silb
Eig

*
des
Wel
Am
saur
zerfä
bei

2. Gewichtsanalytische Methode.

Man bringt die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure sein muss, z. B. 30 Grm. Chlorwasser, mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natron, z. B. 0,5 Grm., in einem Stöpselglase zusammen, verschliesst letzteres und stellt es kurze Zeit warm. Der Geruch des Chlors ist alsdann verschwunden. Man erhitzt jetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure zum Sieden, um das unzersetzte unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryt (§. 132). 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor (Wicke*).

Ist in einer Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall und freies Chlor enthalten, so lässt sich das gebundene Chlor neben dem freien in folgender Weise bestimmen: Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure, so dass letztere vorwaltet, säuert nach einiger Zeit mit Salpetersäure an und fällt die Gesamtmenge des Chlors als Chlorsilber. Bestimmt man jetzt in einer zweiten gewogenen Portion der Flüssigkeit die Menge des freien Chlors mittelst Jodkaliums, so ergibt die Differenz die Quantität des gebundenen**).

Nachdem wir gesehen haben, wie einfach und genau sich freies Chlor mit Hilfe der Bunsen'schen Methode bestimmen lässt, ergibt sich leicht, dass alle Oxyde und Superoxyde, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor liefern, in der Art analysirt werden können, dass man sie mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entwickelte Chlor bestimmt.

In Betreff der Ausführung vergleiche §. 142. 1.

§. 143.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Bromsilber. Hat man freie Bromwasserstoffsäure in einer von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen freien Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlorwasserstoff, §. 141. Eigenschaften des Bromsilbers §. 94. 2. — Resultate völlig genau.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 99.

***) Versetzt man Chlorwasser geradezu mit Silberlösung, so erhält man nur $\frac{5}{6}$ des Chlors als Chlorsilber: $6 \text{ Cl} + 6 \text{ AgO} = 5 \text{ AgCl} + \text{AgO} + \text{ClO}_5$ (H. Rose, Weltzien, Annal d. Chem. u. Pharm. 91. 45). — Versetzt man Chlorwasser mit Ammon im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammon, welches letztere dann allmählich in Stickgas und Chlorammonium zerfällt; es bildet sich aber ausserdem auch etwas chlorsaures Ammon (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84. 386), Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 59.

Die folgenden Methoden dienen namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen; sie sind auch bei Anwesenheit von Chlormetallen anwendbar.

b. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. Reimann*). Die Methode beruht darauf, dass Chlor das Brom aus Brommetallen erst in Freiheit setzt und dann zu Chlorbrom bindet, so wie auf dem Umstande, dass Brom Chloroform gelb bis orange färbt, während Chlorbrom demselben nur eine weissgelbe Färbung mittheilt. — Man versetzt die ein alkalisches Brommetall in neutraler Lösung enthaltende Flüssigkeit in einem Stöpselglase mit einem haselnussgrossen Tropfen reinen Chloroforms und fügt alsdann Chlorwasser von bestimmtem Gehalte aus einer durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Lichteinwirkung geschützten Bürette zu. Beim Umschütteln wird das Chloroform gelb, bei weiterem Zusatz von Chlorwasser orange, darauf wieder gelb und endlich, in dem Augenblicke, wo auf 1 Aeq. Brom 2 Aeq. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss ($KBr + 2 Cl = KCl + BrCl$). Die Erkennung der Endreaction erfordert grosse Uebung und Gewandtheit. Man erleichtert sich das Erkennen dadurch, dass man die Flasche auf weisses Papier stellt und die Farbe des Chloroforms mit der einer verdünnten Lösung von neutralem chromsauren Kali von der geforderten Färbung vergleicht. Die Concentration des Chlorwassers richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Broms. Man wähle sie so, dass man etwa 100 CC. im Ganzen verbraucht. Den Gehalt des Chlorwassers bestimmt man mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (§. 142. 1.). — Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen in Mutterlaugen, Kelp. etc. — Die Resultate sind sehr annähernd, z. B. 0,0180 statt 0,0185, — 0,055 statt 0,059, — 0,0112 statt 0,0100 etc. — Enthalten die Flüssigkeiten organische Substanzen, so verdampfe man die mit Aetznatron alkalisch gemachte Flüssigkeit, glühe den erhaltenen Rückstand in einer Silber- schale, lauge aus, neutralisire genau mit Salzsäure und prüfe dann.

c. Mit Chlorwasser unter Erhitzen nach Figuier**). Die Grundlage dieses Verfahrens ist die, dass in einer Auflösung von Brommetall 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor in Freiheit gesetzt wird, sowie dass Brom eine wässrige Lösung gelb färbt und beim Kochen leicht entweicht, so dass die erst gelbe Lösung wieder farblos wird.

Das Chlor wird in verdünnter wässriger Lösung angewandt. Man titirt sie unmittelbar vor der Anwendung, indem man sie auf eine mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt (oder einfacher mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron nach §. 142. 1.), und wendet sie alsdann auf die Mutterlauge an. Man erhitzt diese in einem Kolben bis fast zum Kochen, setzt dann das Chlorwasser aus der mit schwarzem Papier umhüllten Bürette

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 140.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 33. 303. — Journ. f. prakt. Chem. 54. 293. Zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und anzuwenden.

zu, erhitzt etwa 3 Minuten, wodurch die Flüssigkeit sich wieder entfärbt, lässt 2 Minuten abkühlen, tröpfelt wieder Chlorwasser zu und fährt so fort, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Chlorwasser nicht mehr färbt. — Dauern die Versuche mehrere Stunden, so titirt man das Chlorwasser zuletzt nochmals und legt den mittleren Gehalt der Berechnung zu Grunde. — Alkalische Flüssigkeiten sind mit Salzsäure etwas anzusäuern. Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien dürfen nicht zugegen sein. Mutterlaugen, welche durch letztere gelb gefärbt sind, verdampft man am besten zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Abdampfen der Lösungen zur Trockne muss kohlen-saures Natron zugesetzt werden, weil Chlor- und Brommagnesium dabei Chlor- und Bromwasserstoff entweichen lassen.

d. Colorimetrische Methode nach Heine*). Man macht das Brom durch Chlor frei, nimmt es in Aether auf, vergleicht die Lösung mit einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalte in Betreff ihrer Farbe und findet so die Brommenge. Fehling**) prüfte dies Verfahren und erhielt befriedigende Resultate. Man ersieht, dass man den Bromgehalt der Flüssigkeit einigermaassen kennen muss, ehe man es anwenden kann. Da die von Fehling geprüfte Soole in 60 Grm. höchstens 0,02 Grm. Brom enthalten konnte, so stellte er sich, indem er zu je 60 Grm. gesättigter Kochsalzlösung steigende Mengen von Bromkalium setzte, 10 Probelösungen dar von 0,002 Grm. bis 0,020 Grm. Bromgehalt. Zu den Probeflüssigkeiten ward ein gleiches Volumen Aether gesetzt, und dann Chlorwasser, bis die Farbe des Aethers nicht mehr dunkler wurde. (Da es von grösster Wichtigkeit ist, diesen Punkt genau zu treffen, indem zu wenig wie zu viel Chlor die Farbe heller erscheinen lässt, so stellte Fehling jede Probeflüssigkeit dreimal dar und wählte die dunkelste zum Vergleich). — Von der zu untersuchenden Mutterlauge nimmt man jetzt ebenfalls 60 Grm. (am besten durch Abmessen zu bestimmen), setzt dieselbe Menge Aether zu, wie bei den Probeflüssigkeiten, und dann Chlorwasser. Jeder Versuch wird mehrmals wiederholt. Directes Sonnenlicht ist zu vermeiden, rasches Operiren erforderlich. — Nach meiner Ansicht wird bei dieser Methode der Aether sehr zweckmässig durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ersetzt werden.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlor-metalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor unter a. bis d

*) Journ. f. prakt. Chem. 36. 184, zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und dienlich.

**) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

angeführte Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 141. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

§. 144.

Hat man Brom in wässriger Lösung, oder entwickelt es sich gasförmig, so lässt man jene oder dieses auf überschüssige Jodkaliumlösung wirken. Jedes Aequivalent Brom setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches man am bequemsten mittelst unterschwefligsauren Natrons (§. 146. 3.) bestimmt. In Betreff der Art, in welcher man Brom am besten auf Jodkalium einwirken lässt, vergl. §. 142. 1. — Diese Methode ist einfach und genau und macht die Methode von Williams*), welche sich darauf gründet, dass 1 Aeq. Terpentinöl 1 Aeq. Brom aufnimmt und entfärbt, entbehrlich.

Die Bestimmung freien Broms neben Bromwasserstoff oder Brommetall geschieht in ganz derselben Weise, in welcher man Chlor neben Chlorwasserstoff bestimmt, vergl. §. 142 am Ende.

§. 145.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Jodsilber, gewichtsanalytisch. Hat man Jodwasserstoffsäure in einer von Chlor- und Bromwasserstoff freien Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 141). Eigenschaften des Jodsilbers §. 94. 3. Resultate völlig genau.

b. Als Palladiumjodür, gewichtsanalytisch. Diese zuerst von Lassaigne angegebene Methode kommt lediglich bei Separationen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwen-

*) Chem. Gaz. 1854, 432; auch Journ. f. prakt. Chem. 64. 440.

ding und hat für diesen Zweck hohen Werth. Man versetzt die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80° C., bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. Man kann das Trocknen sehr beschleunigen, wenn man nach dem Auswaschen das Wasser mit etwas Alkohol und diesen mit ein wenig Aether verdrängt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 94. 3. Die Methode gibt bei behutsamem Trocknen sehr befriedigende Resultate; trocknet man hingegen nahe bei 100° C., so riecht der Niederschlag nach Jod, und man erleidet einen geringen Verlust.

Statt das Palladiumjodür zu trocknen und als solches zu wägen, kann man dasselbe auch in einem Porzellan- oder Platintiegel (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen) glühen und aus dem rückbleibenden metallischen Palladium das Jod berechnen (H. Rose).

c. Mit Palladiumchlorür, maassanalytisch. Kersting*) hat auf die Fällbarkeit des in Jodiden enthaltenen Jods durch Palladiumchlorür eine maassanalytische Bestimmung des Jods gegründet. Dieselbe erfordert:

α. Reine Jodkaliumlösung von genau $\frac{1}{1000}$ Jodgehalt. Um sie zu bereiten, löst man 1,308 Grm. geprühtes Jodkalium mit Wasser zu 1 Liter auf.

β. Saure Palladiumchlorürlösung von $\frac{1}{2370}$ Palladiumgehalt. Man löst 1 Theil Palladium in Königswasser unter Erwärmen auf, verdampft bei 100° C. zur Trockne, fügt 50 Thle. concentrirte Salzsäure und 2000 Thle. Wasser zu und lässt klar absitzen. Die genauere Gehaltsbestimmung geschieht mittelst der Jodkaliumlösung auf die sogleich zu beschreibende Weise.

γ. Die zu prüfende Jodidlösung. — Man löst die Jodverbindung, wenn möglich, in Wasser, bestimmt auf die sogleich zu schildernde Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt danach die übrige Lösung bis zu einem ungefähren Jodgehalt von $\frac{1}{1000}$ und bestimmt sodann den Gehalt genau (siehe unten).

Ist die Jodverbindung in Wasser unlöslich oder in Folge fremder Beimengungen zur directen Auflösung nicht geeignet, so destillirt man sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals und setzt das Erhitzen fort, bis sich Schwefelsäurehydratdämpfe zu entwickeln beginnen. Man trägt Sorge, dass man anfangs zu 20 bis 100 CC. Flüssigkeit etwa 20 CC. (jodfreie) englische Schwefelsäure setzt. Enthält das Destillat freies Jod neben Jodwasserstoff, so setzt man

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 25.

1 bis 2 Tropfen dünnen Stärkekleister*) zu, dann soviel wässrige schweflige Säure, bis die Blaufärbung eben verschwindet. Enthält es schweflige Säure (wie dies z. B. bei der Destillation jodhaltigen Urins mit Schwefelsäure der Fall ist), so fügt man ebenfalls 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister, dann vorsichtig Chlorkalklösung zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1 oder 2 Tropfen schwaches schwefligsaures Wasser. — Enthält die Lösung eine sehr grosse Menge freier Säuren, so sättigt man diese zum Theil mit Natronlauge.

Ausführung.

Man bringt 10 CC. der Palladiumlösung in ein weisses Medicinglas von 100 bis 200 CC. Inhalt, verdünnt etwas mit Wasser, verkorkt leicht und stellt das Glas in einen Topf mit Wasser von 60 bis 100° C. — Nun giesst man aus der Bürette von der Jodkaliumlösung zu, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald klar abgesetzten Flüssigkeit giesst man etwas in zwei Proberöhrchen ab, so dass beide etwa 2 Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun in das eine noch etwas Jodkaliumlösung tröpfelt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob dieselbe noch Bräunung hervorbringt. Man bringt nun in das Medicinglas neuerdings Jodkaliumlösung, schüttelt die Proben wieder hinzu, verfährt nach dem Schütteln und Klären wie zuvor und setzt dies fort, bis eine neue Menge Jodkalium keine Färbung mehr erzeugt. Zuletzt prüft man eine filtrirte Probe, und wenn diese weder von Palladium noch von Jodkalium merklich gebräunt wird, so ist der Versuch beendet. — Man ersieht leicht, dass man, sofern einmal zuviel Jodkaliumlösung sollte zugegossen worden sein, wieder 1 CC. Palladiumlösung zusetzen muss.

Zur anfänglichen genauen Gehaltsbestimmung der Palladiumlösung verfährt man ganz auf dieselbe Weise. — Je 100 CC. der verbrauchten Jodkaliumlösung (enthaltend 0,100 Jod) entsprechen 0,0417 Grm. Palladium.

Nach Kersting's Versuchen sind auf diese Methode folgende Körper ohne nachtheiligen Einfluss: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, ferner die neutralen Kali-, Natron-, Ammonsalze dieser Säuren, ebenso Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Stärkekleister, Citronenöl. Auch Bromnatrium bei Gegenwart freier Essigsäure. — Störend wirken Bromnatrium bei Gegenwart freier Mineralsäuren, besonders beim Erhitzen, freie Alkalien, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Diese Substanzen lösen Jodpalladium auf, verhindern also die Fällung.

Die angeführte Methode ist in meinem Laboratorium geprüft worden und hat gute Resultate geliefert**).

*) Kersting bereitet denselben durch Aufkochen von 1 Thl. Stärke, $\frac{1}{10}$ Thl. engl. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser.

**) Ueber Herapath's auf der Palladiumreaction beruhende colorimetrische Methode siehe Journ. f. prakt. Chem. 60. 318.

d. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. u. F. Dupré*). Das Princip dieser Methode ist dasselbe, welches bereits von Golfier-Besseyre**) angewandt worden ist; es besteht darin, dass, wenn man zu einem Jodmetalle Chlorwasser (oder Chlornatriumlösung) fügt, durch das erste Aequivalent Chlor Jod in Freiheit gesetzt wird, welches dann durch fünf weitere Aequivalente Chlor in Fünffach-Chlorjod übergeht. Während Golfier-Besseyre Stärkekleister zufügt, um den Uebergang zu erkennen, bedienen sich A. u. F. Dupré mit weit besserem Erfolge des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs, welche sowohl durch freies Jod, wie durch alle Verbindungen des Jods mit Chlor, welche weniger als 5 Aeq. Chlor enthalten, intensiv violett gefärbt werden. — Um den Zweck zu erreichen, kann man zwei verschiedene Wege wählen.

α. Man versetzt einige Liter Wasser mit etwas Chlorwasser und bestimmt den Chlorgehalt der so entstandenen Flüssigkeit nach §. 142.

Man bringt jetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit (und zwar eine Quantität, welche nicht mehr als etwa 10 Milligrm. Jod enthält) in ein Stöpselglas, fügt einige Grammen reines Chloroform oder reinen (schwefel- und schwefelwasserstofffreien) Schwefelkohlenstoff zu und lässt unter abwechselndem heftigen Schütteln so viel von der titrirten Chlorklösung allmählich eintröpfeln, bis die violette Farbe des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist, welcher Punkt mit grosser Schärfe getroffen werden kann. 6 Aeq. verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Jod. — Einfacher noch gestaltet sich die Methode, wenn man den Wirkungswerth des verdünnten Chlorwassers in der Art feststellt, dass man es erst auf eine bekannte Menge Jodkalium (etwa 10 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthält), dann auf die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit wirken lässt. Die erstverbrauchte Menge Chlorwasser verhält sich alsdann zu der bekannten Menge Jod wie die zuletzt verbrauchte zu der unbekanntem.

Sind die Jodmengen, welche vorhanden sind, so erheblich, dass man die durch ausgeschiedenes Jod bedingte Färbung der Flüssigkeit schon so deutlich erkennen kann, so ist es fördernder, wenn man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erst dann zusetzt, wenn die entstandene Färbung durch weiteren Zusatz des Chlorwassers schon fast wieder verschwunden ist.

Dass bei dieser Methode alle Substanzen ausgeschlossen sein müssen, auf welche freies Chlor oder Jod wirken kann, versteht sich von selbst; es dürfen somit namentlich auch organische Materien nicht zugegen sein. Sind letztere — wie dies in Mutterlaugen gewöhnlich der Fall ist — anwesend, so wendet man am besten das Verfahren β. an.

β. Man versetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit so lange mit verdünntem Chlorwasser von unbekanntem Gehalt, bis die Ent-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 365.

**) Schwarz, Anleitung zu Maassanalysen, 1853. S. 114.

färbung des gleich anfangs zugesetzten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben eingetreten ist. Bei diesem Punkte ist alles Jod in JCl_5 übergegangen. Jetzt fügt man Jodkaliumlösung in mässigem Ueberschuss hinzu und erhält hierdurch für je 1 Aeq. JCl_5 6 Aeq. freies Jod, welches in der Jodkalium enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Man bestimmt nunmehr dieses in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natron oder schwefliger Säure nach §. 146, dividirt die gefundene Menge mit 6 und erfährt so den gesuchten Jodgehalt.

Ueber die Modificationen des Dupré'schen Verfahrens, welche durch die Anwesenheit von Brommetallen bedingt werden, siehe §. 169.

Das Verfahren eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Jodmengen. Die Controlanalysen, welche A. u. F. Dupré mitgetheilt haben, entsprechen den strengsten Anforderungen.

e. Durch Destillation mit Eisenchlorid nach Duflos. Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit reiner Eisenchloridlösung in einem Destillirkolben, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($Fe_2Cl_3 + HJ = Fe_2Cl_2 + HCl + J$). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf (Apparat Fig. 75 auf Seite 386) und bestimmt seine Menge mittelst unterschwefligsauren Natrons oder schwefliger Säure nach §. 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muss. Man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure.

f. Durch Abscheidung mit Untersalpetersäure, siehe bei Trennung des Jods von Chlor §. 169.

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Die Jodmetalle werden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättigt man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

In Bezug auf die in Wasser unlöslichen Salze ist zu erwähnen, dass man viele zweckmässiger durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge zersetzt, als in verdünnter Salpetersäure löst, weil sich bei letzterem Verfahren leicht Jod ausscheidet. Dies gilt namentlich von Kupfer- und Palladiumjodür. — Bei den in Wasser löslichen Verbindungen kann man das Jod auch als Palladiumjodür fällen. Endlich steht es fast in allen Fällen frei, in einer Portion der Verbindung die Basis zu bestimmen, indem man jene mit concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen zerlegt, in

einer
silber
Theil
freie
füllt

lytis
geze
welc
Men
koch
oxyd
erhä

in V
besp
Com
ist
ger

ser
+
was
HO
Gelb
gen
von
mel
die
1 A

löst
bek

2. A

einer zweiten das Jod, indem man die Methode I. e. anwendet. — Quecksilberjodid lässt sich am besten zerlegen durch Destillation mit 8 bis 10 Theilen eines Gemenges von 1 Thl. Cyankalium mit 2 Theilen wasserfreiem Kalk. Apparat Fig. 65 auf Seite 268; *ab* wird mit Magnesit gefüllt (H. Rose*).

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

§. 146.

Die Bestimmung freien Jods ist eine Operation, welche für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist, weil sie, wie Bunsen zuerst gezeigt hat, ein Mittel zur Bestimmung aller der Substanzen abgibt, welche, mit Jodkalium in Berührung gebracht, aus diesem eine bestimmte Menge Jod abscheiden (z. B. Chlor, Brom etc.) oder, mit Salzsäure gekocht, eine bestimmte Menge Chlor liefern (z. B. Chromsäure, Hyperoxyde etc.). Indem man das erzeugte Chlor auf Jodkalium wirken lässt, erhält man die ihm äquivalente Menge Jod.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Jods in Vorschlag gekommen sind, sollen im Folgenden die drei vorzüglichsten besprochen werden. Ich gebe mit Fr. Mohr**) der letzteren — einer Combination der beiden ersten — den Vorzug, nicht weil sie genauer ist als die Bunsen'sche, sondern weil sie bei gleicher Genauigkeit weniger Zeit erfordert und bequemer ist.

1. Bunsen's Verfahren***).

a. Princip.

α. Jod und schweflige Säure zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser zu Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure ($J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$), andererseits zersetzen sich aber auch Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Jod, schweflige Säure und Wasser ($HJ + SO_3 = J + HO + SO_2$). Welche von diesen Reactionen eintritt oder vorwaltend zur Geltung kommt, ist abhängig von den Concentrationsverhältnissen. Durch genaue Versuche hat nun Bunsen festgestellt, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, welche nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie Säure enthält, nur die erste Reaction eintritt; es oxydirt demnach unter diesen Verhältnissen 1 Aeq. Jod 1 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure.

β. Bringt man somit eine unbekannt Menge Jod, in Jodkalium gelöst, mit einer überschüssigen Menge so verdünnter schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zusammen und ermittelt die nicht unoxydirte Portion,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 1. — **) Dessen Lehrbuch der Titrimethode, 2. Auflage. 243. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 265.

so erfährt man aus der Differenz den vom Jod zu Schwefelsäure oxydirten Antheil und somit auch die Menge des Jods.

γ. Den Gehalt der verdünnten Lösung von schwefliger Säure bestimmt man aber, indem man ermittelt, wieviel Jodlösung von bekanntem Gehalte man braucht, um die darin enthaltene schweflige Säure zu oxydiren.

b. Erfordernisse.

Aus a. ergibt sich, dass man zu dieser Bestimmung folgende Flüssigkeiten gebraucht.

α. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man bereitet dieselbe, indem man 5 Grm. möglichst reines, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium längere Zeit hindurch getrocknetes Jod mit Hülfe einer concentrirten Lösung von reinem Jodkalium (dieselbe muss farblos sein und darf unmittelbar nach Zusatz von [eisenfreier] Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure keine braune Färbung zeigen) in einem 1 Liter fassenden Messkolben auflöst, Wasser zusetzt bis zu der Marke und umschüttelt bis zu gleichmässiger Mischung. — Da somit 1000 CC. dieser Lösung 5 Grm. Jod enthalten, so enthält 1 CC. 0,005 Grm. Jod. — Da aber das Jod meist kleine Spuren von Chlor enthält, und dieses zwar ebenso auf schweflige Säure wirkt, wie Jod, aber ein anderes Aequivalent hat, so muss die Jodlösung noch geprüft werden, wie viel völlig reinem Jod ein Cubikcentimeter in seiner Wirkung entspricht. Ich komme auf diese Prüfung unter c. β. zurück.

β. *Lösung von schwefliger Säure*. — Man sättigt Wasser völlig mit schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, füllt die Lösung in Medicinläser, verstopft diese wohl und stürzt sie in Wasser um. — Von dieser gesättigten Lösung setzt man 35 bis 40 CC. zu 5000 CC. Wasser.

γ. *Lösung von Jodkalium*. Man löst 1 Gewichtstheil reines (jodsäurefreies) Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung darf unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine Bräunung nicht zeigen.

δ. *Stärkekleister*. Derselbe wird jedesmal aus recht reinem Stärkemehl frisch bereitet; er sei sehr verdünnt (1 Stärke zu etwa 100 Wasser) und fast ganz klar.

c. Vorbereitende Bestimmungen.

α. *Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Lösung der schwefligen Säure*.

Man misst mittelst der Pipette 50 CC. der verdünnten Lösung von schwefliger Säure ab, bringt sie in einen Kolben, setzt 3 bis 4 CC. Stärkekleister zu und lässt dann unter Umrühren aus der Quetschhahnbürette

oder
ben

CC.

Jod

so g

eine

eine

die

und

ben

im

ihr

sch

lige

läss

Luf

zu

aus

des

ge

ged

men

Met

falt

die

no

wir

Jod

Geh

wec

ode

Jod

pfo

sten

bers

stüc

von

f. a

oder einer anderen so lange von der Jodlösung zutröpfeln, bis eben bleibende Blaufärbung eintritt.

Gesetzt, wir hätten zu den 50 CC. schweflige Säure gebraucht 12,5 CC. Jodlösung, so drücken die Zahlen 50 : 12,5 das Verhältniss zwischen Jodlösung und schwefliger Säure zwar annähernd, aber bei weitem nicht so genau aus, als es sich feststellen lässt. Man lasse daher jetzt bei einem zweiten Versuche zuerst etwa 24 CC. Jodlösung aus der Pipette in einen Kolben ab, bringe 100 CC. der schwefligen Säure hinzu, wodurch die gelbe Färbung verschwindet, füge nunmehr 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann mit grosser Behutsamkeit noch so viel Jodlösung zu, dass bleibende Blaufärbung eben eintritt. Liest man jetzt ab, wie viel Jodlösung im Ganzen verbraucht worden, so erfährt man die Beziehung zwischen ihr und der schwefligen Säure mit grösster Genauigkeit. — Der Unterschied dieses Verfahrens von dem ersten liegt darin, dass man der schwefligen Säure dadurch, dass man sie sogleich in die Jodlösung einfliessen lässt, die Möglichkeit benimmt, ihren Gehalt durch Verdunstung oder Luftenwirkung irgendwie zu ändern.

Setzen wir den Fall, die gefundene Beziehung sei 26 CC. Jodlösung zu 100 CC. schwefliger Säure.

Die Feststellung dieses Verhältnisses muss jeder Versuchsreihe vorausgehen, da sich die schweflige Säure in ihrem Gehalte ändert, in Folge des oxydirten Einflusses der Luft *).

β. Genaue Feststellung des Jodgehalts der Jodlösung (oder richtiger: Feststellung ihres Wirkungswerthes auf schweflige Säure etc., ausgedrückt in Gewichtstheilen reinen Jods).

Die genaue Feststellung des Gehaltes der Jodlösung ist das Fundament, auf welchem sowohl diese wie auch die in §. 146. 3. anzuführende Methode beruht. Man hat daher bei Lösung der Aufgabe mit aller Sorgfalt zu verfahren. Von den verschiedenen möglichen Methoden sind die die directesten, bei welchen die Wirkung der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekanntes Jodlösung auf wässrigeschweflige Säure verglichen wird mit der Wirkung einer in Jodkaliumlösung aufgelösten bekannten Jodmenge auf dieselbe schweflige Säure. — Eine Jodlösung von bekanntem Gehalte lässt sich nun in verschiedener Weise beschaffen; namentlich entweder dadurch, dass man eine genau gewogene Menge reinen Jods abwägt, oder dadurch, dass man eine bekannte Menge Chlor in überschüssige Jodkaliumlösung leitet. Letzteres Verfahren hat Bunsen besonders empfohlen; dem ersteren gebe ich den Vorzug, weil es leicht und sicher ge-

*) Zum Aufbewahren der wässrigen schwefligen Säure empfiehlt sich am meisten eine Flasche, in welche die Luft, wenn man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers entleert, durch zwei U-förmige Röhren einströmt; die erste enthält Phosphorstücke zwischen Asbest, die andere Bimssteinstückchen, welche durch eine Auflösung von Pyrogallussäure in concentrirter Kalilauge feucht erhalten werden. Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. S. 57.

lingt, sehr genaue und übereinstimmende Resultate liefert und frei ist von allen Fehlern, welche aus der Annahme ungenauer Aequivalentzahlen anderer Elemente herrühren können. Die erstere Methode beschreibe ich hier, die andere in §. 146. 3.

Bunsen empfiehlt, die bekannte Menge Chlor, welche in Jodkaliumlösung geleitet werden soll, dadurch zu gewinnen, dass man eine abgewogene Menge sauren chromsauren Kalis mit Salzsäure kocht.

Man wägt etwa 0,35 Grm. reinsten sauren chromsauren Kalis, nachdem man es bei gelinder Hitze geschmolzen und hierdurch vollständig entwässert hat, ab und behandelt es genau nach der §. 130. d. β . angegebenen Weise mit reiner rauchender Salzsäure. Ich ziehe den Seite 386 Fig. 75 abgebildeten Apparat zur Absorption vor, weil dabei die Erhitzung der Jodlösung und die Möglichkeit des Zurücksteigens vermieden und eine ganz vollständige Absorption erreicht wird.

Die Menge der vorgeschlagenen Jodkaliumlösung muss genügen, um alles ausgeschiedene Jod gelöst zu erhalten. Man spült die klare braune Flüssigkeit nach vollständigem Erkalten in ein Becherglas und hat jetzt darin eine bekannte Menge freien Jods, denn 1 Aeq. KO, 2 CrO₃ (147,59) entspricht 3 Aeq. Jod (381). Gesetzt, wir hätten 0,3874 Grm. saures chromsaures Kali abgewogen, so haben wir somit in Lösung 0,100 Grm. Jod. — Man bringt jetzt von der wässerigen schwefligen Säure eine 50 CC. Pipette nach der andern hinzu, bis durch die letzte die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Setzen wir den Fall, wir hätten 2 Pipetten, also 100 CC. gebraucht. Man fügt jetzt 3 bis 4 CC. Stärkelösung und dann von der in der Bürette befindlichen Jodlösung (deren Gehalt festgestellt werden soll und deren Beziehung zu der schwefligen Säure bekannt ist) hinzu, bis bleibende Bläuung eben eingetreten ist. Nehmen wir den Fall, wir hätten gebraucht 6 CC. Jodlösung.

Die Berechnung ist nun ungemein einfach; sie lässt sich am kürzesten angeben, wenn ich die beispielsweise angenommenen Zahlen beibehalte.

100 CC. schweflige Säure entsprechen 26 CC. Jodlösung. Ziehen wir von 26 CC. die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung ab, welche wir zuletzt noch zusetzen mussten, um den Ueberschuss der schwefligen Säure zu vernichten, nämlich 6, so erfahren wir, dass 20 CC. in ihrer Wirkung gleichwerthig sind mit der bekannten (mit Hülfe von chromsaurem Kali und Salzsäure ausgeschiedenen) Menge reinen Jods, d. i. hier mit 0,100 Grm. Entsprechen aber 20 CC. 0,100 Grm. Jod, so entspricht 1 CC. 0,005 Grm. Die Methode gelingt, richtig ausgeführt, gut. Sie hat das Unangenehme, dass das Resultat abhängig ist vom Aequivalent des Chroms, welches bekanntlich nicht von allen Chemikern gleich angenommen wird.

d. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt das Jod, am besten in einem kleinen Kölbchen ab, und löst es in der nach b. γ . bereiteten Jodkaliumlösung (auf 0,1 Grm. Jod

nimmt man etwa 5 CC. Jodkaliumlösung), fügt von der verdünnten schwefligen Säure eine Pipette nach der anderen zu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann Stärkelösung, endlich aus der Bürette Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis die Endreaction eintritt.

Man berechne jetzt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche der verwandten schwefligen Säure entsprechen und ziehe davon die ab, welche man zum Vernichten der überschüssigen schwefligen Säure gebraucht hat. Die Differenz gibt alsdann die Cubikcentimeter Jodlösung an, in welcher genau eben so viel Jod enthalten ist, als in der der Prüfung unterzogenen Probe. Man braucht daher nur die Zahl der Cubikcentimeter mit dem bekannten Jodgehalt eines Cubikcentimeters zu multipliciren, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

2. Methode von Schwarz*).

Diese Bestimmungsweise beruht auf folgender Reaction: $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{J} = \text{NaJ} + \text{NaO}, \text{S}_4\text{O}_5$. Um sie auszuführen, löst man 24,8 Grm. reinen krystallisirten unterschwefligsauren Natrons zu 1 Liter auf. 1000 CC. dieser Lösung entsprechen alsdann 12,7, d. i. $\frac{1}{10}$ Aeq. Jod. — Man fügt von dieser Lösung zur Auflösung des zu suchenden Jods in Jodkalium, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, setzt dann 3 bis 4 CC. dünne, möglichst klare Stärkelösung zu, wodurch Blaufärbung eintreten muss, und endlich wieder unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Flüssigkeit eben entfärbt ist.

Dieser an und für sich vortrefflichen Methode kann man nur vorwerfen, dass es schwierig ist, durch Abwägen von unterschwefligsaurem Natron eine Lösung von absolut genauem Wirkungswerth zu erhalten, weil die Beschaffung des Salzes in ganz reinem und trockenem Zustande nicht eben leicht ist, — sowie dass sich der Gehalt der Lösung, wenn auch nicht rasch und bedeutend, doch allmählich etwas (namentlich bei Lichteinfluss) ändert.

3. Combinirte Methode.

Dieselbe ist im Wesentlichen übereinstimmend mit dem Bunsen'schen Verfahren; nur wird anstatt der wässerigen schwefligen Säure, welche durch Verdunstung und Oxydation so rasch ihren Gehalt ändert, eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron angewandt, bei welcher dies nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse der Fall ist.

a. Erfordernisse.

Zur Ausführung dieser Methode gebraucht man:

a. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man löse 6,2 bis 6,3 Grm.

*) Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge 1853. S. 22.

Jod mit Hilfe von etwa 9 Grm. jodsäurefreien Jodkaliums und Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

β. Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Man löse 12,2 bis 12,3 Grm. reines und trocknes unterschwefligsaures Natron mit Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

γ. Lösung von Jodkalium in Wasser. Man löst 1 Gewichtstheil jodsäurefreies Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung muss farblos sein und auch unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (welche beide eisenfrei sein müssen) so bleiben.

δ. Stärkelösung. Man rühre reinstes Stärkemehl allmählich mit etwa 100 Theilen kalten Wassers an und erhitze unter stetem Umrühren zum Kochen. Man lässt ruhig erkalten und giesst die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatze ab. Die Lösung sei fast klar und frei von allen Klümpchen. — Die Stärkelösung wird am besten vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet.

b. Vorbereitende Bestimmungen.

α. Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons.

Man lasse aus der Quetschhahnbürette 20 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons in ein Becherglas fließen, füge etwas Wasser und 3 bis 4 CC. Stärkelösung zu und setze nun aus einer zweiten Quetschhahnbürette von der Jodlösung zu, bis eben Blaufärbung eingetreten. Sollte man einen Tropfen zu viel zugesetzt haben, so lässt man wieder einen oder zwei Tropfen unterschwefligsaures Natron eintröpfeln und dann recht vorsichtig einen Tropfen Jodlösung nach dem andern. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Setzen wir, da wir in *β.* auf einer Zahlen-Grundlage fassen müssen, den Fall, wir hätten zu 20 CC. NaO, S₂O₂ gebraucht 20,2 CC. Jodlösung.

β. Genaue Feststellung des Jodgehalts der Lösung.

Dieselbe geschieht nach dem §. 146. 1. c. *β.* (Seite 397) entwickelten Princip und wird nach meinen Erfahrungen folgendermaassen am besten ausgeführt:

Man wähle drei Uhrgläser *a*, *b* und *c*, welche alle auf einander passen; *b* und *c* sind zusammen genau gewogen worden. Man bringe in *a* etwa 0,5 Grm. des nach §. 65. 5. bereiteten reinen trocknen Jods, stelle es auf ein Stückchen Eisenblech und erhitze es gelinde, bis dicke Joddämpfe entweichen. Man bedecke jetzt *a* mit *b* und regulire die Erwärmung so, dass das Jod ganz oder fast ganz in *b* sublimirt. Man nehme *b* weg, so lange es noch etwas heiss ist, schwenke es einmal ein wenig durch die Luft, um die noch unverdichteten Joddämpfe und etwaige Spuren von Wasserdampf zu entfernen, bedecke *b* mit *c*, lasse unter dem Exsiccator erkalten, wäge und lasse dann die beiden Uhrgläser sammt dem

abg
ei
gel
lich
sig
den
den
den

vor

Jod
Die
den
sch
mu
den
d. i.
29,
ent

Res
gen

der
saur
Die
des
ches
Aus
sie
man
fügt

Was
zur
Jodl
ben

unte
100
gend
F

abgewogenen Jod in ein geräumiges Becherglas gleiten, in welchem sich eine genügende Menge Jodkaliumlösung befindet, so dass alles Jod klar gelöst wird. Man lasse jetzt von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufließen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist, setze 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu bis zu eintretender Bläuung. Nachdem der Stand beider Büretten notirt ist, liefert folgende einfache Berechnung den Jodgehalt der Lösung.

Gesetzt wir hätten 0,150 Grm. Jod abgewogen und 29,5 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron sowie 0,3 CC. Jodlösung gebraucht.

Nach α . entsprechen 20 CC. unterschwefligsaures Natron 20,2 CC. Jodlösung; 29,5 CC. von jenem entsprechen somit 29,8 CC. Jodlösung. Diese wären in ihrer Wirkung auf unterschwefligsaures Natron gleich der abgewogenen Jodmenge, wenn wir keinen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugesetzt hätten. Dies ist aber geschehen, und somit muss zuerst die zum Zurücktitriren verwandte Jodmenge, d. i. 0,3 CC., von der dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechenden Menge, d. i. 29,8 CC., abgezogen werden, um zum richtigen Resultat zu gelangen. $29,8 - 0,3 = 29,5$ CC. Diese enthalten also 0,150 Grm. Jod. 1000 CC. enthalten somit 5,0847 Grm., oder 1 CC. enthält 0,0050847 Grm.

Die beschriebene Bestimmung wird wiederholt und aus den beiden Resultaten, sofern sie genügende Uebereinstimmung zeigen, das Mittel genommen.

γ. Verdünnung der titrirten Flüssigkeiten auf bequemere Werthe.

Mit Hülfe der Jodlösung von jetzt genau bekanntem Gehalt und der dazu in bekannter Beziehung stehenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron können nun alle Jodbestimmungen ausgeführt werden. — Die Berechnung, obgleich im Princip höchst einfach, wird doch wegen des den Jodgehalt in 1 CC. Jodlösung ausdrückenden vielstelligen Bruches etwas erschwert. — Kommt es daher bei Bestimmungen auf rasche Ausführung an, so ist es bequem, die Jodlösung so zu verdünnen, dass sie in 1 CC. genau 0,005 Grm. Jod enthält. Es geschieht dies, indem man damit den Literkolben bis zur Marke füllt und soviel Wasser zusetzt, als erforderlich. In unserem Falle 16,94 CC., denn

$$5 \cdot 1000 = 5,0847 : 1016,94.$$

Fasst der Literkolben über der Marke noch die zuzusetzende Menge Wasser, so bringt man sie einfach hinzu, andernfalls gibt man sie in die zur Aufbewahrung der Jodlösung bestimmte trockne Flasche, schüttet die Jodlösung ebenfalls in diese, mischt, giesst einen Theil in den Literkolben zurück, schüttelt, giesst wieder in die Flasche und mischt nochmals.

In ganz entsprechender Weise kann man nun auch die Lösung des unterschwefligsauren Natrons verdünnen. In unserem Falle müssten zu 1000 CC. derselben 27,11 CC. Wasser gesetzt werden und zwar nach folgender Betrachtung:

20,2 Jodlösung entsprechen 20 unterschwefligsaurem Natron, 1000 CC. Jodlösung (welche durch Wasserzusatz auf 1016,94 gebracht wurden) somit 990,1 CC. — Erhöhen wir diese 990,1 CC. durch Zusatz von 26,84 CC. Wasser auf 1016,94 CC., so sind die Lösungen natürlich gleichwerthig. Erfordern aber 990,1 CC. 26,84 CC. Wasser, so erfordern 1000 CC. 27,11 CC. — Ich ziehe es, wenn einmal verdünnt werden soll, stets vor, genau 1 Liter und keine ungerade Zahl von Cubikcentimetern, bei deren Abmessung leicht Fehler und Ungenauigkeiten unterlaufen, zu verwenden, und habe deshalb oben die Anfertigung von je 1200 CC. Flüssigkeit angerathen, damit man nach den Feststellungen noch mehr als je 1000 CC. übrig hat.

c. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt und löst das zu bestimmende Jod wie in §. 146. 1. d. (S. 398), setzt aus der Bürette von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu bis eben zur Entfärbung, fügt 3 bis 4 CC. Stärkelösung, dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu, bis eben Bläuung eintritt. Die dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechende Menge von Cubikcentimetern Jodlösung, abzüglich der zum Vernichten des Ueberschusses von jenem verwandten Menge Jodlösung, enthält so viel Jod als die der Prüfung unterworfenen Substanz. — Man erkennt, dass bei gleichem Werthe der Lösungen und einem Gehalte von 0,005 Jod in 1 CC. diese Rechnung höchst einfach wird; denn hätte man 21 CC. $\text{NaO, S}_2\text{O}_2$ und 1 CC. Jod verbraucht, so ist die Jodmenge = 0,100:

$$21 - 1 = 20 \text{ und } 20 \times 0,005 = 0,100.$$

d. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Jodlösung und die Auflösung des unterschwefligsauren Natrons sind in Flaschen mit Glasstopfen an einem kühlen dunklen Orte aufzubewahren. Erstere verändert sich alsdann nicht und auch letztere ist beständig oder doch nur wenig veränderlich. Die Vorsicht erheischt, jede neue Versuchsreihe damit zu beginnen, dass man die Beziehung zwischen unterschwefligsaurem Natron und Jod wiederum prüft. — Der bekannte Jodgehalt der letzteren ist und bleibt immer die Grundlage des Verfahrens.

Enthält eine Flüssigkeit freies Jod neben gebundenem, so bestimmt man in einer Probe jenes nach 1, 2 oder 3, in einer zweiten aber die Gesamtmenge des Jods. Man fügt zu dem Ende entweder schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, fällt dann mit Silberlösung (145. I. a.), digerirt die Fällung mit Salpetersäure, um möglichenfalls mit niedergefallenes schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, filtrirt dann ab etc., — oder man destillirt mit Eisenchlorid, wie in §. 145. I. e. angegeben.

zier
sch
und
auf
ode
me
sch
kei
Sol
was
lös
ges
sich
Flü
säu
sch
kall

Bl
Lös
ben
Tro
silb
erst
blei
lös
Ag
sich
ents
zur
anw
cent

Farb

§. 147.

4. Cyanwasserstoffsäure*).

I. Bestimmung.

a. Hat man freie Blausäure in Lösung, so versetzt man dieselbe in ziemlich verdünntem Zustande mit salpetersaurer Silberlösung im Ueberschuss, fügt ein wenig Salpetersäure zu, lässt ohne Erwärmung absitzen, und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber entweder, indem man es auf einem gewogenen Filter sammelt, bei 100° trocknet und wägt (§. 115. 3.), oder indem man es auf einem nicht gewogenen Filter sammelt und in metallisches Silber überführt. Letzteres geschieht, indem man den Niederschlag in einem Porzellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde, oder überhaupt so lange bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, der Rothglühhitze aussetzt (H. Rose). Soll auf diese Weise die Blausäure in Bittermandel- oder Kirschchlorbeerwasser bestimmt werden, so fügt man nach Zusatz überschüssiger Silberlösung Ammon zu, bis die Flüssigkeit klar geworden, und setzt dann ungesäuert Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man. Nur so wird aus diesen Flüssigkeiten alle Blausäure in Cyansilber übergeführt. — Soll eine blausäurehaltige Flüssigkeit mittelst einer Saugpipette abgemessen werden, so schalte man zwischen Pipette und Saugschlauch ein mit körnigem Natronkalk gefülltes Röhrchen ein.

b. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Liebig**). — Fügt man zu Blausäure Kali bis zur stark alkalischen Reaction, dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder — wenn man der Lösung einige Tropfen Kochsalzsolution zugefügt hat, was anzurathen ist — von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen Silberlösung, welcher weiter hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht somit genau 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure ($2 \text{KCy} + \text{AgO,NO}_5 = \text{AgCy, KCy} + \text{KO,NO}_5$). — Zur Prüfung bedient man sich der Zehntellösung, welche im Liter 10,797 Grm. Silber enthält; 1 CC. entspricht alsdann 0,0054 Blausäure. Von officineller Blausäure mag man zur Prüfung 5 bis 10 Grm., von Bittermandelwasser dagegen etwa 50 Grm. anwenden. Nimmt man genau 5,4 oder 54 Grm., so drücken die Cubikcentimeter der Silberlösung, dividirt durch 10, beziehungsweise 100, un-

*) Ueber Herapath's colorimetrische Methode, welche auf der Intensität der Farbe einer Eisenrhodanidlösung beruht, vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60. 242.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 102.

mittelbar die Procente an Blausäure aus. Bei officineller Blausäure bewirkt man durch Zusatz von Wasser (5 bis 8 Volumina) angemessene Verdünnung, auch das Bittermandelwasser verdünnt man etwas; ist es trübe, so setzt man Alkohol zu, bis die Trübung verschwindet.

Liebig hat mit dieser Methode bei Prüfung von Blausäure von verschiedener Verdünnung Resultate erzielt, welche mit den nach a. erhaltenen ganz übereinstimmen. — Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht. Ein grosser Ueberschuss an Kali ist zu vermeiden.

Soll die Methode zur Bestimmung des Cyankaliums dienen, so macht man sich eine Lösung desselben von bekanntem Gehalt und verwendet eine abgemessene Menge, welche etwa 0,1 Grm. des Salzes enthält. Ist dasselbe durch Schwefelkalium verunreinigt, so setze man vor der Bestimmung eine geringe Menge frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd zu und filtrire das niedergefallene Schwefelblei ab.

c. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Fordos und Gelis*). Dieselbe beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaction freien Jods auf Cyankalium: $KCy + 2J = KJ + JCy$. Es entsprechen somit 2 Aeq. Jod = 254, 1 Aeq. Cyan = 26, oder 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27 oder 1 Aeq. Cyankalium = 65,11. Als Jodlösung bedient man sich am bequemsten der in §. 146 beschriebenen. Hat man freie Blausäure zu untersuchen, so versetzt man zunächst die Flüssigkeit vorsichtig mit Natronlauge, bis alkalische Reaction eintritt, fügt dann Selterser (kohlensäurehaltiges) Wasser zu, um einen etwaigen Ueberschuss von Alkali in Bicarbonat zu verwandeln (die Flüssigkeit darf Curcumpapier nicht mehr bräunen), endlich Jodlösung, bis sich die zuvor farblose Flüssigkeit bleibend gelblich färbt. — Soll Cyankalium untersucht werden, so stellt man eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalt dar und verwendet ein Volumen, in dem etwa 0,05 Cyankalium enthalten ist. Ein Zusatz von kohlensaurem Wasser ist auch hierbei erforderlich. Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so entsteht hieraus eine Unrichtigkeit. — Im Uebrigen liefert die Methode gute Resultate.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In Cyanalkalimetallen.*

Man versetzt dieselben, wenn sie fest sind ohne sie vorher in Wasser zu lösen, mit überschüssiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, fügt alsdann Wasser, schliesslich Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu, lässt ohne Erwärmen absitzen und bestimmt das Cyansilber wie in I. a. Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Abscheidung des Silberüberschusses.

*) Journ. de Chim. et de Pharm. 23. 48. — Journ. f. prakt. Chem. 59. 255.

- b. *In Cyanmetallen, welche durch Salpetersäure leicht zersetzbar und darin leicht löslich sind.*

Man digerirt mit salpetersaurem Silberoxyd einige Zeit unter öfterem Umrühren (Doppelcyanüre wie Cyannickel-Cyankalium liefern hierbei ein Gemenge von Cyansilber mit Cyannickel), fügt dann Salpetersäure in mäßigem Ueberschuss zu und digerirt in gelinder Wärme, bis das fremde Cyanmetall vollkommen gelöst und das Cyansilber rein und ganz weiss geworden ist. Dann erst filtrirt man ab. — Der Vorsicht halber prüfe man das aus dem Cyansilber durch längeres Glühen erhaltene Silber, ob es rein und frei von den Metallen ist, welche mit dem Cyan verbunden waren.

- c. *Im Cyanquecksilber.*

Man fällt die wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff, und bestimmt das Quecksilbersulfid, welches sich, wenn man etwas Ammon oder Salzsäure zusetzt, ohne Schwierigkeit filtriren lässt, nach §. 118. 3. Das Cyan lässt sich, wenn die Verbindung in festem Zustande vorliegt, in einer andern Portion durch Glühen mit Kupferoxyd, Auffangen und Trennen des Stickgases und der Kohlensäure genau bestimmen (vergl. Elementaranalyse organischer Körper).

Den ausdauernden Bemühungen von H. Rose und Finkener *) ist es gelungen, eine Methode zu ermitteln, welche auch in Lösungen von Cyanquecksilber eine genaue Bestimmung des Cyans ermöglicht. Man versetzt die Lösung des Cyanquecksilbers mit in wässrigem Ammon gelöstem salpetersauren Zinkoxyd. Auf 1 Theil des Quecksilbersalzes mögen etwa 2 Thle. des Zinksalzes zugesetzt werden. Zu der klaren Lösung fügt man nach und nach Schwefelwasserstoffwasser und zwar so lange, bis durch ferneren Zusatz eine ganz weisse Fällung von Schwefelzink entsteht. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefelzink, setzt sich gut ab. Nach einer Viertelstunde filtrirt man ihn ab und wäscht ihn mit sehr verdünntem Ammon aus. — Das Filtrat enthält Cyanzink in Ammon gelöst neben salpetersaurem Ammon. Es riecht nicht nach Blausäure, lässt solche also nicht abdunsten. Man versetzt es mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure, bis dieselbe vorwaltet. Das Cyansilber wird zunächst durch Decantiren etwas ausgewaschen, dann, um es von etwa mit niedergefallenem Cyanzink zu befreien, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, schliesslich abfiltrirt, ausgewaschen und nach §. 147. I. a. bestimmt. Die gefällten Schwefelmetalle kann man in Königswasser lösen und das Quecksilber nach §. 118. 2. a. als Chlorür fällen. — Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 288.

d. *In Verbindungen, welche sich durch Quecksilberoxyd auf nassem Wege zerlegen lassen.*

Viele einfache Cyanverbindungen und auch viele Doppelcyanüre, seien es solche von dem Charakter des Cyannickel-Cyankaliums, seien es Ferro- oder Ferridcyan-Verbindungen (nicht aber die Kobaltidcyan-Verbindungen), lassen sich bekanntlich durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser vollständig in der Art zerlegen, dass alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen.

H. Rose (a. a. O.) hat gezeigt, dass auf diese Weise namentlich Berlinerblau, Ferrocyankalium und Ferridcyankalium leicht analysirt werden können.

Man kocht mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt (um das Eisenoxyd und Quecksilberoxyd abfiltrirbar zu machen) Salpetersäure in kleinen Portionen zu, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn bei ganz allmählich gesteigerter Hitze unter einem guten Dunstabzuge und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Im Filtrate wird nach der in c. angegebenen Weise das Cyan, und in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit etwa anwesendes Kali bestimmt.

e. *Bestimmung der in Cyanverbindungen enthaltenen Metalle unter Zersetzung und Verflüchtigung des Cyans.*

Von den verschiedenen Mitteln zur vollständigen Zersetzung der Cyanverbindungen, namentlich auch der Doppelcyanüre, empfehlen sich nach H. Rose (a. a. O.) vorzüglich drei: die concentrirte Schwefelsäure, das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Chlorammonium. Als weniger geeignet bewährten sich wegen zu heftiger Einwirkung die salpetersauren Salze.

α. Zersetzung durch Schwefelsäure. Alle Cyanverbindungen, einfache wie Doppelcyanüre, werden vollständig zersetzt und in schwefelsaure Salze, beziehungsweise Oxyde, verwandelt, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel mit einer Mischung von etwa 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser übergiesst und damit so lange und so stark erhitzt, bis fast alle Schwefelsäure verjagt worden ist. Die rückständige Masse ist alsdann frei von Cyan. Man löst sie in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, und bestimmt die Metalloxyde nach den üblichen Methoden.

β. Zersetzung durch schwefelsaures Quecksilberoxyd. Von den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Schwefelsäure eignet sich das neutrale und das basische (der mineralische Turpeth). Man mischt die Verbindung mit 6 Thln. des letzteren, erhitzt in einem Pla-

tin
Q
ver
Glü
sch
ma
ana
Kal
ten

den
in
mä
wä
tho
des
erh

den
Ver
sch

ku
cy
un

Ver
säu
(in
vor
ver
Flü
CC
der
der

nä

tintiegel allmählich, zuletzt andauernd bei Rothglühhitze, bis sich alles Quecksilber verflüchtigt hat, und das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr vermindert. Sind Alkalien zugegen, so setzt man während des letzten Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlen-saures Ammon zu, um die doppelt-schwefelsauren Salze in neutrale zu verwandeln. Den Rückstand kann man häufig, z. B. bei Zersetzung des Blutlaugensalzes, einfach in der Art analysiren, dass man ihn mit Wasser behandelt, welches das schwefelsaure Kali löst und reines (alkalifreies) Eisenoxyd zurücklässt. Die mitgetheilten Beleganalysen lieferten sehr genaue Resultate.

γ. Zersetzung durch Chlorammonium. — Man mischt mit der doppelten oder dreifachen Menge desselben und glüht die Mischung in einem Strome von Wasserstoffgas (Apparat siehe Seite 215, Fig. 61) mässig. Aus der erkalteten Masse zieht Wasser Chloralkalimetall aus, während die reducirbaren Metalle regulinisch zurückbleiben. Die Methode eignet sich namentlich zur Analyse des Kaliumnickelcyanürs und des Kobaltidcyankaliums, weniger gut für Eisenverbindungen, weil das erhaltene Eisen nicht rein, sondern kohlehaltig ist.

Wendet man eine der in e. genannten Methoden an, so muss man den Stickstoff und Kohlenstoff (das Cyan), wenn eine Ermittlung aus dem Verluste nicht genügt, nach den Methoden der Elementaranalyse organischer Körper bestimmen.

f. Bestimmung der Alkalien, namentlich auch des Ammons, in löslichen Ferrocyanmetallen.

Man versetzt die kochende Lösung mit einer Auflösung von Chlor-kupfer in mässigem Ueberschuss, filtrirt das niedergeschlagene Ferrocyan-kupfer ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Kupfer und bestimmt dann die Alkalien (Reindel*).

g. Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Ferro- und Ferridcyans.

α. Nach E. de Haen. Dieses in meinem Laboratorium ermittelte Verfahren beruht auf der einfachen Thatsache, dass eine mit Schwefel-säure oder auch mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyan-kalium (in der somit freie Ferrocyanwasserstoffsäure anzunehmen ist) bei Zusatz von übermangansaurem Kali übergeht in die entsprechende Ferridcyan-verbinding. Nimmt man diese Ueberführung in einer ganz verdünnten Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. enthält, so gibt sich das Ende der Reaction durch den Uebergang der rein gelben Lösung in eine entschieden rothgelbe scharf und unzwei-deutig zu erkennen.

Die Methode erfordert zwei Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt, nämlich:

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 452.

1) eine Lösung von reinem Ferrocyankalium;

2) eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Erstere bereitet man durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen reinem und trockenem krystallisirten Ferrocyankalium in Wasser, so dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt. Jeder CC. enthält somit 20 Milligramm; — letztere verdünnt man so, dass man zu 10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Bürette nicht ganz verbraucht.

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, misst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,200 Grm.) ab, verdünnt mit etwa 250 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen gibt *). Wiederholt man den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung muss, sofern man auf eine Veränderung der Chamäleonlösung zu schliessen Grund hat, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen.

Soll nun etwa ein käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium geprüft werden, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 20 CC. gebraucht und genügen jetzt 19 CC., so belehrt der Ansatz: $20 : 0,200 = 19 : x$ über den Gehalt von 0,200 Grm. des geprüften Blutlaugensalzes an reinem Ferrocyankalium. — Dass man diese kleine Rechnung noch ersparen kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dass genau 50 CC. 0,200 Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand; denn in dem Falle bezeichnen die halben Cubikcentimeter direct die Procente.

Anstatt den Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit reinem Ferrocyankalium festzustellen, was ich jedoch entschieden vorziehe, kann man ihn auch nach einer der in §. 112. 2. angegebenen Methoden bestimmen, und hat in dem Falle zu beachten, dass 2 Aeq. mit seinem Krystallwasser berechneten Blutlaugensalzes = 422,44, 2 Aeq. zu Oxydul gelösten Eisens = 56 und 1 Aeq. mit Hydrat- und Krystallwasser berechnete Oxalsäure = 63, in ihrem Verhalten zu Chamäleonlösung einander gleichwerthig sind.

Soll das besprochene Verfahren auf lösliche Ferridcyanverbindungen angewendet werden, so reducirt man solche zu Ferrocyanmetallen, säuert an und bestimmt nach a. Am besten gelingt die Reduction auf folgende Weise. Man versetzt die abgewogene Menge Ferridcyanmetall mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, kocht und fügt eine concentrirte Eisenvitriollösung allmählich und in kleinen Portionen zu, bis die Farbe des

*) Um sich am Anfang, wenn man sich auf die Farbenänderung allein nicht verlassen will, die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die Ueberführung wirklich vollendet ist, kann man wohl auch einen Tropfen auf einem Teller mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammenbringen, der dadurch nicht mehr blau werden darf.

Niede
Oxy
filtrir
Der E
den d
den k
den S
in der
so ko
lauge,
und v
/)
sich z
Labor
sache,
trirte
kaliun
2 (H₂,
so er
erhiel
dünn
finden
dung
lösung
Jod g
sung
walter
stump
gem l

S
zuglei
salzfa
da au
Man
durch
techni
reinen
nes Fe
der le
von d

*)
**)

Niederschlag schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxydul-Oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünne nunmehr auf 300 CC., mische, filtrire und nehme die Bestimmung in Proben zu 50 oder 100 CC. vor. Der Fehler, den man hierbei durch Nichtbeachtung des Raumes macht, den der Niederschlag einnimmt, ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Sind die Ferro- oder Ferridcyanverbindungen unlöslich, aber — wie in den meisten Fällen — durch kochende Kalilauge vollständig zerlegbar, so kocht man die abgewogene Menge andauernd mit überschüssiger Kalilauge, fügt, falls Ferridcyanmetalle mit im Spiele sind, Eisenvitriol zu und verfährt genau wie zuvor angegeben.

β. Nach E. Lenssen. Statt des beschriebenen Verfahrens lässt sich zur Bestimmung des Ferridcyans auch folgende, ebenfalls in meinem Laboratorium ermittelte Methode anwenden. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn man Ferridcyankalium, Jodkaliumlösung und concentrirte Salzsäure zusammenbringt, sich für jedes Aequivalent Ferridcyankalium (329,5) 1 Aeq. Jod (127) ausscheidet: $(H_3, Cfdy) + HJ = 2(H_2, Cfy) + J$. Bestimmt man nun das freigewordene Jod nach §. 146, so erfährt man die Menge des Ferridcyankaliums. In vier Versuchen erhielt Lenssen 99,22, — 101,7, — 102,1, — 100,5 statt 100. — Verdünnung der Flüssigkeit darf erst nach dem Zusatz der Salzsäure stattfinden. — C. Mohr*) erhielt noch genauere Resultate, als er die Bildung der Ferrocyanwasserstoffsäure dadurch vermied, dass er Zinkvitriollösung zusetzte und somit statt jener Ferrocyanzink erhielt, welches von Jod gar nicht zersetzt wird. Man versetzt nach ihm die verdünnte Lösung des Ferridcyankaliums mit Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, fügt einen Ueberschuss von eisenfreier Zinkvitriollösung zu, stumpft dann die freie Säure mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. 3.

γ. Nach E. Bohlig**).

Soll Ferrocyankalium in einer Flüssigkeit bestimmt werden, welche zugleich Rhodankalium enthält, z. B. in der rohen Lauge der Blutlaugensalzfabriken, so lässt sich die in α. angegebene Methode nicht anwenden, da auch die Rhodanwasserstoffsäure die Uebermangansäure reducirt. — Man kann sich alsdann der folgenden, auf Ausfällung des Ferrocyan durch Kupfervitriollösung beruhenden Methode bedienen, welche eine für technische Zwecke noch genügende Genauigkeit zulässt. Man löse 10 Grm. reinen Kupfervitriol zu 1 Liter, — andererseits 4 Grm. reines und trockenes Ferrocyankalium ebenfalls zu 1 Liter. — Man setze nun zu 50 CC. der letzteren Lösung, worin 0,2 Grm. Ferrocyankalium enthalten sind, von der in einer Bürette befindlichen Kupfervitriollösung bis zur vollstän-

*) Annal. d. Chem u. Pharm. 105. 62.

**) Polytechn. Notizblatt. 16. 81.

digen Ausfällung des Ferrocyan. Um diesen Punkt genau zu erkennen, taucht man von Zeit zu Zeit einen Streifen Filtrirpapier in die braunrothe Flüssigkeit, welcher, den Niederschlag von Ferrocyan Kupfer zurückhaltend, das helle Filtrat einsaugt. Anfangs wird der feuchte Papierstreifen, mit Eisenchlorid benetzt, tief dunkelblau, allmählich nimmt die Reaction ab und endlich verschwindet sie. Man kennt jetzt den Wirkungswerth der Kupfervitriollösung auf Ferrocyan kalium und kann daher mittelst derselben Lösungen von unbekanntem Ferrocyan gehalt in gleicher Weise prüfen. — Sind Schwefelalkalimetalle zugegen, so werden dieselben erst durch Kochen mit kohlen saurem Bleioxyd entfernt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titirt dann.

§. 148.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jods durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel in ein zur Gewichtsbestimmung sich eignendes Schwefelmetall oder in schwefelsauren Baryt überführen und deren Gewicht bestimmen.

a. Die maassanalytische Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von Jod ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Derselbe bediente sich alkoholischer Jodlösung. Da aber solche, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, nach und nach ihren Gehalt ändert, so wendet man besser eine Auflösung von Jod in Jodkalium an. — Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:



1 Aeq. J = 127 entspricht 1 Aeq. HS = 17. Es ist dies aber, nach Bunsen, nur dann sicher der Fall, wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff 0,04 Procent nicht übersteigt, weshalb jede, die einen grösseren Gehalt hat, erst mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser so zu verdünnen ist, dass sie den angegebenen Concentrationsgrad nicht übersteigt.

Bei Bestimmung grösserer Schwefelwasserstoffmengen kann man die nach §. 146 bereitete Jodlösung geradezu anwenden, bei Prüfung schwacher Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltiger Mineralwasser, wendet man dagegen besser eine fünfmal verdünntere Lösung an, welche im Cubikcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Jod enthält.

Die Ausführung des Versuchs erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Aufmerksamkeit. Man messe oder wäge zu-

erst e
dünn
ster u
der J
die B
annäh
brauc
sung,
die M
in ge
bestim
jetzt
Bläu
der d
erfor
220 C
empfe
dünn
endig
forde
gleich
Wass
heit f
gelte
Versu
letzt
abgez
übere

wasse
von s
(§. 12
lich s
nes F
ser, d

*)
Wasse
**

†
stoffh
probe
weil c
Endre

erst eine gewisse Menge des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers ab, ver-
 dünne erforderlichen Falls nach Angabe, setze etwas dünnen Stärkeklei-
 ster und dann unter stetem Umrühren oder Umschwenken so lange von
 der Jodlösung zu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Man erfährt so
 die Beziehung zwischen dem Schwefelwasserstoffwasser und der Jodlösung
 annähernd, aber noch nicht genau. Setzen wir den Fall, wir hätten ge-
 braucht zu 220 CC. des Schwefelwasserstoffwassers 12,0 CC. einer Jodlö-
 sung, welche im CC. 0,000918 Grm. Jod enthält*). Man bringe jetzt fast
 die Menge Jodlösung in den Kolben, welche erforderlich ist, lasse dann das
 in geeigneter Weise nach Gewicht oder Maass bestimmte oder später zu
 bestimmende Quantum Schwefelwasserstoffwasser einfließen**), füge zu der
 jetzt farblosen Flüssigkeit dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung bis zur
 Bläuung. Hierdurch vermeidet man den Verlust an Schwefelwasserstoff,
 der durch Verdunstung und Oxydation stattfindet. — In obigem Falle
 erforderden 256 CC. Wasser 16,26 CC. Jodlösung, d. i. berechnet auf
 220 CC. Wasser 13,9 CC., somit 1,9 CC. mehr, als ohne Anwendung der
 empfohlenen Vorsicht. — Aber auch jetzt darf man, wenn mit so ver-
 dünnter Jodlösung gearbeitet worden ist, den Versuch noch nicht als be-
 endet ansehen; man muss vielmehr untersuchen, wie viel Jodlösung er-
 forderlich ist, um einem dem angewandten Schwefelwasserstoffwasser
 gleichen Quantum mit Stärkekleister versetztem schwefelwasserstofffreien
 Wasser von gleicher Temperatur***) und möglichst ähnlicher Beschaffen-
 heit †) dieselbe Bläuung zu ertheilen, welche man bei dem Versuch hat
 gelten lassen, und dieses Quantum von dem abziehen, welches bei dem
 Versuche verbraucht worden ist. So mussten aus diesem Grunde im zu-
 letzt erwähnten Falle von den verbrauchten 16,26 CC. Jodlösung 0,5 CC.
 abgezogen werden. Operirt man auf diese Weise, so sind die Resultate
 übereinstimmend und richtig (Analytische Belege Nro. 99).

b. Nach Fr. Mohr, etwas modificirt. Man bringt die Schwefel-
 wasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer etwas überschüssigen Lösung
 von arsenigsaurem Natron, deren Gehalt mit Jodlösung festgestellt ist
 (§. 127. 6. a.), zusammen und fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deut-
 lich sauer reagirt. Man verdünnt auf 300 CC., filtrirt durch ein trocke-
 nes Filter, überzeugt sich in einer Probe durch Schwefelwasserstoffwas-
 ser, dass die Lösung noch arsenige Säure enthält und bestimmt dann in

*) Ich führe hier die Zahlen an, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher
 Wassers erhielt.

**) Vergl. Analyt. Belege Nr. 99.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 186.

†) In dieser Beziehung empfehle ich für den Fall, dass das schwefelwasser-
 stoffhaltige Wasser doppelt kohlensaures Natron enthält, auch dem zur Gegen-
 probe dienenden Wasser eine etwa gleiche Menge des Bicarbonates zuzusetzen,
 weil die Anwesenheit dieses Salzes einen geringen Einfluss auf das Eintreten der
 Endreaction hat.

100 CC., nach Zusatz gepulverten doppelt kohlensauren Natrons, den Rest der arsenigen Säure. Zieht man die zuletzt verbrauchte Jodlösung, nachdem man sie mit 3 multiplicirt hat (weil von den 300 CC. nur 100 dem Versuche unterworfen wurden), von der ab, welche der angewandten arsenigen Säure entspricht, so erhält man die dem vorhandenen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Jodlösung. Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass jetzt 2 Aeq. Jod 3 Aeq. HS entsprechen, denn 1 Aeq. AsO_3 zersetzt einestheils 3 HS zu AsS_3 und 3 HO, anderentheils verlangt es 2 Aeq. Jod, um in Arsensäure überzugehen.

Sehr verdünnte Schwefelwasserstofflösungen können nach diesem Verfahren nicht geprüft werden, da aus solchen das ausgeschiedene Schwefelarsen sich erst nach langer Zeit absetzt, und ein sehr kleiner Theil immer gelöst bleibt*).

c. Man bringt das Schwefelwasserstoffwasser mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron zusammen, fügt Salzsäure zu, lässt absetzen und bestimmt das Schwefelarsen nach §. 127. Resultate bei irgend gehaltreicherem Schwefelwasserstoffwasser genau (Analytische Belege Nro. 99), bei sehr verdünntem dagegen zu niedrig, weil etwas Arsensulfür gelöst bleibt. Bei Analyse des Weilbacher Wassers lieferte mir daher diese Methode nur 0,006621 und 0,006604 pro M., während zu derselben Zeit der Quelle entnommenes Wasser mit Jod titirt 0,007025 pro M. HS ergeben hatte. — Statt der arsenigen Säure kann man sich zum Fällen auch des Kupferchlorids oder einer Silberlösung bedienen und in dem abfiltrirten Schwefelkupfer den Schwefel als schwefelsauren Baryt (nach §. 148. II.), oder in dem Schwefelsilber das Silber als Chlorsilber bestimmen. Bei Anwendung von Kupferchlorid fallen bei sehr verdünnten Flüssigkeiten die Resultate ebenfalls etwas zu niedrig aus, — ob dies auch bei Silberlösung der Fall, darüber fehlen mir specielle Erfahrungen. Als geeignetste Silberlösung empfiehlt Lyte**) eine Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, die man mit einigen Tropfen Ammon versetzt hat.

Bei Mineralwassern ist die Methode a. immer vorzuziehen, wenn ihre Genauigkeit nicht durch Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt wird.

d. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man ihn, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen handelt, am besten erst durch mehrere U-förmige in den Schenkeln kugelförmig aufgeblasene Röhren (Fig. 75 auf S. 386), welche eine alkalische Auflösung von arsenigsaurem Natron enthalten, dann durch ein auf dem Ausgang der letzten Röhre befestigtes Rohr, welches mit Natronlauge

*) Schwefelwasserstoffwasser, welches im Liter 0,003 HS enthielt, gab mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure erst nach 12 Stunden einen abfiltrirbaren Niederschlag.

**) Compt. rend. 43. 765.

befeuchtete Glasscherben enthält, mischt zuletzt die Flüssigkeiten und verfährt nach b. oder c. — Sollen dagegen kleine Quantitäten Schwefelwasserstoff bestimmt werden, welche in einer grossen Menge von Luft etc. enthalten sind, so lässt man zweckmässig das fragliche Gasgemenge in einzelnen kleinen Blasen eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium passiren, deren Volumen und Jodgehalt bekannt ist und welche sich in einer langen, in schräger Lage befestigten, gegen Sonnenlicht geschützten Glasröhre befindet. Bestimmt man schliesslich das noch vorhandene Jod mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man aus der Differenz die Jodmenge, welche durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt worden ist, also jenem entspricht. Das Volumen des Gasgemenges erfährt man, indem man das Wasser misst, welches aus dem das Gas ansaugenden Aspirator ausgeflossen ist. Die Anordnung der Absorptionsröhre ist dieselbe, welche bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgebildet werden wird. Die das Gas in das Absorptionsrohr einführende dünne Glasröhre darf jedoch bei Schwefelwasserstoffbestimmungen nicht mit einer Kautschukverlängerung versehen werden.

II. Abscheidung und Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen.

A. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure beruhen.

1. Methoden auf trockenem Wege.

a. *Oxydation durch salpetersaure Alkalien* (anwendbar bei allen Schwefelverbindungen). Verlieren die Schwefelverbindungen beim Erhitzen keinen Schwefel, so mengt man die abgewogene, gepulverte Substanz mit 3 Thln. wasserfreiem kohlen-sauren Natron und 4 Thln. Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlen-saurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Platin- oder auch Porzellantiegel (der aber etwas angegriffen wird) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen, erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat, welches allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthält, die Schwefelsäure nach §. 132. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlen-saure Salz bestimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise. — Bei Anwesenheit von Blei leitet man, um die in die alkalische Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, Kohlensäure in die Lösung der Schmelze, bevor man abfiltrirt. — Verlieren dagegen die Schwefelverbindungen beim Erhitzen Schwefel, so mengt man die fein gepulverte Verbindung mit 4 Thln.

kohlensaurem Natron, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem, völlig trockenem Kochsalz und verfährt wie zuvor angegeben.

b. *Oxydation durch chlorsaures Kali.* Die Oxydation von Schwefelmetallen durch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron ist wiederholt empfohlen worden. Sie hat das Angenehme, dass die in der Schmelze befindliche Schwefelsäure sich leichter in reinen schwefelsauren Baryt überführen lässt, als wenn salpetersaure Salze zugegen sind, dagegen das Gefährliche, dass — wenigstens bei den gewöhnlich empfohlenen Verhältnissen: 1 Thl. Schwefelmetall, 3 Thle. chlorsaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron (oder 4 Thle. kohlensaures Natronkali) — manche Schwefelmetalle, z. B. Fahlerz, Schwefelantimon, äusserst heftige Explosionen veranlassen*), während dies bei anderen nicht der Fall ist. Auch gelingt bei manchen Schwefelverbindungen, z. B. Eisenkies, Kupferkies (Fr. Mohr), die Aufschliessung nicht vollständig. — Man muss daher mit Anwendung des chlorsauren Kalis in einer wie in der anderen Beziehung sehr vorsichtig sein.

c. *Oxydation durch Chlorgas* (nach Berzelius und H. Rose, namentlich empfehlenswerth für Sulfosalze von complicirterer Zusammensetzung). Man bedient sich des folgenden oder eines ähnlich construirten Apparates:

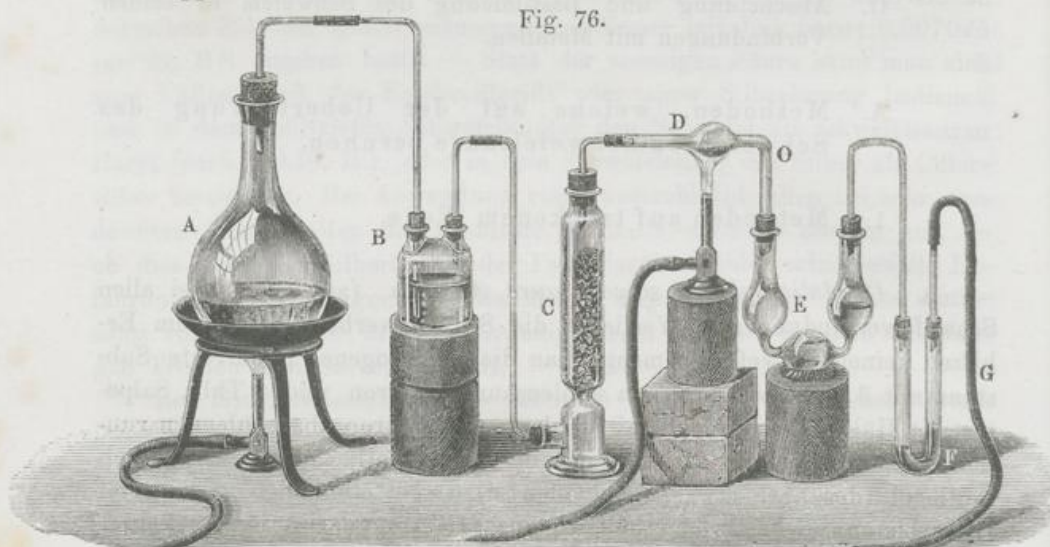


Fig. 76.

A ist der Chlorentwicklungsapparat**), *B* enthält concentrirte Schwefelsäure, *C* Chlorcalcium. In der Kugelröhre *D* befindet sich die zu

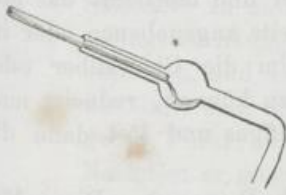
*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 128.

**) 18 Thle. Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem Braunstein vermischt, werden mit einer völlig erkalteten Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser auf einmal übergossen. Nach dem Umschütteln beginnt eine gleichmässige Chlorentwicklung, die — wenn sie abnimmt — durch gelindes Erhitzen beschleunigt wird.

zersetzende abgewogene Schwefelverbindung, *E* ist der Wasser (oder — bei Anwesenheit von Antimon — eine Auflösung von Weinsäure in verdünnter Salzsäure) enthaltende Recipient, *F* ein gleichfalls etwas Wasser enthaltendes U-förmiges Rohr, *G* führt das entweichende Chlor in einen feuchten Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon.

Sobald der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel *D*, dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Fig. 77).

Fig. 77.



Wenn der Apparat mit Chlor gefüllt ist, verbindet man *D* mit *C* und lässt nun das Chlor erst in der Kälte auf das Schwefelmetall einwirken. Sobald keine Veränderung mehr stattfindet, und der Recipient *E* ganz mit Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man die Kugel *D* ganz gelinde und sorgt auch, indem man die Röhre *O* warm hält, dass sie sich nicht etwa durch den Sublimat eines flüchtigen Chlormetalls verstopft.

Die Schwefelverbindung wird durch das Chlor völlig zerlegt, die Metalle gehen in Chlormetalle über, welche theils in der Kugel zurückbleiben, theils — sofern sie flüchtig sind, wie Chlorantimon, Chlorarsen, Quecksilberchlorid — in die Vorlage übergehen; der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorschwefel, welcher in den Recipienten *E* fließt. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure, und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in *E* in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. Die Operation ist beendigt, wenn aus der Kugel nichts mehr — als etwa Eisenchlorid, dessen vollständige Verflüchtigung man nicht abzuwarten braucht — abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Kugelhöhre von *D* nach *O* hin und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel und die flüchtigen Chlormetalle nach *E*, mindestens aber an das Ende des Kugelrohres gelangen. Man lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre unter der Biegung bei *O* ab und verschliesst das abgeschnittene, meist einen Theil der flüchtigen Chlorverbindungen enthaltende Ende mit einer hinten zugeschmolzenen, innen befeuchteten Glasröhre, indem man diese darüber stülpt. Man lässt Alles 24 Stunden stehen, damit während dieser Zeit die flüchtigen Chlormetalle Feuchtigkeit anziehen und sich dann in Wasser ohne Erhitzung lösen, löst die in dem abgeschnittenen Röhrenende enthaltenen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure, spült es aus, vereinigt diese Lösung mit dem Inhalte der Röhren *E* und *F*, erwärmt sehr gelinde, bis das freie Chlor verjagt ist, und lässt noch so lange stehen, bis der abgeschiedene Schwefel, welcher anfangs flüssig erscheint, erhärtet ist. Man filtrirt denselben auf einem gewogenen

Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Das Filtrat fällt man mit Chlorbaryum (§. 132) und erfährt so auch die Menge des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels. — In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausser dem Chlorbaryumüberschuss die flüchtigen Chlormetalle enthält, scheidet und bestimmt man diese nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Die in der Kugelhöhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei) oder man löst sie, im Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt), in Wasser, Salzsäure, Königswasser oder einem anderen geeigneten Mittel und bestimmt das Metall, beziehungsweise die Metalle, nach den bereits angegebenen oder im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Um die Chlorsilber oder Chlorblei enthaltende Kugelhöhre zurückwägen zu können, reducirt man die Chlormetalle zweckmässig durch Wasserstoffgas und löst dann die Metalle in Salpetersäure.

d. *Oxydation durch Quecksilberoxyd* (nach Bunsen). Diese Methode, deren Details bei der Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern (§. 188. a. 4.) angegeben werden sollen, eignet sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in flüchtigen Verbindungen, oder in solchen, welche beim Erhitzen Schwefel entweichen lassen.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff abgebende Säuren**).

α. Man wägt die Schwefelmetalle im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliesst man die Flasche. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht, und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

aa. Aller Schwefel ist oxydirt worden. Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt in der klaren**) Flüssigkeit die gebildete Schwefelsäure nach §. 132. (Man versäume nicht, den Nie-

*) Bei Anwesenheit von Blei, Baryt, Strontian, Kalk, Zinn und Antimon ist die Methode b. der Methode a. vorzuziehen.

**) Klar kann die Flüssigkeit natürlich nur dann sein, wenn die Metalle abwesend sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Sind solche zugegen, so verfähre man nach bb., weil sich dann die vollständige Oxydation des Schwefels weniger sicher erkennen lässt.

erschlag vollständig mit heissem Wasser auszuwaschen und nach dem Wägen zu prüfen, ob durch verdünnte Salzsäure nichts aus dem Niederschlag aufgenommen wird). Die im Filtrat befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden. Hat man irgend viel Salpetersäure angewandt, so verdampfe man deren Ueberschuss nach Zusatz von etwas salpetersaurem Kali, bevor man die Schwefelsäure fällt.

- bb. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum. Man fügt in kleinen Portionen chloresaures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit im Wasserbade. Hierdurch gelingt es häufig, den Schwefel ganz zu lösen. Sollte dies nicht eintreten, und zeigt sich der abgeschiedene Schwefel rein gelb, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war. Bleibt ein fixer Rückstand (gewöhnlich eingesprengter Quarz, Gangart etc., aber möglichenfalls auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt etc.), so ist dessen Gewicht von dem des unreinen Schwefels abzuziehen. In der von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie in aa. und addirt die daraus berechnete Schwefelmenge zu der direct gewogenen. Enthält der beim Glühen des Schwefels gebliebene Rückstand ein unlösliches schwefelsaures Salz, so ist dies nach §. 132 zu zerlegen und auch der darin enthaltene Schwefel zuzuzählen.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das Zufügen von chloresaurem Kali oder von Chlorwasserstoffsäure nicht rathlich, da Gegenwart von Chlor dessen Bestimmung erschwert.

β. Man mengt das fein gepulverte Schwefelmetall durch Umschüteln in einem trockenen Kolben mit gepulvertem schwefelsäurefreien chloresauren Kali und fügt mässig concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase oder umgestülpten Kölbchen. Wenn alles chloresaure Kali zersetzt ist, erwärmt man gelinde, zuletzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Je nachdem aller Schwefel gelöst ist oder nicht, verfährt man sodann nach α. aa. oder bb. Dass man im letzten Falle sogleich verdünnt und abfiltrirt, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure und chloresaurem Kali lässt sich die Oxydation des Schwefels bewirken.

γ. Statt der in α. und β. genannten Oxydationsmittel wendet man öfters auch nur starkes Königswasser an, doch gelingt dann eine vollständige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure seltener.

b. *Oxydation des Schwefels durch Chlor in alkalischer Lösung, nach Rivot, Bendant und Daguin* *).

Man erhitzt das sehr fein gepulverte Schwefelmetall oder den Rohschwefel (denn auch zur Schwefelbestimmung in solchem eignet sich die Methode) mehrere Stunden lang mit schwefelsäurefreier Kalilauge (wodurch freier Schwefel, sowie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons gelöst werden), und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, welche in Form schwefelsauren Kalis gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (§. 132). Arsen und Antimon gehen als Säuren mit dem Schwefel in die alkalische Lösung über; nicht so vorhandenes Blei, es geht in Hyperoxyd über und bleibt vollständig ungelöst, daher die beschriebene Methode bei Anwesenheit von Schwefelblei besonders zu empfehlen ist. Bei Gegenwart von Schwefeleisen bildet sich erst schwefelsaures Kali und Eisenoxydhydrat, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in eisensaures Kali überzugehen beginnt. Sobald sich daher die Flüssigkeit roth zu färben anfängt, unterbricht man den Chlorstrom und erwärmt — um die Eisensäure zu zerstören — einige Augenblicke mit etwas Quarzpulver.

Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens tritt zuweilen, namentlich bei Anwesenheit von Quarzsand, Eisenkies, Kupferoxyd etc. eine heftige Entwicklung von Sauerstoff ein. Wenn diese Zersetzung beginnt, widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors. Man kann sie jedoch bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen aufs Feinste pulvert.

B. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelmetall beruhen.

a. Zur Bestimmung des Schwefels in den in Wasser löslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden verfährt man, sofern sie überschüssigen Schwefel nicht enthalten, am besten nach §. 148. I. b. oder c. — Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder — wenn nur Alkalimetalle zugegen sind — auch wohl durch Glühen mit 5 Thln. Chlorammonium in einem Porzellantiegel zerlegt. — (Enthalten die genannten Verbindungen überschüssigen Schwefel, so oxydirt man zum Behufe der Schwefelbestimmung entweder durch Chlor in alkalischer Lösung oder man verfährt nach B. c. oder nach C.; — enthalten sie unterschwefligsaures oder schwefligsaures Salz, so verfährt man nach §. 168.

b. Auch direct kann man den in alkalischen Flüssigkeiten als Einfach-Schwefelmetall oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall enthaltenen

*) Compt. rend. 1835. 855. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 134.

Schwefel titriren, und zwar entweder mittelst einer ammoniakalischen Zinklösung oder mit einer ammoniakalischen Silberlösung von bekanntem Titre. Man setzt von jener so lange zu der Schwefelalkalimetalllösung, bis ein Tropfen alkalischer Bleilösung *) und ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, neben einander auf Filtrirpapier gebracht, an der Durchdringungsstelle keine schwarze Linie mehr erzeugen (Fr. Mohr **); oder von dieser zu der mit Ammon versetzten und erhitzten Flüssigkeit, bis weitere Silberlösung in einer abfiltrirten Probe nur noch eine schwache Trübung erzeugt (Lestelle). Die Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, z. B. zur Bestimmung des Schwefelnatriums in Soda-lauge etc.

c. Lässt sich aus Schwefelmetallen durch Erhitzen mit Salzsäure aller Schwefel als Schwefelwasserstoff austreiben, so kann man die Substanz in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung und zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffs erhitzen und letzteren nach §. 148. I. d. mittelst einer Auflösung von arsenigsauerm Natron bestimmen. — Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so empfiehlt sich zur Entbindung des Schwefelwasserstoffs der Apparat, welcher auf Seite 368, als zur Austreibung der Kohlensäure dienlich, abgebildet und beschrieben ist. — Bei Polysulfureten ist der in dem Entwicklungskolben abgeschiedene Schwefel abzufiltriren und zu wägen.

C. Methode, welche auf der Abscheidung und Wägung des Schwefels beruht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern (alkalischen Polysulfureten) bedient man sich nach M. Mortreux ***) zweckmässig des folgenden Verfahrens. Man extrahirt 10 Grm. mit ausgekochtem Wasser, erhöht das Filtrat durch Auswaschen auf 100 Grm. oder CC. und bringt 10 Grm. oder CC., welche alsdann den löslichen Theil von 1 Grm. Substanz enthalten, in eine mit einem Glashahn versehene, 40 bis 45 CC. fassende Bürette, deren unterer Auslauf schräg abgeschnitten und eng ist. Man fügt jetzt, unter zeitweisem Umschütteln der verstopften Bürette, eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (1 Thl. Jod, 1 Thl. Jodkalium, 5 Thle. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit eben ganz entfärbt ist, und eine Probe ein mit Eisenvitriollösung getränktes und getrocknetes Papier nicht mehr bräunt. Nachdem man nun 8 bis 10 CC. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hat, verstopft man, drückt mit dem Finger auf den Stopfen und schüttelt. Man hält jetzt die Bürette eine Zeit lang verkehrt, dreht sie dann um, lässt die Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff fast ganz in ein gewogenes Schälchen abfließen, bringt eine neue

*) Aus Bleizucker, weinsteinsauerm Natronkali und Natronlauge durch Erhitzen zu bereiten. — **) Lehrbuch der Titrimethode, 2te Aufl. 379.

***) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 390.

Portion Schwefelkohlenstoff in die Bürette, mischt, lässt den Schwefelkohlenstoff wieder in das Schälchen ablaufen und wiederholt endlich diese Operation noch einmal. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wägt man den zurückbleibenden Schwefel.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

1. Salpetersäure.

I. Bestimmung.

Wenn man freie Salpetersäure in einer Lösung hat, welche keine andere Säure enthält, so bestimmt man dieselbe am einfachsten maassanalytisch, indem man sie mit einer verdünnten Natronlauge von bekanntem Gehalt neutralisirt (vergl. den speciellen Theil, Abschnitt Acidimetrie). — Auch folgende Methode führt zum Ziel. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft die Lösung langsam an der Luft bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt die nicht mehr alkalische Lösung, wäscht den durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Ueberschuss des Barytwassers gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 101 und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Endlich lässt sich freie Salpetersäure auch in der Art auf einfache Weise bestimmen, dass man sie mit Ammon übersättigt, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne verdampft und den bei 110 bis 120° C. getrockneten Rückstand ($\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$) wägt (Schaffgotsch).

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Salpetersäure.

Die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist eine wichtige und zuweilen schwierige Aufgabe. Mit ihrer Lösung haben sich in neuerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Ich muss von vornherein rathen, die Methode, welche man bei einer Untersuchung zu wählen gedenkt, vorerst an abgewogenen Mengen eines reinen salpetersauren Salzes wiederholt zu prüfen, auf dass man das Verfahren genau kennen lerne und sich zunächst die Geschicklichkeit erwerbe, ohne welche bei den zum Theil complicirten Methoden ein Gelingen nicht erwartet werden kann. Bei der grossen Zahl von Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, muss ich mich darauf beschränken, die einfachsten und besten anzuführen.

a. *Methoden, welche auf der Verflüchtigung der Salpetersäure auf trockenem Wege beruhen.*

α. In Salzen, welche schwere Metalloxyde oder Erden enthalten, kann die Bestimmung der Salpetersäure durch blosses Glühen der wasserfreien Verbindungen bewerkstelligt werden. Ist man sicher, dass die Oxyde in dem Zustande zurückbleiben, in welchem sie in dem zersetzten Salze enthalten waren, so giebt der Gewichtsverlust geradezu den Gehalt an Salpetersäure an.

β. Liegen salpetersaure Salze vor, deren Glührückstände keine constante Zusammensetzung haben, oder bei deren Glühen die Tiegel stark angegriffen werden (salpetersaure Alkalien, salpetersaure alkalische Erden), so schmelzt man die wasserfreie, auch von organischen und sonstigen flüchtigen Körpern freie Substanz mit einem nicht flüchtigen Schmelzmittel und bestimmt die Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust. Als Schmelzmittel sind vorgeschlagen worden: Boraxglas von v. Schaffgotsch *) (auf 1 Nitrat 3 Thle. Boraxglas), saures chromsaures Kali von Persoz **) (auf 1 Nitrat etwa 2 Thle. saures chromsaures Kali) und Kieselsäure von Reich ***). Alle drei liefern befriedigende Resultate, wenn die Versuche mit genauer Kenntniss und sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Schmelzmittel angestellt werden †). Am meisten empfiehlt sich (weil sich das Schmelzmittel leicht beschaffen lässt, und die Ausführung am leichtesten und sichersten gelingt) die Kieselsäure. — Ich beschreibe die Methode im Folgenden in ihrer Anwendung auf Kali- oder Natron-Salpeter.

Man schmelzt denselben bei niederer Temperatur, giesst ihn in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert und trocknet das Pulver vor dem Abwägen nochmals scharf. Man bringt jetzt in einen Platintiegel 2 bis 3 Grm. Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des nach Angabe vorbereiteten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist. — Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich der gesuchten Menge Salpetersäure. — Schwefelsaure Salze oder Chloralkalimetalle werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so können sich letztere verflüchtigen. Die Einwirkung reducirender Gase ist zu vermeiden. Die Beleganalysen, welche Reich a. a. O. mittheilt, sowie in meinem

*) Poggend. Annal. 57. 260.

**) Répertoire de Chim. appliqué 1861. 253. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 85.

***) Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift 1861. Nr. 21. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 86.

†) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 181.

Laboratorium ausgeführte Analysen *) gaben sehr befriedigende Resultate.

b. *Methode, welche auf dem Abdestilliren des Salpetersäurehydrats beruht.*

Durch Destillation salpetersaurer Salze mit mässig verdünnter Schwefelsäure lassen sich alle salpetersauren Salze zersetzen. Das in die Vorlage übergehende Salpetersäurehydrat lässt sich dann nach I. maassanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmen. Dieses schon von Gladstone**) empfohlene Verfahren ist neuerdings von H. Rose und Finkener***) sorgfältig studirt worden. Um genaue Resultate zu erhalten, destillirt man 1 bis 2 Grm. des salpetersauren Salzes mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser. Auf 1 Grm. Salpeter nehme man 5 CC. Schwefelsäure und 10 CC. Wasser. Die Destillation geschieht entweder unter Anwendung eines Thermometers bei 160° bis 170° C. im Paraffin- oder Sandbad (Zeitdauer der Destillation bei 1 bis 2 Grm. Salpeter 3 bis 4 Stunden) oder im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Wasserbades. Letzteres Verfahren ist das bessere. — Zu ersterem verbindet man den ausgezogenen und abwärts gebogenen Hals der tubulirten Retorte mit einer U-förmigen Röhre mit kugelförmigen Erweiterungen, so unten wie an den Schenkeln. Diese Vorlage enthält eine abgemessene Menge Normal-Natron- oder Kalilauge (§. 215). — Die Destillation im luftleeren Raum lässt sich, ohne Anwendung einer Luftpumpe, nach Finkener also ausführen: Man bringt die abgemessene Menge von Wasser und concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte und die erforderliche Menge titrirter Kali- oder Natronlösung, die man bis zu 30 CC. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 CC. Inhalt. Darauf verbindet man mittelst einer Kautschukröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dass die ausgezogene Spitze der Retorte bis nahe in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe dann sofort luftdicht und entfernt zugleich die Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben abgekühlt wird. Die Menge der übergegangenen Salpetersäure wird schliesslich durch Rücktitrirung des noch freien Alkalis gefunden. Fürchtet man, durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure in die Vorlage getrieben zu haben, so kann man durch Erhitzung des Kolbens und Abkühlung der Retorte Wasser in diese destilliren, worauf

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 184.

**) Journ. f. prakt. Chem. 64. 442.

***) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 309.

dann
so er
tate
Bei
zur
Silbe
oxyd

Alka
dass
anal
Lösu
Nach
sitze
dari
Gan
wur
früh
saur
von
gute

hyd
dure
gros
Aus
lich
filtr
dess

von
Um
4 H

sch
der

dann die Destillation aus der Retorte noch einmal wiederholt wird. Das so erhaltene Destillat ist stets frei von Schwefelsäure, daher die Resultate sehr genau. Die Base bleibt als schwefelsaures Salz in der Retorte. Bei Anwesenheit von Chlormetall setzt man dem Inhalte der Retorte eine zur Zersetzung des Chlormetalles genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds oder — wenn viel Chlormetall zugegen ist — feuchten Silberoxydes zu. Man erhält alsdann die Salpetersäure gänzlich frei von Chlor.

c. *Methoden, welche auf der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Alkalien und alkalische Erden beruhen.*

α. Salpetersaure Salze, deren Basen durch ätzende oder kohlen-saure Alkalien vollständig abgeschieden werden, kann man — vorausgesetzt, dass sich basische Salze nicht mit niederschlagen — einfach in der Weise analysiren, dass man sie mit einer überschüssigen Menge einer titrirten Lösung von Kali oder Natron oder auch von kohlen-saurem Alkali kocht. Nach dem Erkalten verdünnt man auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Liter, mischt, lässt ab-sitzen, zieht einen Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit ab, bestimmt darin das noch freie Alkali und erfährt, nach Berechnung vom Theil aufs Ganze, die Menge des durch Salpetersäure gebundenen. Dieses Verfahren wurde von Langer und Wawnikiewicz *) angewandt, war aber schon früher genau bekannt **). Hayes erhielt mittelst desselben bei salpeter-saurem Silberoxyd und salpetersaurem Wismuthoxyd gute, bei Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch kohlen-saures Natron minder gute Resultate ***).

β. In salpetersauren Salzen, deren Basen durch Baryt- oder Kalk-hydrat oder durch die kohlen-sauren Salze der genannten Basen (oder auch durch Schwefelbaryum) gefällt werden, kann man die Salpetersäure mit grosser Genauigkeit in der Art bestimmen, dass man nach geschehener Ausfällung in der Kälte oder Hitze filtrirt, durch das Filtrat erforder-lichen Falles Kohlensäure leitet, bis aller Baryt ausgefällt ist, erhitzt, filtrirt und im Filtrat den Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt. 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Salpetersäure.

d. *Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.*

α. Die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenchlorür ist zuerst von Pelouze †) zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema: $6 \text{FeCl} + \text{KO,NO}_5 + 4 \text{HCl} = 4 \text{HO} + \text{KCl} + 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2$.

Pelouze benutzt diese Grundlage in der Art, dass er eine über-schüssige bekannte Menge Eisenchlorür anwendet und den noch vorhan-denen Rest mit Chamäleon bestimmt. Seine die Ausführung betreffende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 230.

***) Vergl. meine Anleit. zur quant. Analyse, 4te Aufl. §. 149. II. e.

***) H. Rose, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 306.

†) Journ. f. prakt. Chem. 40. 324.

Vorschrift, welche ich in der Anmerkung mittheile *), gibt zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, die sich kritisch mit der Methode beschäftigt haben, vergl. Fr. Mohr **), Abel und Bloxam ***). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche bestätigten es mir.

Als Gründe der mangelhaften Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydhalte entspricht; nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat; bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschuss an Eisenchlorür zu besorgen.

d. Wohl auch dann und wann Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen; namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

Es ist mir gelungen, die Ausführung so zu modificiren, dass alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas oder reines kohlen-saures Gas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome, beziehungsweise Kohlensäurestrome, erkalten,

*) Man löst 2 Grm. Clavierdraht in 80 bis 100 CC. reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen in einem etwa 150 CC. fassenden Kolben auf, der durch einen eingepasste Glasröhre enthaltenden Stopfen verschlossen ist, bringt dann 1,2 Grm. des zu prüfenden salpetersauren Kalis oder eine äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, rasch zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man die wieder hell gewordene Flüssigkeit in einen grösseren Kolben, verdünnt mit Wasser stark und verfährt nach §. 112. 2. a.

**) Lehrbuch der Titrimethode I. 216.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. p. 97, — auch Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

verstärke den Gasstrom und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, auf dass nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Gasstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung. — 168 Eisen, welche durch die Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid verwandelt worden sind, entsprechen 54 Salpetersäure. Meine, Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 217, mitgetheilten Versuche lieferten, bei Bestimmung der Salpetersäure in reinem Salpeter, 100,1 — 100,03 — 100,03 und 100,5 statt 100.

Bei Titrirung einer Salzsäure enthaltenden Eisenoxydullösung mit Chamäleonlösung erhält man nur dann richtige Resultate, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauch der Chamäleonlösung dieselben Verhältnisse in Betreff des Salzsäuregehaltes, des Verdünnungsgrades und der Temperatur obwalten, und zwar deshalb, weil neben der eigentlichen Reaction ($10 \text{ FeO} + \text{Mn}_2 \text{O}_7 = 5 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 + 2 \text{ MnO}$) eine Nebenreaction ($7 \text{ HCl} + \text{Mn}_2 \text{O}_7 = 5 \text{ Cl} + 2 \text{ MnCl} + 7 \text{ HO}$) hergeht, eine Einwirkung der Uebermangansäure auf Salzsäure, in Folge welcher etwas Chlor frei wird. Dieses Chlor wirkt bei grosser Verdünnung nicht mehr oxydirend auf Eisenoxydul, sondern es tritt ein Zustand des Gleichgewichts in der Eisenoxydul, Chlor und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ein, welcher sich ändert durch Hinzubringen einer weiteren Menge jedes einzelnen Körpers, der sich also auch in verschiedener Weise geltend macht, wenn von Anfang an die Menge der Salzsäure eine verschiedene war (Löwenthal und Lenssen*). — Da es aber schwierig ist, die obige Bedingung richtiger Resultate einzuhalten, so verfährt man bei Titrirung salzsäurehaltiger Lösungen (bei salzsäurefreien, schwefelsäurehaltigen braucht man an dem gewöhnlichen Verfahren [S. 229] nichts zu ändern) nach der folgenden Methode:

Man stellt den Titre der Chamäleonlösung mittelst in verdünnter Schwefelsäure gelösten Eisens fest, bringt die zu prüfende, das Eisen als

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 329.

Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ Liter, fügt zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers 50 CC. der Eisenoxydul-lösung, titirt mit Chamäleon, gibt wieder 50 CC. der Eisenlösung zu, titirt neuerdings, setzt wieder 50 CC. zu etc. und lässt erst die bei der dritten und vierten Titrirung erhaltenen Zahlen, welche constant sind (während die bei der ersten und zuweilen auch noch bei der zweiten Portion erhaltenen Zahlen differiren), gelten. Vom Theil aufs Ganze berechnet geben sie die dem Eisenoxydulgehalt proportionale Menge Chamäleon-lösung genau an.

β. Seit man das Eisenoxyd mit Genauigkeit direct zu titiren gelernt hat, ist es in der Regel bequemer und genauer, nicht (wie bei α.) das nach Einwirkung der Salpetersäure unoxydirt gebliebene Eisenoxydul, sondern, wie dies zuerst C. D. Braun *) vorgeschlagen und ausgeführt hat, das entstandene Eisenchlorid zu bestimmen.

Die folgende Art der Ausführung empfehle ich als die beste: Man gebraucht ausser den Erfordernissen zur Titrirung des Eisenchlorids mittelst Zinnchlorürs **) (S. 242) eine saure Eisenoxydullösung, welche man zweckmässig bereitet, indem man 100 Grm. möglichst oxydfreien Eisenvitriol in Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht zu 500 CC. löst. Da jedoch diese Lösung nicht leicht ganz oxydfrei zu erhalten ist, so bestimme man in 50 CC. den geringen Gehalt an Oxyd mit Zinnchlorür (S. 242).

Man bringt das abgewogene salpetersaure Salz sammt 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung (oder je nach Umständen mehr oder weniger) in einen langhalsigen Kolben, auf welchen ein doppelt durchbohrter Pfropf passt. Derselbe trägt zwei Glasröhren, von denen die eine fast in den Bauch des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch erstere ein, erhitzt sodann, und zwar anfangs gelinde, allmählich zum Sieden, bis die Flüssigkeit die schwärzliche Farbe verloren und die reine Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und bis das austretende Gas einen frisch mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen (ungetrockneten) Papierstreifen nicht mehr bläut. Man nimmt jetzt den Pfropf mit den Röhren weg, spült die längere nöthigenfalls ab und bestimmt nach Verdünnen des Rückstandes mit dem gleichen oder doppelten Volum Wasser das Eisenchlorid nach Seite 242. Das Erkalten zum Behufe der Titrirung des kleinen Zinnchlorürüberschusses mit Jodlösung lässt man zweckmässig im Kohlensäurestrom geschehen. — Von der verbrauchten Zinnchlorürlösung zieht man erstens den kleinen Ueberschuss ab, den man mit Jodlösung ermittelt hat, zweitens die kleine Menge, welche dem in den 50 CC. verwendeter Eisenoxydullösung ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

**) Bewahrt man das Zinnchlorür in der Seite 397 in der Anmerkung beschriebenen Flasche auf, so ändert sich der Titre desselben nicht (Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 57).

haltenen Oxyd entspricht. Der Rest giebt das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen und, wenn man dies mit 0,32143 multiplicirt, die Salpetersäure an. Die genannte Zahl folgt aus der Gleichung $6 \text{ Aeq. Fe (168)} : 1 \text{ Aeq. NO}_3 (54) = \text{das als Oxyd vorhandene Eisen} : x$.

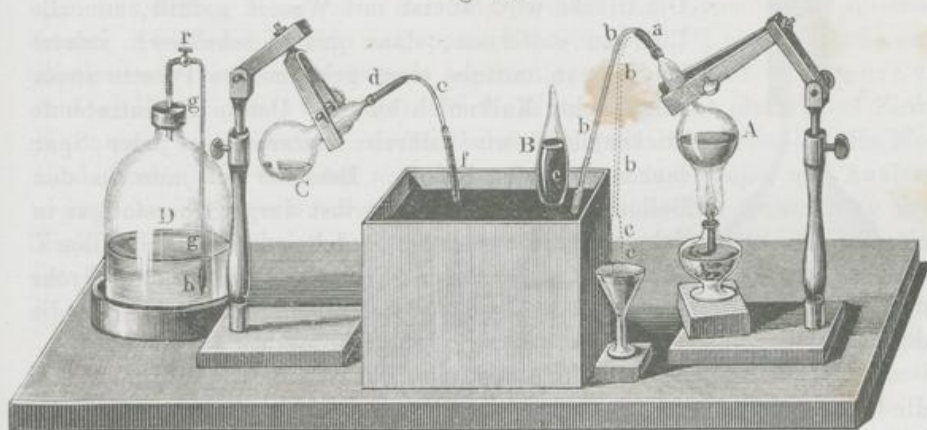
Man erkennt, dass man am besten ein für alle Mal den bekannten Eisengehalt der zur Titrestellung des Zinnchlorürs dienenden Eisenchloridlösung mit obiger Zahl multiplicirt und das Product als die 10 CC. Eisenchloridlösung entsprechende Salpetersäure-Zahl auf der Flasche notirt. — Resultate durchaus befriedigend*).

γ . Nach Schlösing**).

Die folgende Methode, welche von Schlösing namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Taback gebraucht worden ist, kann — und dies ist ein sehr wichtiger Umstand — auch bei Anwesenheit organischer Stoffe angewandt werden. Dieselbe ist kein Vorschlag, sondern eine durch vielfältige Versuche bewährte Methode.

Sie erfordert den in Fig. 78 dargestellten Apparat.

Fig. 78.



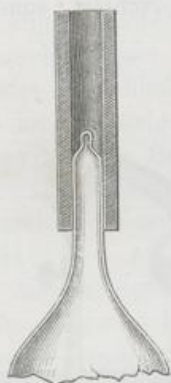
Man bringt das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon A, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 10 Cm. lange enge Kautschukröhre. — Man kocht die Lösung des Salzes, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft aus A und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 38.

***) Annal. de Chim. 3. sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. f. prakt. Chem. 62. 142.

und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch drei- bis viermal Salzsäure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre, was unerlässlich nothwendig ist, ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem eisernen Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. — Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. In etwa 8 Minuten ist die Reaction gewöhnlich beendet; ist dies der Fall, so nimmt man *c* unter *B* weg. — *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte kleine Glocke. Sie muss das drei- bis vierfache Volumen des aufzufangenden Gases fassen; bei stürmischer Gasentwicklung wird es zuweilen nöthig,

Fig. 79.



die zur besseren Abkühlung der Dämpfe in der Wanne unterzutauchen. Der obere Theil von *B* ist so ausgezogen, wie es Fig. 79 darstellt, auf dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Die Glocke wird zuerst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man mittelst einer gekrümmten Pipette zuvor ausgekochte Kalkmilch hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe soll nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst durch Sauerstoffgas in Salpetersäure zurückverwandelt werden. Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, welches an seinem anderen Ende die dünne, 10 Cm. lange Kautschukröhre *f* trägt.

Man erhitzt jetzt das in *C* enthaltene Wasser zum Kochen, bis durch die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Ballon und den Röhren ausgetrieben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, welche man mit dem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig die kleine Menge in der Spitze haftender Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Geht dies zu schnell, so drückt man *f* mit den Fingern zusammen. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *f* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters *D*, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und

lässt
reich
stin
ter

ges
als
Prüf
fried
Men
sehr
Sch
auf

in w
so g
man
kan
Best
und
Ha
thod
orga
Zink
im
Sie

dess
das
tur
dun
fließ
tal
fließ
sam
auf

L. G

lässt auf diese Weise Sauerstoff nach *C* treten. Sobald der Zweck erreicht, schliesst man *r*, trennt *h* und *f*, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die regenerirte freie Salpetersäure mittelst ganz verdünnter Natronlauge (§. 215).

Das Gelingen der Methode ist wesentlich bedingt durch vollständiges Austreiben der Luft aus *A* und *C*. Die Versuche, welche Schlösing als Belege ausgeführt hat (und ebenso die in meinem Laboratorium bei Prüfung der Methode erhaltenen Resultate *) sind in hohem Grade befriedigend. Bei kleinen Salpetersäuremengen ist es vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (unter 0,010 Grm.) wendet Schlösing einen etwas abweichenden Apparat an, in Betreff dessen ich auf die Originalabhandlung verweisen muss.

e. *Methoden, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.*

Erhitzt man ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im status nascens in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen**), so dass man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit ableiten kann. Auf dieses Princip hat zuerst Fr. Schulze***) eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet, bald darauf Harcourt †) und gleichzeitig Siewert ††). Schulze reducirt mit platinirtem Zink, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile. Letzterer hat die Methode auch (aber bis jetzt noch ohne befriedigende Erfolge) zur Analyse organischer Nitroproducte zu benutzen versucht. — Die Anwendung von Zink und Eisen scheint die günstigsten Resultate zu geben, weshalb ich im Folgenden zuerst das Verfahren von Harcourt, dann das von Siewert beschreibe.

Harcourt bedient sich des in Fig. 80 (a. f. S.) dargestellten Apparates, dessen Einrichtung ohne Weiteres verständlich ist. Man beginnt damit, das Rohr *e* in verticale Lage zu bringen, indem man es in der Tubulatur um einen Halbkreis dreht, lässt alsdann aus der Bürette eine zur Bindung des Ammoniaks mehr als genügende Menge titrirter Säure nach *d* fließen, bringt etwas Lackmustinctur hinzu, dreht die Röhre *e* horizontal und lässt auch in ihre Kugeln aus der Bürette etwas titrirte Säure fließen. Nunmehr nimmt man die Flasche *a* weg, während ihre Röhre sammt Pfropf sowie die etwas Wasser enthaltende kleine Kochflasche *b* auf dem Sandbade in unveränderter Stellung bleiben, und bringt in *a* un-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 39.

**) In saurer Lösung gelingt die Ueberführung auch, aber nicht vollständig. L. Gmelin, Martin.

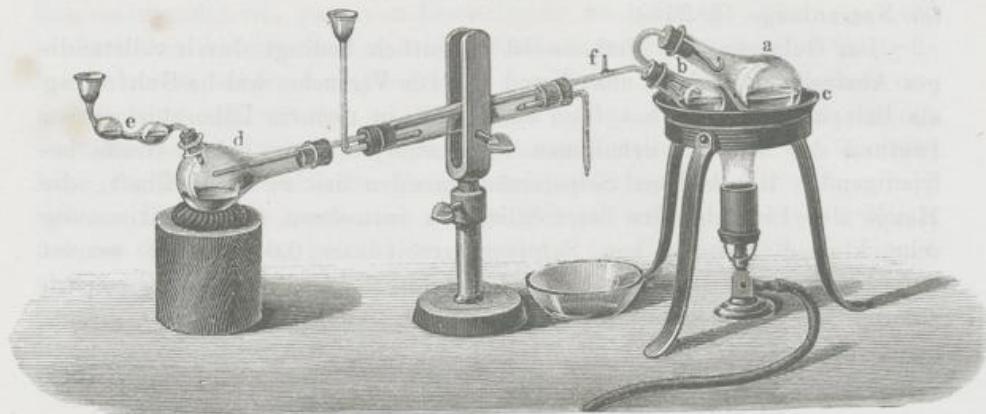
***) Chem. Centralblatt 1861. 657 u. 833.

†) Journ. of the Chem. Soc. XV. 385 u. Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 14.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125. 293.

gefähr 50 Grm. fein granulirtes Zink und etwa 25 Grm. Eisenfeile, welche durch Sieben und darauf folgendes Glühen in einem verschlossenen Tie-

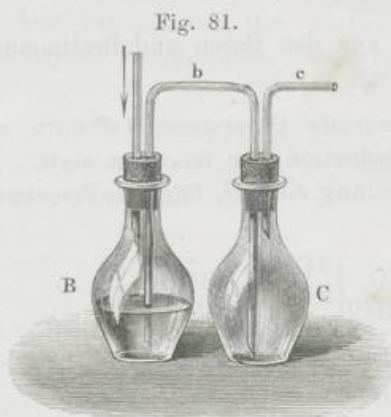
Fig. 80.



gel gereinigt worden ist, dann fügt man das abgewogene salpetersaure Salz (z. B. 0,5 Salpeter) 20 CC. Wasser und 20 CC. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht zu. — Jetzt wird der Theil des Sandbades *c*, welcher sich unter *a* befindet, erhitzt, bis der Inhalt von *a* ins Kochen kommt. Wenn die Luft- und Wasserstoffblasen die Flüssigkeit in *e* ruhig passiren, ist ein Ammoniakverlust nicht zu befürchten. Sobald die Destillation begonnen hat, stellt man die Lampe so, dass auch das Wasser in dem Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt, und die Spuren Kali, welche aus *a* übergehen, werden in *b* vollständig zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist zur weiteren Sicherheit ausgezogen und zu einem Haken aufgebogen. Die Destillation erfordert 1 bis 2 Stunden. Dieselbe kann beendigt werden, wenn Wasserstoff, welcher beim Concentrirerwerden der Kalilauge in grösserer Menge entbunden wird, die Kugelhöhre *e* 5 bis 10 Minuten lang gleichmässig passirt hat. Sobald die Flüssigkeit in *e* beim Erkalten des Apparates nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man den Kautschuckstopfen von dem kleinen Tubulus *f* weg und lässt einen Strahl Wasser durch das Kühlrohr fließen, um aus diesem die letzten Spuren Ammoniak sicher in die Vorlage zu bringen. Man gibt jetzt der Röhre *e* durch Umdrehen eine verticale Lage, spült sie mit Wasser aus, nimmt sie weg und verschliesst den Tubus der Vorlage durch einen Pfropf. Nachdem schliesslich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohrs äusserlich abgospült worden, schreitet man zum Titriren der noch freien Säure. — Die in *a* zurückbleibenden Metalle brauchen nur mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser abgospült zu werden, um für eine zweite Bestimmung anwendbar zu sein. Die einmal gebrauchten Metalle entwickeln zwar weit langsamer Wasserstoff, als blankes Zink und frisch geblühtes Eisen, aber die Ammoniakentwicklung erfolgt so

gut mit jenen als mit diesen. Chlormetalle und schwefelsaure Salze sind ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Bleioxyd scheint Zusatz von schwefelsaurem Kali rathlich. Die von Harcourt wie auch die in meinem Laboratorium bei Analyse von salpetersaurem Kali erhaltenen Resultate sind sehr gut.

Siewert wendet auf etwa 1 Grm. Salpeter 4 Grm. Eisen und 8 bis 10 Grm. Zinkfeile an, ferner 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 specif. Gewicht. Durch die Anwendung des Alkohols wird die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit beseitigt. Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer 300 bis 350 CC. fassenden Kochflasche mit Entwicklungsrohr, welches zu den in Fig. 81 dargestellten, mit einander verbundenen, die titrirte Säure enthaltenden



Kölbchen führt. Letztere fassen je 150 bis 200 CC. Die Verbindungsröhre *b* ist an den beiden Enden schief abgeschliffen, *c* dient während der Operation zum Einführen eines Lackmuspapier-Streifens, nach derselben dazu, um die Flüssigkeiten in *B* und *C* beliebig aus einem Kölbchen in das andere überführen zu können. — Nach Zusammenfügung des Apparates kann man die Gasentwicklung sich erst in der Kälte vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach

Verlauf einer halben Stunde beginnt das gebildete Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Entwicklungskolben entfernt ist, erhitzt man — um die letzten Spuren Ammoniak auszutreiben — sehr vorsichtig, bis sich Wasserdämpfe im Entwicklungsrohre zeigen, oder man giesst schnell noch ein- oder zweimal 10 bis 15 CC. Alkohol in den Entwicklungskolben nach und destillirt dieselben wieder ab. — Beleganalysen gut.

f. *Methoden, bei welchen der Stickstoff der Salpetersäure gasförmig abgeschieden und gemessen wird.*

Sie sind namentlich bei solchen salpetersauren Salzen anwendbar, welche beim Glühen in Oxyd oder Metall und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zerfallen, und kommen auf die Methoden heraus, nach welchen man den Stickstoff organischer Körper als solchen abscheidet und misst, §. 185. Marignac analysirte so die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, — Bromeis nach einer von Bunsen angegebenen Methode das salpetrigsaure etc. Bleioxyd. Sie sind namentlich dann kaum zu entbehren, wenn der Wassergehalt salpetersaurer Salze direct bestimmt werden soll.

§. 150.

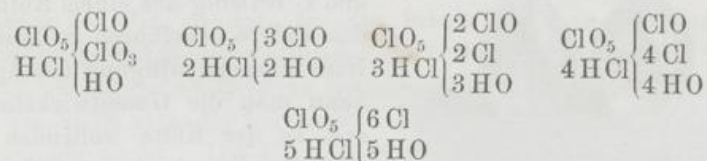
2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Freie Chlorsäure, sofern man solche in wässriger Lösung hätte, liesse sich bestimmen, indem man sie durch nascirenden Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure verwandelt (§. 150. II. c.) und diese nach §. 141 bestimmt, — oder indem man sie mit Natronlauge sättigt, die Flüssigkeit verdampft und mit dem Rückstande nach II. a. oder b. verfährt.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Chlorsäure.

a. Nach Bunsen *). Wirkt erwärmte Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaure Salze ein, so findet eine Reduction der letzteren statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:



Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salze 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 762 in Freiheit gesetztes Jod entsprechen somit 75,46 Chlorsäure. — Die Ausführung des Versuchs geschieht so, wie dies in §. 142. 1. beschrieben wurde.

b. Man erhitzt das abgewogene chlorsaure Salz mit einer überschüssigen Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure und bestimmt das erzeugte Eisenchlorid. Das Verfahren wird nach den §. 149 II. d. β. (Seite 426) gegebenen Regeln ausgeführt. 12 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustande des Chlorürs in den des Chlorids übergeführt worden sind, entsprechen 1 Aeq. Chlorsäure.

c. Nach F. Sestini **). Man bringt zu der concentrirten wässrigen Lösung des abgewogenen chlorsauren Salzes ein Stückchen Zink und dann etwas reine verdünnte Schwefelsäure und lässt längere Zeit in Berührung

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 282.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 500.

(bei 0,1 Grm. chlorsaurem Kali genügt eine halbe Stunde). Durch den Wasserstoff im status nascens wird die Chlorsäure in Chlorwasserstoff verwandelt, welchen man, nachdem das ungelöste Zink herausgenommen und abgespült ist, nach §. 141. bestimmt. — Will man dabei das maassanalytische Verfahren (§. 141. b. a.) anwenden, so fällt man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann das Zink und den Barytüberschuss mit kohlsaurem Natron, filtrirt und neutralisirt, fügt dann chromsaures Kali und endlich Silberlösung zu.

d. Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, indem man das chlorsaure Salz entweder durch sehr vorsichtiges Glühen oder durch Erwärmen mit Salzsäure in Chlormetall überführt.

Die Bestimmung der unterchlorigen Säure wird im Artikel Chlorimetrie im speciellen Theile besprochen werden.