

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 151.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf dreierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe Analyse, — b. durch indirecte Analyse, — c. durch Differenzbestimmung. — Unter directer Analyse versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Zinn durch Salpetersäure, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt, oder umgekehrt; — zuweilen lässt sich auch ein Körper verflüchtigen, während der andere zurückbleibt, oder auf sonstige Art eine wirkliche Trennung herbeiführen. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewandte. Sie verdient bei freigestellter Wahl meist den Vorzug.

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der neben

§. 151.]

einan
sich
den V
wand
Diffe
zusam
Gewic
ander
stimm
und d
lyse u
Fällen
gel n
fehlt.
sind,
den n
bei i
ich d
nung
ist gl

J
vor A
Arbei
einen
Folge
und r
Trenn
deren
oder v
in ein
glaub
sich v
einer
dung
der an
ciellen
meine
muss
bleibe
auf d
denen
zweck
als ob
ciellen
Scharf

einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt sich die Quantität des Kalis oder Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese wägt und die Schwefelsäure darin bestimmt (§. 152. 3.). — Differenzbestimmung endlich findet Statt, wenn man zwei Körper zusammen wägt, dann den einen in geeigneter Weise bestimmt, dessen Gewicht von dem Gewicht der Summe abzieht und so das Gewicht des anderen Körpers findet. — So lässt sich Thonerde neben Eisenoxyd bestimmen, indem man beide wägt, dann das Eisen maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet etc. — Die indirecte Analyse und die Bestimmung aus der Differenz lassen sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil werden sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen sind, lassen sich unmöglich alle vorhersehen; ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufiger vorkommen. — Was die bei indirecten Analysen anzustellenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung „Berechnung der Analysen“ angegeben; wo es übrigens zweckmässiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen; erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der anderen (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt; denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer anderen angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der anderen Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung speciellerer Methoden keineswegs gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von mannigfachen Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer anderen bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmässig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn des Analytikers bleibt hier ein weites Feld eingeräumt.

Bei den Basen wie auch bei den Säuren liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche zu allgemeinen oder speciellen Scheidungen empfohlen worden sind, habe ich — soweit dies thunlich war — die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — Soweit es möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist.

Wo die Genauigkeit der Scheidung sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergibt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen. — Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Da bei der gegenwärtigen Ausbreitung der Chemie fast jeden Tag neue Scheidungsmethoden aller Art angewandt oder vorgeschlagen und bald mit Recht bald mit Unrecht älteren Methoden vorgezogen werden, so erscheint die jetzige Zeit auch in dieser Hinsicht, wie in so mancher anderen, als eine Uebergangsperiode, in der das Neue mit dem Alten, mehr als sonst, kämpft und ringt. Ich führe dies hier an einmal um die Unmöglichkeit darzuthun, der Angabe dieser Methoden immer schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit beifügen zu können, sodann um darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es gerade in solchen Perioden ist, den Ueberblick nicht zu verlieren. Um letzteren zu erleichtern, habe ich im folgenden Abschnitte die Trennungsmethoden meistens nach ihren wissenschaftlichen Grundlagen geordnet, in der festen Ueberzeugung, dass hierdurch das Studium der Trennungsmethoden wesentlich erleichtert und manche Anregung gegeben werden wird, bereits bekannte Principien auch auf andere Körper anzuwenden oder neue Grundlagen zu erforschen, wo aus den alten nur mangelhafte Methoden hervorgegangen sind. — Um nun durch diese Darstellungsweise den praktischen Gesichtspunkt nicht zu beeinträchtigen, welcher verlangt, dass man leicht und schnell sämtliche Methoden zu finden vermag, die sich zur Trennung zweier Körper darbieten, habe ich den einzelnen Paragraphen, wo es mir nöthig schien, Uebersichten vorausgeschickt, welche diesem Bedürfnisse, wie ich glaube, vollkommen entsprechen werden, — und um ein möglichst rasches Nachschlagen zu ermöglichen, habe ich in diesem Abschnitte, wie ich es auch in den neueren Auflagen der qualitativen Analyse gethan habe, Randzahlen eingeführt. Auf diese bezie-

hen si
vork
steht

I
eine
man
und
sollt

I.

Ueber

1.

E
den Al
so müs
den m
säure l
Abdam
der gel
Schwef
säure g

*)
deren A

hen sich die in den Uebersichten angeführten Zahlen, auch die im Text vorkommenden eingeklammerten, bei denen ein Paragraphenzeichen nicht steht.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem wichtigen Satze, dass man eine Trennung niemals als gelungen betrachten darf, bevor man sich überzeugt hat, dass die gewogenen Substanzen rein und frei von denen sind, von welchen sie getrennt werden sollten.

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion*).

§. 152.

Uebersicht: Kali von Natron 1. 6. — von Ammon 4. 5.
 Natron von Kali 1. 6. — von Ammon 3. 4. 5.
 Ammon von Kali 4. 5. — von Natron 3. 4. 5.
 (Lithion von den anderen Alkalien 7. 8. 9).

1. Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Platinchlorid-Chloralkalimetalle in Weingeist beruhen.

a. Kali von Natron.

Eine unerlässliche Bedingung dieser Methode ist, dass man die beiden Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blosses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen. Bei salpetersauren Salzen muss das Abdampfen mit Salzsäure 4 bis 6 Mal wiederholt werden, bis das Gewicht der gelinde geglühten Salzmasse nicht mehr abnimmt; bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure führt Abdampfen mit Salzsäure gar nicht zum Ziele. Die Methoden, welche dazu dienen, die Al-

*) In Betreff der Trennung des Cäsiumoxyds und Rubidiumoxyds von den anderen Alkalien verweise ich auf „Analyse der Mineralwasser“ im speciellen Theile.

kalien von den beiden letzten Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 135 und 136. — Wie man bei Gegenwart von Schwefelsäure verfährt, soll — weil dieser Fall oft vorkommt — unten (2) besprochen werden.

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums*) (§§. 97. 98), löst in möglichst wenig Wasser auf, setzt eine wässrige, möglichst neutrale, concentrirte Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne (das Natrium-Platinchlorid darf sein Krystallwasser nicht verlieren), übergiesst den Rückstand mit Weingeist von 76 bis 80 Proc., bedeckt das Becherglas oder die Schale mit einer Glasplatte und lässt einige Stunden stehen, während welchen man von Zeit zu Zeit umrührt. Erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit tief gelb, so war die Menge des Platinchlorids genügend, um alles Kali auszufällen. Man giesst nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit durch das betreffende gewogene Filter ab und betrachtet nun den Niederschlag aufs Genaueste, nöthigenfalls unter dem Mikroskope. Erscheint er als ein schweres, gelbes Pulver (bei genügender Vergrößerung als kleine octaëdrische Krystalle), so ist er reines Kalium-Platinchlorid**). Man bringt dasselbe alsdann, am besten mit Hülfe der davon abfiltrirten Flüssigkeit, aufs Filter, wäscht es mit Weingeist von 76 bis 80 Vol.-Proc. und behandelt überhaupt nach §. 97. — Sieht man dagegen zwischen dem gelben Krystallpulver weisse Salztheilchen (Kochsalz), so hat es an Platinchlorid gefehlt, um das Chlornatrium vollständig in Natrium-Platinchlorid überzuführen. Man versetzt daher den in der Schale befindlichen Niederschlag mit etwas Wasser, bis sich das Chlornatrium gelöst hat, fügt eine neue Portion Platinchlorid hinzu, verdampft fast zur Trockne und verfährt wiederum wie oben. Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kalium-Platinchlorid gefundene Menge des letzteren abzieht.

Um sicher zu sein, dass wirklich alles Kali abgeschieden worden ist, verdampft man zweckmässig das Filtrat unter Zusatz von Wasser, von etwas weiterem Platinchlorid und, wenn wenig Natron vorhanden, von etwas Chlornatrium, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur (G. Bischof) fast zur Trockne und behandelt den Rückstand wie eben angegeben. Dem Weingeist kann man jetzt, um seine lösende Wirkung

*) Ich will hier nicht versäumen, auf eine Sache aufmerksam zu machen, die sich zwar ganz von selbst versteht, aber doch oft nicht hinlänglich beachtet wird; es ist die, dass man Chloralkalimetalle nie als rein und zum Wägen geeignet betrachten darf, wenn man sich nicht überzeugt hat, dass sie sich in Wasser klar lösen, und dass ihre Lösung durch Ammon und kohlensaures Ammon nicht gefällt wird.

**) Zeigen sich dunkel orangegelbe, relativ grosse, tesserale, bei durchfallendem Lichte stets hell erscheinende Kryställchen, so ist das Kalium-Platinchlorid durch Lithium-Platinchlorid verunreinigt (Jenzsch).

auf Kalium-Platinchlorid noch zu verringern, $\frac{1}{5}$ Aether zusetzen. Bleibt hierbei nochmals Kalium-Platinchlorid ungelöst, so filtrirt man die kleine Menge am besten durch ein besonderes Filterchen ab, bestimmt sie für sich und addirt sie schliesslich zu der Hauptmenge.

Ich halte mehr darauf, das Filtrat dieser Prüfung zu unterwerfen, als es zur Trockne zu bringen, den Rückstand unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom zu glühen, mit Wasser auszuziehen und das in Lösung übergegangene Chlornatrium zu bestimmen, denn diese Bestimmung des Natrons ist doch nur scheinbar eine directe; war das Chlorkalium nicht gehörig abgeschieden, so erhält man die nicht abgeschiedene Menge jetzt natürlicher Weise bei dem Chlornatrium. Letzteres Verfahren liefert daher nur eine Controle darüber, ob bei der Arbeit kein Verlust stattgefunden hat. — Anstatt des angegebenen Verfahrens der directen Natronbestimmung kann man das Natrium-Platinchlorid enthaltende Filtrat auch unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, das schwefelsaure Natron mit Wasser ausziehen und nach §. 98. 1. bestimmen (A. Mitscherlich).

Enthält die Lösung Schwefelsäure, etwa neben Chlorwasserstoff oder überhaupt neben flüchtigen Säuren, so führt man die Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (§§. 97. 98.) und wägt sie als solche. Dann löst man sie in wenig Wasser und fügt eine alkoholische Lösung von Chlorstrontium mit der Vorsicht zu, das letzteres nur wenig vorwaltet. (Der Weingeistgehalt der Flüssigkeit darf nicht so hoch steigen, dass sich Chlornatrium oder Chlorkalium ausscheiden könnten.) Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauren Strontian (der gewogen werden kann und dann eine genaue Controle der Analyse liefert, vergl. §. 152. 3.) mit schwachem Weingeist aus, so lange dieser, auf einem Uhrglase verdampft, noch einen Rückstand lässt, verdampft das Filtrat bis aller Weingeist verjagt ist, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verfährt wie eben angegeben. Die kleine Menge überschüssig zugesetzten Chlorstrontiums löst sich so oder als Strontium-Platinchlorid mit dem Natrium-Platinchlorid in Weingeist.

Statt dieser Methode, welche ich gewöhnlich gebrauche, lassen sich auch folgende anwenden: Man löst die schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt alkalifreies Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt denselben nach dem Absitzen ab, wäscht ihn aus, leitet in das Filtrat Kohlensäure, um den Barytüberschuss zu fällen, erhitzt zum Kochen, filtrirt den kohlen-sauren Baryt ab, wäscht ihn aus und verdampft endlich das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne. — Oder man fügt eine Auflösung von zweifach kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss, dann Ammon zu und filtrirt ohne zu erwärmen; — oder man löst die gewogenen schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt gelösten essig-sauren Baryt in möglichst geringem Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, sättigt vorsichtig mit Salzsäure und

verfährt mit der so erhaltenen Lösung der Chloralkalimetalle nach obiger Angabe. Statt des essigsäuren Baryts kann man auch essigsäures Bleioxyd, oder Chlorblei unter Anwendung von Siedhitze nehmen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und das Filtrat, bei Anwendung des essigsäuren Bleioxyds unter Zusatz von Salzsäure, zur Trockne verdampfen (L. Smith). — Oder man mengt die schwefelsauren Salze mit Salmiakpulver in einem Tiegel, glüht, fügt einige Tropfen Wasser und neuerdings Salmiak zu, glüht wieder und wiederholt dies, bis keine Gewichts Differenz mehr stattfindet (H. Rose). Diese letztere Methode empfehle ich nur für den Fall, dass man mit Chlormetallen zu thun hat, denen verhältnissmässig wenig schwefelsaures Salz beigemischt ist. Sie ist alsdann die bequemste; ein Verlust an Chloralkalimetall ist nicht zu befürchten, sofern man den Rückstand nicht stärker als nöthig erhitzt.

Das Verfahren zur Trennung des Kalis und Natrons, wie ich es oben angegeben habe, liefert nach öfters wiederholten Versuchen immer etwas weniger Kali als wirklich vorhanden ist. Der Verlust beträgt bei gut ausgeführter Trennung höchstens ein Procent des Kalis. Versetzt man die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit Platinchlorid und dann mit ziemlich viel Alkohol, so ist der Verlust nach meinen Erfahrungen gewöhnlich grösser.

b. Ammon von Natron.

Man verfährt genau wie in a. Siehe auch §. 99. 2. Ist auch Kali 3 zugegen, so ist der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag Ammonium-Platinchlorid + Kalium-Platinchlorid. In dem Falle glüht man den gewogenen Niederschlag vorsichtig und hinlänglich lange, aber nicht zu stark, bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, setzt das gelinde Glühen im Wasserstoffstrom oder nach Zusatz von etwas Oxalsäure fort, zieht den Rückstand mit Wasser aus, fügt, wenn man Oxalsäure angewandt hat, einige Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das in die Lösung übergegangene Chlorkalium nach §. 97. 3. Berechnet man es auf Kalium-Platinchlorid und zieht dies von dem Gesamtniederschlag ab, so bleibt das Ammonium-Platinchlorid. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle. — Die Methode kommt, weil die in 2. angegebene genauere Resultate liefert, selten zur Anwendung.

2. Methoden, welche auf der Flüchtigkeit der Ammonsalze oder des Ammoniaks beruhen.

Ammon von Natron und Kali.

- a. Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche 4 und zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei 100° C. von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren (z. B. die Chlormetalle).

Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts gibt die Menge des Ammonsalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr allmählich geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammons Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure [des schwefelsauren Ammons zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlen saurem Ammon in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann (vergl. §. 97. 98). (Chlorammonium kann nach dieser Methode nicht von schwefelsauren fixen Alkalien getrennt werden, indem es — mit letzteren geglüht — diese theilweise oder ganz in Chlormetalle verwandelt.

- b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in 5 a. angegebenen Bedingungen nicht erfüllt.*

Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art ändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammon in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kalis zu verwendende wird gelinde geglüht, bis alles Ammon entfernt ist. Die fixen Alkalien werden je nach Umständen in Chlormetalle oder schwefelsaure Salze verwandelt und nach (1) oder (6) behandelt. — Die Bestimmung des Ammons geschieht in einer anderen Portion nach §. 99. 3.

3. *Indirecte Methoden.*

Solcher lassen sich natürlicher Weise viele denken; man wendet aber 6 in der Regel nur folgende an.

Kali von Natron.

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze oder in Chlormetalle (§§. 97. 98.), wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 132.) oder Chlor (§. 141.) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kalis und Natrons (siehe unten „Berechnung der Analysen“ §. 200).

Die indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons ist nur dann anwendbar, wenn Gemenge vorliegen, welche von beiden Basen ziemliche Quantitäten enthalten. In diesem Falle ist sie aber auch sehr empfehlenswerth und namentlich zugleich durch Kürze ausgezeichnet, wenn man in den gewogenen Chlormetallen das Chlor maassanalytisch bestimmt (§. 141. I. b.).

Anhang zur ersten Gruppe: Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien.

Um das Lithion von Kali und Natron zu trennen, kann man 7
ausser indirecten Methoden zwei wirkliche Trennungsmethoden anwenden.

- a. Man behandelt die salpetersauren Salze oder die Chlormetalle, nachdem man sie bei 120° C. getrocknet hat, mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers, digerirt unter Umschütteln mindestens 24 Stunden lang (die Salze müssen vollständig zerfallen sein), giesst durch ein Filter ab und zieht den Rückstand noch mehrmals mit kleineren Mengen der Mischung aus. Man bestimmt alsdann einerseits die ungelöst gebliebenen Nitrate oder Chlormetalle des Kaliums und Natriums, — andererseits die Menge des gelösten salpetersauren Lithions oder Chlorlithiums, indem man die Flüssigkeit abdestillirt und den Rückstand in schwefelsaures Salz verwandelt. — Dieses Verfahren lässt leicht einen Ueberschuss an Lithium finden, da auch die Kali- und Natronsalze, namentlich die Chlormetalle, in Aether-Alkohol nicht absolut unlöslich sind. — Gilt es die Analyse recht genau zu machen, so behandelt man das durch Abdestilliren des Aether-Alkohols erhaltene unreine salpetersaure Lithion oder Chlorlithium unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, nochmals mit Aether-Alkohol, fügt den Rückstand zum ersten Hauptrückstand und führt dann erst das salpetersaure Lithion oder Chlorlithium in schwefelsaures Salz über. Sind die Salze, welche mit Aether-Alkohol behandelt werden sollen, geglüht worden, und wäre es auch noch so gelinde, so bildet sich — bei Chlorlithium durch Wassereinwirkung — Aetzlithion und durch Anziehen von Kohlensäure kohlen-saures Lithion, daher man alsdann bei der Digestion einige Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure zusetzen muss. Die Trennung der Chloralkalimetalle durch Aether-Weingeist ist zuerst von Rammelsberg*) empfohlen worden.

Liegen schwefelsaure Salze zur Trennung vor, so muss man solche, um sie mit Aether-Alkohol trennen zu können, in Nitrate oder Chlormetalle überführen. Es geschieht dies nach einer der oben (2) empfohlenen Methoden. Anstatt der alkoholischen Lösung von Chlorstrontium kann eine wässrige Lösung von salpetersaurem Strontian unter Zusatz von Alkohol und anstatt des Chlorbleies salpetersaures Bleioxyd angewandt werden. Glühen mit Chlorammonium führt bei schwefelsaurem Lithion nicht zum Ziel.

- b. Man wägt die Alkalien zunächst zusammen, am besten in Form 8
schwefelsaurer Salze, und bestimmt alsdann das Lithion als phos-

*) Pogg. Annal. 66. 79.

phorsaures Lithion nach §. 100. Ist die Menge des Lithiums relativ sehr gering, so verwandelt man die gewogenen schwefelsauren Salze erst in Chlormetalle (7), scheidet nach der in §. 100 angegebenen Methode zunächst die Hauptmasse des Kalis und Natrons durch Alkohol ab und bestimmt dann erst das Lithion (Mayer*).

Die Trennung des Lithions von Ammon ist wie die des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5) vorzunehmen.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

I. Trennung der Öxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 153.

Uebersicht: Baryt von Kali und Natron	10.	12.	— von Ammon 11.
Strontian von Kali und Natron	10.	13.	— von Ammon 11.
Kalk von Kali und Natron	10.	14.	— von Ammon 11.
Magnesia von Kali und Natron	15.—24.	—	von Ammon 11.

A. Allgemeine Methode.

I. Sämmtliche alkalische Erden von Kali und Natron.

Grundlage: Kohlensaures Ammon fällt aus einer Chlorammonium 10 enthaltenden Lösung nur Baryt, Strontian und Kalk sofort.

Man versetzt die Lösung, in welcher die Basen als Chlormetalle gedacht werden, mit soviel Chlorammonium, als nöthig ist, um die Magnesia durch Ammon unfällbar zu machen, verdünnt ziemlich stark, fügt etwas Ammon, dann kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss zu, lässt 2 Stunden an einem gelinde warmen Orte bedeckt stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammon zugefügt hat.

Der Niederschlag enthält den *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, die Lösung die *Magnesia* und die *Alkalien*. So kann man in Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, annehmen. Bei feineren Analysen dagegen hat man zu erwägen, dass die Lösung noch höchst geringe Spuren von Kalk und etwas grössere von Baryt enthält, weil deren kohlensaure Salze in einer Chlorammonium enthalten-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 193.

den Flüssigkeit nicht ganz unlöslich sind, sowie dass der Niederschlag möglichenfalls etwas kohlen saure Ammon-Magnesia enthalten kann.

Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 154, das Filtrat aber versetzt man — bei genauen Analysen — mit 3 oder 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (aber nicht mit viel mehr), später mit oxalsaurem Ammon und lässt wiederum 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und behandelt ihn auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, welche den schwefelsauren Baryt ungelöst lässt, während sich die kleine Menge oxalsauren Kalks löst. Da sich mit letzterem auch etwas oxalsaure Magnesia ausgeschieden haben kann, so versetzt man die salzsaure Lösung mit Ammon, filtrirt nach dem Absitzen ab und vereinigt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Hauptfiltrate.

Die die *Magnesia* und die *Alkalien* enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen in einem bedeckten Tiegel oder einer bedeckten kleinen Schale von Platin oder Porzellan*). — Im Rückstande trennt man die *Magnesia* von den Alkalien nach einer der in (15) bis (24) angegebenen Methoden.

2. Sämmtliche alkalische Erden von Ammon; — Grundlage 11 und Ausführung wie bei Trennung des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5).

B. Speciellere Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Kali und Natron.

1. Baryt von Kali und Natron.

Man fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (§. 101. 1. a.), 12 verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von kohlen saurem Ammon (§§. 97. 1. bis 98. 1.). Man trage Sorge, dass die Quantität der zugesetzten Schwefelsäure hinreiche, um auch die Alkalien vollständig in schwefelsaure Salze zu verwandeln.

Diese Methode ist ihrer grösseren Genauigkeit halber der in a. angegebenen vorzuziehen, sobald man Baryt nur von einem der beiden fixen Alkalien zu trennen hat; sind hingegen beide zugegen, so ist die andere insofern bequemer, als man dabei die Alkalien als Chlormetalle erhält.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch 13 Schwefelsäure geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefel-

*) Hierbei wird auch die kleine Menge Schwefelsäure wieder entfernt, welche beim Ausfällen der Barytspuren zugesetzt wurde, indem schwefelsaures Alkali beim Glühen mit viel Salmiak in Chloralkalimetall übergeht.

sauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in (10) beschriebenen nicht vorzuziehen (vergl. §. 102.).

3. Kalk von Kali und Natron.

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon (§. 103. 2. b. $\alpha.$), verdampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Man beachte bei der Bestimmung der Alkalien, dass man den durch Glühen von den Ammonsalzen befreiten Rückstand in Wasser lösen, von dem unlöslichen Rückstande abfiltriren, das Filtrat je nach Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuern und erst dann zur Trockne verdampfen muss, indem oxalsaures Ammon beim Glühen Chloralkalimetalle theilweise zersetzt und die Basen in kohlen-saure Salze verwandelt, sofern nicht viel Salmiak zugegen ist. Resultate noch genauer als nach a. (wenn nicht nach Ausfällung mit kohlen-saurem Ammon noch oxalsaures Ammon angewandt worden ist).

4. Magnesia von Kali und Natron *).

a. Methoden, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser gründen.

$\alpha.$ Man stellt eine möglichst neutrale, von Ammonsalzen freie Lösung der Basen dar (ob die Säure Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ist, kommt nicht in Betracht), fügt Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, filtrirt ab und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die Magnesia als Hydrat. Man bestimmt sie entweder nach §. 104. 1. b., oder man löst sie in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und schlägt sie als phosphorsaure Ammon-Magnesia nieder (§. 104. 2.). Die Alkalien, welche sich je nach Umständen als Chlormetalle, salpetersaure Salze oder Aetz-Alkalien in Lösung befinden, trennt man vom Baryt nach (10) oder (12). Liebig, welcher diese Methode zuerst anwandte, schlug zur Fällung krystallisirtes Schwefelbaryum vor. — Die Methode liefert gute Resultate, ist aber etwas umständlich.

$\beta.$ Man fällt die Lösung mit ein wenig reiner Kalkmilch, kocht, filtrirt, wäscht aus. Im Niederschlage trennt man Kalk und Magnesia nach (32), im Filtrat Kalk und Alkalien nach (10) oder (14). — Diese Methode wende ich sehr gern an, wenn es sich darum handelt, aus einer Kalk und Alkalien enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia zu entfernen, sofern nur die Alkalien bestimmt werden sollen.

$\gamma.$ Man verdampft die Lösung der Chlormetalle (andere Säuren dürfen nicht zugegen sein) zur Trockne, glüht, sofern Chlorammonium

*) Die Methoden a. $\alpha.$ und $\beta.$ sind auch zur Trennung der Magnesia von Lithion anwendbar.

zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser (worin er sich bis auf etwas ausgeschiedene Mangnesia löst), setzt in Wasser aufgeschlammtes Quecksilberoxyd zu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verfährt genau nach §. 104. 3. b. — Das Glühen braucht nicht gerade so lange fortgesetzt zu werden, bis auch alles Quecksilberoxyd verjagt ist; man kann vielmehr einen Rest desselben mit der Mangnesia abfiltriren und erst beim Glühen dieser verflüchtigen. In der Lösung hat man die Alkalien als Chlormetalle. — Diese von Berzelius angegebene Methode liefert befriedigende Resultate. Man erschwere sich die Arbeit nicht dadurch, dass man mehr Quecksilberoxyd zusetzt als nöthig, und prüfe zuletzt der Vorsicht halber immer die Chloralkalimetalle auf einen Gehalt an Magnesia, von welcher sie in der Regel noch eine Spur enthalten.

δ. Hat man die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt man 18 dazu so viel reine Oxalsäure als nothwendig ist, um mit der Summe der Basen, wenn man diese als Kali betrachtet, vierfach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Chlormagnesium vollständig, die Chloralkalimetalle werden theilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlen saure Alkalien und Magnesia liefern. Man behandelt den Glührückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers, wobei es gleichgültig ist, ob der Niederschlag auf das Filter kommt oder in der Platinschale bleibt. Ist alles Alkalisalz ausgewaschen, so trocknet man das Filter, verbrennt es in der Schale, glüht stark und wägt die Magnesia. Sollte die erhaltene Lösung etwas trübe sein, so verdampft man sie zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt den dann noch bleibenden kleinen Rest der Magnesia ab; schliesslich setzt man zum Filtrat Salzsäure und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle.

Hat man die Basen als schwefelsaure Salze, so fügt man der kochen- 19 den Lösung so lange Chlorbaryum zu, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat mit überschüssiger Oxalsäure ein und verfährt wie in (18). Es bleibt alsdann mit der Magnesia etwas kohlen saurer Baryt ungelöst, welcher nach (27) von ihr zu trennen ist.

Diese Methoden sind von Mitscherlich ermittelt und von Lasch *) 20 beschrieben. Die Resultate sind auch nach meinen Erfahrungen gut, doch prüfe man das gewogene Alkalisalz stets mit phosphorsaurem Natron und Ammon auf Magnesia. Häufig entsteht dadurch ein noch wägbarer Niederschlag, welchen man nicht vernachlässigen darf**).

Die in (18) beschriebene Methode lässt sich mit bestem Erfolge

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 343.

***) Die Methode von Sonnenschein (Kochen der Chlormetalle mit kohlen saurem Silberoxyd) kann ich nicht empfehlen, das Filtrat enthält immer Magnesia, und zwar nicht bloss Spuren.

auch bei den salpetersauren Salzen anwenden und ist für diesen Fall namentlich von Deville*) empfohlen worden. Es entwickelt sich beim Abdampfen kohlen-saures und salpetrig-saures Gas.

b. *Methoden, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia durch phosphorsaures (beziehungsweise arsensaures) Ammon gründen.*

Man setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron enthält, überschüssiges Ammon und, wenn solches nicht schon vorhanden ist, etwas Salmiak und fällt die Magnesia mit reinem phosphorsauren Ammon, von dem nur ein geringer Ueberschuss zugesetzt wird. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammon befreiten Filtrat schlägt man die Phosphorsäure mit essigsauerm Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsauerm Bleioxyd und Chlorblei nieder. Das überschüssige Bleioxyd entfernt man mit Ammon und kohlen-sauerm Ammon aus der noch heissen Flüssigkeit und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach §. 97. 89. (O. L. Erdmann**) — Heintz***). — Etwas umständliche aber sehr genaue Methode. Enthält die Lösung viel Salmiak, so ist dieser erst durch Verflüchtigung zu entfernen.

Statt mit Bleioxyd kann die überschüssige Phosphorsäure auch mit Silberoxyd entfernt werden. Man verdampft das von der phosphorsauren Ammon-Magnesia getrennte Filtrat zur Trockne, glüht vorsichtig, löst in Wasser und mischt mit salpetersauerm und wenig überschüssigem kohlen-sauerm Silberoxyd. Nach dem Abfiltriren entfernt man aus dem Filtrat den Silberüberschuss durch Salzsäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne (Chancel †). Etwas kürzer, aber weniger genau und auch weniger angenehm als durch phosphorsaures Ammon ist die Trennung, wenn man die Magnesia mit arsensaurem Ammon fällt (§. 127. 2.), das Filtrat unter Salmiakzusatz zur Trockne verdampft und den Rückstand unter einem guten Dunstabzuge glüht. Hierbei verflüchtigt sich die überschüssig zugesetzte Arsensäure, während die Alkalien als Chlormetalle (aber stets noch etwas Chlormagnesium enthaltend) zurückbleiben. Eine ähnliche Methode hat auch C. v. Hauer empfohlen ††).

c. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia als kohlen-saure Ammon-Magnesia gründet.*

Man versetzt die ganz concentrirte Lösung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze oder der Chlormetalle mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von 1½fach kohlen-sauerm Ammon in Wasser und Ammonflüssigkeit (etwa 230 Grm. des Salzes mit 180 CC. Ammonflüssigkeit von 0,92 specif. Gew. und Wasser zu 1 Liter gelöst). Nach 24 Stun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 17. **) Journ. f. prakt. Chem. 39. 278.

***) Pogg. Annal. 73. 119. †) Compt. rend. 50. 94. ††) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt IV. 863.

den filtrirt man die ausgeschiedene kohlen-saure Ammon-Magnesia ($MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4 aq.$) ab, wäscht sie mit der auch zur Fällung benutzten Lösung von ätzendem und kohlen-saurem Ammon aus, trocknet, glüht stark und genügend lange und wägt die Magnesia. Das Filtrat verdunstet man, anfangs bei einer unter $100^\circ C.$ liegenden Temperatur zur Trockne, verjagt die Ammonsalze und bestimmt die Alkalien als Chlor-metalle oder schwefelsaure Salze. Resultate bei blosser Anwesenheit von Natron befriedigend. Bei Anwesenheit von Kali muss die geglühte Magnesia mit Wasser ausgewaschen werden, weil sie eine sehr wägbare Menge kohlen-sauren Kalis enthält, bevor sie gewogen werden kann. Das Waschwasser ist dem Hauptfiltrate zuzufügen. Bei Anwesenheit von Natron allein ist das Auswaschen der geglühten Magnesia nicht nothwendig, weil sie keine wägbare Menge kohlen-saures Natron enthält. Resultate befriedigend, die Menge der Magnesia wird etwas zu niedrig gefunden. Mittlerer Fehler $\frac{9}{1000}$. (F. G. Schaffgotsch*), (H. Weber**).

d. *Indirecte Methode, wobei man gleichzeitig die Menge des Kalis und Natrons erfährt, wenn beide zugegen sind.*

Man verwandelt mit aller Vorsicht die Basen in reine neutrale 24 schwefelsaure Salze, wägt dieselben, löst sie in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132.), fällt im Filtrat den Barytüberschuss durch Schwefelsäure und bestimmt in der wiederum abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung die Magnesia nach §. 104. 2. (K. List***).

Zieht man die aus der Magnesia zu berechnende schwefelsaure Magnesia ab von der Summe der schwefelsauren Salze, so erfährt man die Menge der schwefelsauren Alkalien, — zieht man ferner die an Magnesia gebundene Schwefelsäure ab von der Gesamtschwefelsäure, so ergibt sich die Menge der an Alkalien gebundenen. Somit ist der Fall zurückgeführt auf den in §. 152. 3. (6) besprochenen.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 154.

Uebersicht:

Baryt von Strontian 26. 29. 36. — von Kalk 26. 28. 29. 36. — von Magnesia 25. 27.
Strontian von Baryt 26. 29. 36. — von Kalk 31. 34. 35. — von Magnesia 25. 27.
Kalk von Baryt 26. 28. 29. 36. — v. Strontian 31. 34. 35. — v. Magnesia 25. 30. 32. 33.
Magnesia von Baryt 25. 27. — von Strontian 25. 27. — von Kalk 25. 30. 32. 33.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Glieder der Gruppe von einander. Man ver- 25 fährt wie in (10). Die Magnesia fällt man aus dem Filtrate durch

*) Pogg. Annal. 104. 482. **) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 8. 161.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 117.

phosphorsaures Natron. Die gefällten kohlen-sauren Salze des Baryts, Strontians und Kalks löst man in Salzsäure und trennt die Basen nach (26). Die Spuren von Magnesia, welche in dem durch kohlen-saures Ammon erhaltenen Niederschlag sich befinden können, erhält man, wenn man die vom schwefelsauren Strontian oder Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung mit phosphorsaurem Natron und Ammon fällt.

B. Specielle Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums gründen.*

Baryt von Strontian und von Kalk. Man versetzt die neu- 26
trale oder schwach saure Lösung mit frisch bereiteter oder in einer Guttapercha-Flasche aufbewahrt gewesener Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein dem Volumen der Flüssigkeit gleiches oder auch etwas geringeres Volumen Weingeist zu (H. Rose), lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100°C. zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht im mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), und fällt aus dem Filtrate den Strontian oder Kalk durch verdünnte Schwefelsäure (§. 102. 1. a. und §. 103. 1.). Resultate befriedigend. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 71. — Ist Strontian und Kalk gleichzeitig vorhanden, so wägt man erst die schwefelsauren Salze, führt diese in kohlen-saure über (§. 132. II. b.) und trennt nach (34) oder (35).

2. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, beziehungsweise schwefelsauren Strontians, in Wasser so wie in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gründen.*

a. Baryt und Strontian von Magnesia. Man fällt den Baryt 27
und Strontian durch Schwefelsäure (§. 101. 1. a. und §. 102. 1. a.), im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammon (§. 104. 2.).

b. Baryt von Kalk. Man versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300), so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 101. 1. a. Das Filtrat mischt man mit den durch Abdampfen concentrirten Waschwassern und fällt, nach Abstumpfung der Säure mit Ammon, den Kalk als kleesuren Kalk (§. 103. 2. b. α.). — Die Methode ist hauptsächlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen. — Gilt es schwefelsauren Kalk von schwefelsaurem Baryt zu trennen, so kann man die Salze (bei Abwesenheit freier Säure) mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem

Natron in gelinder Wärme wiederholt behandeln. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, der schwefelsaure Kalk löst sich. Man fällt den Kalk aus dem Filtrate durch oxalsaures Ammon (Diehl*).

3. *Solche, welche auf dem verschiedenen Verhalten des schwefelsauren Baryts einerseits, des schwefelsauren Strontians und Kalkes andererseits zu kohlsauren Alkalien beruhen.*

Baryt von Strontian und Kalk.

Man digerirt die durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Salze der drei Basen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.) unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von kohlsaurem Ammon 12 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab, behandelt den Rückstand auf gleiche Weise noch mehrmals, wäscht endlich mit Wasser aus und trennt in dem noch feuchten Niederschlage den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt durch kalte verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlsauren Strontian und Kalk. — Will man die Trennung beeilen, so kann man die Sulfate mit einer Lösung von kohlsaurem Kali (nicht Natron), der man $\frac{1}{3}$ des Kalicarbonates oder mehr schwefelsaures Kali zugesetzt hat, einige Zeit kochen. Auch hierdurch wird nur der schwefelsaure Strontian und Kalk, nicht aber der schwefelsaure Baryt zersetzt. — Hat man die Basen in Lösung, so kocht man diese geradezu mit einem Ueberschuss der genannten Auflösung von kohlsaurem und schwefelsaurem Kali. Der abfiltrirte Niederschlag besteht alsdann aus schwefelsaurem Baryt und kohlsaurem Strontian und Kalk, welche, wie oben angegeben, durch kalte Salzsäure zu trennen sind (H. Rose**).

4. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Weingeist gründet.*

Kleine Mengen Kalk von viel Magnesia.

Man verwandelt die Basen in neutrale schwefelsaure Salze, löst die Masse in Wasser und fügt unter stetem Umrühren Alkohol hinzu, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden filtrirt man, wäscht den gefällten schwefelsauren Kalk mit Alkohol, den man ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, aus und bestimmt ihn nach §. 103. 1. a. (in welchem Falle man aber den gewogenen jedenfalls auf einen Magnesiagehalt zu prüfen hat), oder man löst den gefällten Gyps in salzsäurehaltigem Wasser und trennt den Kalk von der etwa mit niedergefallenen kleinen Menge Magnesia nunmehr nach (32) (Scheerer***).

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 30. **) Poggend. Annal. XCV. 286. 299. 427.
 ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 110. 237.

5. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Strontians in einer Auflösung von schwefelsaurem Ammon gründet.*

Strontian von Kalk. Man löst, sofern lösliche Salze vorliegen, in 31 möglichst wenig Wasser, fügt eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Ammon in 4 Thln. Wasser hinzu, welche ungefähr 50mal so viel festes Salz enthält, als das zu untersuchende Salzgemenge beträgt, und kocht entweder einige Zeit hindurch unter Erneuerung des verdampften Wassers und unter Hinzufügung von sehr wenigem Ammon (weil durchs Kochen die Lösung des schwefelsauren Ammons etwas sauer wird); oder man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtrirt darauf und wäscht den aus schwefelsaurem Strontian und etwas schwefelsaurem Strontian-Ammon bestehenden Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon so lange aus, bis das Waschwasser durch oxalsaures Ammon klar bleibt. Der Niederschlag wird vorsichtig gegläht, mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet (um eine geringe Menge gebildeten Schwefelstrontiums in Sulfat überzuführen) und gewogen. Das stark verdünnte Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon gefällt, und der Kalk nach (§. 103. 2. b. a.) bestimmt. — Liegen feste schwefelsaure Salze vor, so kocht man die sehr fein gepulverten mit der concentrirten Lösung des schwefelsauren Ammons unter Erneuerung des verdampften Wassers und Zufügen von etwas Ammon. Resultate sehr annähernd, z. B.: 1,048 SrO, NO₅ statt 1,053 und 0,497 CaO, CO₂ statt 0,504 (H. Rose*).

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Chlorammonium und Essigsäure gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit soviel Chlor- 32 ammonium, dass durch Ammon, welches man in geringem Ueberschuss zufügt, kein Niederschlag entsteht, fügt oxalsaures Ammon zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann noch eine weitere Menge, welche etwa hinreichend ist, auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia zu verwandeln. Dieser Ueberschuss ist zur vollständigen Ausfällung des Kalkes schlechterdings erforderlich, denn eine nicht mit oxalsaurem Ammon versetzte Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (Anal. Belege Nr. 100). Man lässt jetzt die Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden stehen, giesst die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und etwas oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlage ab, wäscht wohl auch den Niederschlag nochmals durch Decantation auf gleiche Weise aus, löst ihn sodann in Salzsäure, setzt Wasser, dann Ammon in einigem Ueberschuss und etwas

*) Poggend. Annal. 110. 29'.

oxalsaures Ammon zu. Man lässt nunmehr die Flüssigkeit stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giesst die Flüssigkeit durch das zuerst benutzte Filter, bringt dann auch den Niederschlag darauf und verfährt damit nach §. 103. 2. b. *α*. Der grössere Theil der Magnesia findet sich im ersten, der kleinere im zweiten Filtrat. Man verdampft daher das letztere unter Zusatz von etwas Salzsäure, so dass die Reaction sauer wird, bis zu einem kleinen Volumen, mischt beide Flüssigkeiten und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nach §. 104. 2. Sind sehr viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Magnesiabestimmung genauer aus, wenn man die Flüssigkeiten in einer grösseren Platin- oder Silberschale (weniger gut in einer Porzellanschale, Anal. Belege Nr. 3) zur Trockne verdampft und die Salzmasse portionenweise in einer kleineren Platinschale glüht bis die Ammonsalze verjagt sind. Man behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, erwärmt, filtrirt (wenn man in Silber abgedampft hat, scheidet sich öfters etwas Chlorsilber aus) und fällt endlich mit Ammon und phosphorsaurem Natron.

Einzig und allein auf diese Art erhält man bei dieser so ausserordentlich häufig angewandten Methode, meinen ausführlichen Versuchen zu Folge, wirklich gute Resultate. Ein einmaliges Fällen mit oxalsaurem Ammon kann nur dann genügen, wenn relativ kleine Magnesiamengen zugegen sind, vergl. Analyt. Belege Nr. 101.

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, 33 löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt Ammon zu, bis ein starker Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung den Kalk durch überschüssiges oxalsaures Ammon. Da die freie Essigsäure dem Niederfallen kleiner Mengen von oxalsaurer Magnesia keineswegs vorbeugt, so enthält auch hier der Niederschlag etwas Magnesia, — und, da der essigsaurer Kalk in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, das (zur Magnesiabestimmung mit Ammon und phosphorsaurem Natron zu fällende) Filtrat etwas Kalk, welche beiden Fehler sich einigermassen compensiren. Bei genaueren Analysen scheidet man am besten die kleinen Reste der Magnesia und des Kalkes aus den gewogenen Niederschlägen von kohlen-saurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia nachträglich ab.

7. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontians in Alkohol gründen.*

Strontian von Kalk (nach Stromeyer). Man behandelt die 34 salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol, dem man sehr zweckmässig ein gleiches Volumen Aether zufügt (H. Rose). Der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird abfiltrirt, mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 102. 1.). Den Kalk fällt man aus dem Filtrat durch Schwefelsäure. Resultate befriedigend.

8. *Indirecte Methoden.*

Strontian von Kalk. Man bestimmt beide Basen als kohlen- 35
saure Salze, sei es, dass man sie mit kohlen- oder mit oxalsaurem Ammon fällt (§§. 102. 103.), ermittelt alsdann die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure und berechnet daraus die Quantität des Strontians und Kalkes nach der §. 200 angegebenen Methode. Zur Bestimmung der Kohlensäure kann man mit Boraxglas schmelzen (§. 139. II. c.), nothwendig ist es aber nicht, weil die mässige Weissglühhitze, welche ein gutes Gasgebläse ohne Anwendung eines Thonmantels gibt, genügt, aus dem kohlen- sauren Kalk wie aus dem kohlen- sauren Strontian alle Kohlensäure auszutreiben (F. G. Schaffgotsch *). Man fälle, wenn man diesen empfehlenswerthen Weg einschlagen will, die kohlen- sauren Salze heiss, drücke sie vorsichtig im Platintiegel fest und wende dann und wann den gesinterten Kuchen, bis nach wiederholtem Glühen das Gewicht constant geworden. — Das Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen in zu geringer Menge vor- handen ist, gute Resultate.

Dass man die indirecte Scheidung auch mit Hülfe anderer Salze vor- 36
nehmen und sie auch zur Bestimmung des Kalkes neben Baryt oder des Baryts neben Strontian benutzen kann, versteht sich von selbst. Beim Austreiben der Kohlensäure aus kohlen- saurem Baryt wende man Boraxglas an (§. 139. II. c.).

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 155.

1. Von Ammon.

a. Von Ammonsalzen kann man Chromoxyd- und Thonerdesalze 37
durch Glühen trennen. Diese Methode ist jedoch bei Thonerde nur dann anwendbar, wenn kein Chlor vorhanden ist (Verflüchtigung von Chlor- aluminium). Man geht daher am sichersten, wenn man die Verbindung mit kohlen- saurem Natron mengt und dann glüht.

b. Man bestimmt das Ammon nach einer der in §. 99. 3. angeführ- 38
ten Methoden, indem man zum Austreiben des Ammoniaks Kali- oder

*) Poggend. Annal. 113. 615.

Natronlauge anwendet. Im Rückstande ermittelt man alsdann Chromoxyd und Thonerde nach (39).

2. Von Kali und Natron.

a. Man fällt und bestimmt Chromoxyd und Thonerde mit Ammon 39 unter den in §. 105. a. und §. 106. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln. In Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes von dem entstandenen Ammonsalze befreit werden.

b. Thonerde lässt sich auch sehr gut in der Art von Kali und 40 Natron trennen, dass man die salpetersauren Salze erhitzt, siehe (42).

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 156.

Uebersicht:

Thonerde von Baryt:	41. 46 u. 47.
„ „ Strontian:	41. 46 u. 47.
„ „ Kalk:	41. 46. 48. 49. 50.
„ „ Magnesia:	41. 46. 49. 50.
Chromoxyd von den alkalischen Erden:	51. 52.

Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

A. Allgemeine Methoden.

Sämmtliche alkalischen Erden von Thonerde.

1. Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon und auf ihrer Auflöslichkeit in Natronlauge beruht.

Man versetzt die in einer Platinschale, auch wohl in einem Becherglase 41 oder einer Porzellanschale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist. Bekanntlich fällt unter diesen Umständen anfangs etwas Magnesia, auch wohl eine kleine Menge von kohlen-saurem Kalk, Baryt oder Strontian, mit der Thonerde nieder; durch das Kochen mit Salmiak lösen sich aber die mitgefällten alkalischen Erden wieder, so dass der Thonerdeniederschlag schliesslich nur eine nicht oder kaum wägbare Spur von Magnesia zurückhält. Man lässt absitzen und verfährt zur Bestimmung der Thonerde genau nach §. 105. a. Nachdem sie gewogen, schmelze man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd, löse die Schmelze in Wasser und

bestimme etwa zurückbleibende Kieselsäure (welche, wenn in Glas- oder Porzellengefässen gekocht wurde, nie fehlt). Die Lösung, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wird nicht vollkommen klar erscheinen, sondern einige Flöckchen von Magnesia erkennen lassen. Sind dieselben irgend erheblich, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure, fälle mit Ammon, koche bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammon riecht, filtrire, verdampfe die kleine Menge Flüssigkeit in einem Platinschälchen, glühe, wäge die geringe Menge zurückbleibender Magnesia, ziehe sie von der Thonerde ab und zähle sie andererseits der Hauptmenge der Magnesia zu. — Zur weiteren Trennung der alkalischen Erden dampft man zunächst die sie enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, am besten in einer Platinschale, sonst auch wohl in einem Glaskolben oder einer Porzellanschale, ab und fügt der eingeengten und warmen Flüssigkeit Ammon zu, bis es eben vorwaltet. Hierdurch entsteht zuweilen noch ein kleiner Niederschlag von Thonerde, welchen man abfiltrirt, auswäscht und zugleich mit dem Hauptniederschlag wägt. Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden nach §. 154.

2. *Methode, welche auf der ungleichen Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze in mässiger Hitze beruht, nach Deville*).*

Diese einfache und empfehlenswerthe Methode setzt voraus, dass die Basen als reine salpetersaure Salze vorhanden sind. Man verdampft in einer mit einem Deckel versehenen Platinschale zur Trockne und erhitzt gradweise im Sand- oder Luftbade, am besten aber auf einer dicken Eisenscheibe, die eine der Platinschale entsprechende Vertiefung und eine zweite mit Messingspänen gefüllte hat, in welche letztere das Thermometer eingesenkt wird (vergl. Seite 60 Fig. 39.), bis ungefähr zu 200 bis 250° C. so lange, bis ein mit Ammon befeuchtetes Stäbchen keine Entwicklung von Salpetersäuredämpfen mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. — Der Rückstand besteht aus Thonerde, salpetersaurem Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaurer und basisch salpetersaurer Magnesia.

Man befeuchtet die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und erhitzt gelinde (nicht bis zum völligen Verdampfen des Wassers). Diese Operation wiederholt man, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrnehmbar ist. (Die in Wasser unlösliche basisch salpetersaure Magnesia löst sich in salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentwicklung als neutrale salpetersaure Magnesia). Man setzt Wasser zu und lässt bei gelinder Wärme digeriren.

Wenn das salpetersaure Ammon nur unmerkliche Mengen von Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammon zusetzen. Hierdurch darf keine Trübung in der Flüssigkeit entstehen. Entstände

*) Journ. f. prakt. Chem. 1853. 60. 9.

eine, so wäre dies ein Beweis, dass das Erhitzen der Nitate nicht lange genug fortgesetzt worden ist. Man müsste in letzterem Falle den Inhalt der Schale wieder verdampfen und aufs Neue erhitzen.

Die Thonerde bleibt ungelöst in Form einer körnigen dichten Substanz. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt. Die alkalischen Erden trennt man nach §. 154. — Auf dieselbe Art lässt sich die Thonerde auch von Kali und Natron scheiden.

3. *Methode, bei welcher die in 1. und 2. beschriebenen Verfahrensweisen gemeinsam zur Anwendung kommen.*

Man fällt die Thonerde wie in (41), wäscht sie auf gleiche Weise 43 aus, behandelt sie noch feucht mit Salpetersäure und verfährt nach (42), um die kleine Menge mit gefälltter Magnesia etc. zu entfernen, vereinigt die so erhaltene Lösung mit der Hauptlösung der alkalischen Erden und behandelt die Flüssigkeit nach (41). — Dieses Verfahren ist, wie man sieht, auch bei Chlormetallen anwendbar und zuweilen empfehlenswerth.

4. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch essigsaures oder ameisensaures Natron in Siedhitze beruht.*

Verfahren wie bei Trennung des Eisenoxyds von den alkalischen 44 Erden. Die Methode wird namentlich angewandt, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden getrennt werden sollen.

5. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch bernsteinsaures Ammon beruht.*

Verfahren wie bei Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures 45 Ammon (§. 113. I. c.); ist namentlich anwendbar, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden zu trennen sind.

6. *Methode, welche auf der Bildung löslichen Thonerde-Alkalis auf trockenem Wege beruht.*

Verfahren siehe §. 161 (116). 46

B. Specielle Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Thonerde.

1. *Solche, welche auf der Fällbarkeit einzelner Salze der alkalischen Erden beruhen.*

a. Baryt und Strontian von Thonerde. Man fällt mit Schwe- 47 felsäure den Baryt und Strontian (§§. 101 und 102), im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a. Diese Methode ist bei Baryt besonders empfehlenswerth.

b. Kalk von Thonerde. Man setzt zur Auflösung Ammon, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsäures Ammon und zuletzt *oxalsaures Ammon* im geringen Ueberschuss (§. 103. 2. b. $\beta.$), filtrirt, nach dem Absetzen in der Kälte, den kleesauren Kalk ab und fällt die Thonerde nach §. 105. a., vergl. auch (115).

c. Magnesia und kleine Mengen von Kalk von Thonerde. Man versetzt mit etwas Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammon und fällt aus der klaren Flüssigkeit (bei Anwesenheit einer genügenden Menge Thonerde wird kein weinsteinsaurer Kalk gefällt) zuerst den Kalk durch *oxalsaures Ammon*, dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Soll im Filtrate die Thonerde bestimmt werden, so muss man es unter Zusatz von kohlsaurem Natron und Salpeter zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, mit Wasser aufweichen, in Salzsäure lösen (nicht in der Platinschale) und die Thonerde durch Ammon fällen. — Die phosphorsaure Ammon-Magnesia, welche basisch weinsaure Magnesia enthalten kann, ist in Salzsäure zu lösen, wieder mit Ammon zu fällen, dann erst zu trocknen und zu wägen.

2. *Solche, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch kohlsauren Baryt beruht.*

Thonerde von Magnesia und kleineren Mengen von Kalk. Man versetzt die in einem Kolben befindliche schwach saure, verdünnte Flüssigkeit mit aufgeschlammtem kohlsauren Baryt im mässigen Ueberschuss, lässt den verstopften Kolben in der Kälte so lange stehen, bis sich das Thonerdehydrat abgesetzt hat, decantirt drei Mal, filtrirt dann und bestimmt im Niederschlag die Thonerde nach (47), im Filtrat scheidet man zunächst den Baryt durch Schwefelsäure ab (28), und trennt dann Kalk und Magnesia nach §. 154.

Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

Handelt es sich darum, die sämtlichen alkalischen Erden gleichzeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Man vermischt zu dem Behuf die gepulverte Substanz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen reinem *kohlsauren Natron* und $2\frac{1}{2}$ Theilen *Salpeter* und erhitzt in einem Platintiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 130. zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlsauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande.

Dass Baryt und, wengleich minder genau, Strontian von Chromoxyd auch durch *Schwefelsäure*, welche man zur sauren Lösung setzt, getrennt werden können, braucht kaum erwähnt zu werden. Durch Ammon lässt sich Chromoxyd nicht von den alkalischen Erden trennen, indem —

auch bei Abschluss aller Kohlensäure — Antheile der letzteren, mit dem Chromoxyd verbunden, niederfallen. — Kalk kann aus Lösungen, welche Chromoxydsalz enthalten, durch oxalsaures Ammon nicht vollständig gefällt werden, wohl aber durch Schwefelsäure und Alkohol (§. 103. 1.).

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.

§. 157.

a. Man schmelzt die Oxyde mit dem doppelten Gewichte salpeter- 53
sauren Kalis und dem vierfachen an kohlen saurem Natron in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, spült Alles aus dem Platintiegel in eine Porzellanschale oder ein Becherglas, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupconsistenz ein und fügt während des Eindampfens portionenweise noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Man verdünnt jetzt mit Wasser und fällt die Thonerde durch kohlen saures Ammon oder Ammon nach §. 105. a. Sie fällt frei von Chromoxyd nieder. Im Filtrate bestimmt man das Chrom nach §. 130. — Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird durch die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ein Theil der Chromsäure reducirt, und es fällt somit bei Zusatz von Ammon mit der Thonerde Chromoxyd nieder (Dexter*).

b. Man bringt die Oxyde in salzsaure Lösung, versetzt mit Natron- 54
lauge oder Kalilauge in genügendem Ueberschuss und sättigt die klare grüne Lösung mit Chlorgas. Hierdurch wird das Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt und die Thonerde theilweise abgeschieden. Wenn die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Chlors, versetzt und digerirt alsdann zur Zerstörung der unterchlorigen Säure und zur Ausfällung noch gelöster Thonerde mit kohlen saurem Ammon, filtrirt die Thonerde und bestimmt sie nach §. 105. a. — In der Flüssigkeit bestimmt man das Chrom nach §. 130. I. a. (Wöhler**).

*) Poggend. Annal. 89. 142. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 121.

Man
von
der v
ten.
verw
balto
bei L
wenig
ist in

Natr
Salmi
dann
lichen
Kolbe
felmet
halter
treffer
wohl
so säu
des si
ander
Schwe
der R
nach

1

mit Sc

*)
man di

Vierte Gruppe.

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

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 158.

A. Allgemeine Methoden.

1. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Ammon. 55
Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammon, §. 155 (37). Man hat dabei zu beachten, dass die Oxyde der vierten Gruppe, mit Salmiak geglüht, sich folgendermaassen verhalten. Eisenoxyd wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, Manganoxyde verwandeln sich in oxydoxydulhaltiges Manganchlorür, Nickel- und Kobaltoxyde gehen in regulinische Metalle über, Zinkoxyd verflüchtigt sich bei Luftzutritt als Chlormetall (H. Rose). — Man wird daher am besten, wenigstens in der Regel, kohlensaures Natron zusetzen. — Das Ammon ist in einer besonderen Portion zu bestimmen.

2. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und 56
Natron. Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht in geeigneter Menge vorhanden ist, dann mit Ammon bis neutral oder schwach alkalisch, endlich mit gelblichem, mit Schwefelammonium gesättigten Schwefelammopium, füllt den Kolben fast ganz mit Wasser voll, verstopft ihn, lässt die gefällten Schwefelmetalle sich absetzen und filtrirt sie alsdann von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die bei den betreffenden Metallen (§. 108 bis §. 113) angegebenen Vorsichtsmaassregeln wohl zu beachten*). Sollte das Filtrat dessen ungeachtet bräunlich sein, so säuere man es mit Essigsäure an, koche und filtrire die geringe Menge des sich dann noch abscheidenden Schwefelnickels ab. Im einen wie im anderen Falle wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel erforderlichen Falles abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze geglüht und die Alkalien nach den §. 152 angeführten Methoden bestimmt.

B. Specielle Methoden.

1. Zinkoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Zinks 57
mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung der essigsauren Salze siehe (82).

*) Zum Behufe der Trennung des Nickels und Kobalts von den Alkalien kann man die Metalle auch in der (83) angegebenen Weise fällen.

2. Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien, durch Glühen der Chlormetalle im Wasserstoffstrom (siehe 88).
3. Eisenoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Eisenoxyds mit Ammon oder Erhitzen der salpetersauren Salze (vergl. 42).
4. Manganoxydul von den Alkalien. 58
 - a. Man sättigt die Lösung mit *Chlor* und fällt das Mangan — als Oxydhydrat — mit kohlen-saurem Baryt oder Ammon. Bei Anwendung des letzteren bleibt leicht etwas Mangan in Lösung.
 - b. Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd (Gibbs) (siehe 63). Die Säure, an welche die Basen gebunden sind, kann Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sein. Bei frei gegebener Wahl wähle man erstere.
 - c. Man erhitzt die salpetersauren Salze (Deville) (siehe 66).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 159.

Uebersicht:

- Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 61. 68.
 von Magnesia: 59. 61.
 Manganoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 63 — 67.
 von Magnesia: 59. 63 — 67.
 Nickel- und Kobaltoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 68. 70.
 von Magnesia: 59. 69.
 Eisenoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 62.
 von Magnesia: 59. 62.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden. Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Ammon) mit Schwefelammonium wie in (56). Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, frei von kohlen-saurem und schwefelsaurem Ammon und etwas gelb sei, und wende es in genügendem Ueberschuss an. Der Niederschlag ist nach längerem Absitzen im verstopften Kolben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, rasch und, so weit thunlich, bei Luftabschluss auszuwaschen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, erhitzt, filtrirt den Schwefel ab und trennt die alkalischen Erden nach §. 154. — Sollte das Filtrat durch etwas gelöstes Schwefelnickel bräunlich sein, so säuert man es statt mit Salzsäure mit Essigsäure an, kocht und filtrirt.

Sind die alkalischen Erden in grösserer Menge zugegen, so ist es rathsam, den etwas ausgewaschenen Niederschlag nochmals mit Salzsäure zu behandeln (völliges Lösen ist bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt nicht erforderlich), die Lösung längere Zeit zu erwärmen und sie noch-

mals auf gleiche Art zu fällen. Handelt es sich nur um Abscheidung von Nickel und Kobalt, so kann man auch nach Zusatz des Schwefelammoniums mit Essigsäure ansäuern und filtriren. — Kobalt allein kann in der Art abgeschieden werden, dass man nach dem Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kocht, einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniak zufügt und filtrirt (H. Rose *).

B. Specielle Methoden.

1. Baryt, Strontian und Kalk von sämmtlichen Oxyden 60
der vierten Gruppe. Man fällt aus der sauren Lösung den Baryt und Strontian mit Schwefelsäure (§. 101 und 102), den Kalk unter Zusatz von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ Volum starkem Alkohol (§. 103). (Bei Baryt jeder anderen Methode vorzuziehen.)
2. Zinkoxyd von den alkalischen Erden. Man verwandelt 61
die Basen in essigsaure Salze und fällt aus der Lösung das Zink nach §. 108. 1. b.
3. Eisenoxyd von den alkalischen Erden. 62
 - a. Man versetzt die etwas saure Lösung mit einer nicht zu geringen Menge Salmiak, erhitzt zum Sieden, fügt Ammon im geringen Ueberschusse zu, kocht, bis dessen Ueberschuss verjagt ist, und filtrirt. Die Lösung ist frei von Eisen, der Niederschlag ist frei von Kalk, Baryt und Strontian, enthält aber eine sehr kleine Spur von Magnesia (H. Rose **).
 - b. Man fällt das Eisenoxyd als basisch essigsaures oder ameisen-saures Salz (§. 113. 1. d.). Gute und häufig anwendbare Methode.
 - c. Man fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammon (§. 113. 1. c.).
 - d. Man zersetzt die salpetersauren Salze durch Hitze (42).
 - e. Man fällt die verdünnte, schwach saure Lösung mit kohlen-saurem Baryt und filtrirt nach kurzem Digeriren in der Kälte ab (50); nur bei Trennung des Eisenoxyds von Kalk und Magnesia anwendbar.
4. Manganoxydul von den alkalischen Erden.
 - a. *Methoden, welche sich auf die Abscheidung des Mangans als Oxyd oder Hyperoxyd gründen.*
 - α. Nach Gibbs ***). Man setzt der vollkommen neutralen Lösung 63
der Basen, welche an Salzsäure, Salpetersäure oder — bei Magnesia —

*) Poggend. Annal. 110. 416. **) Poggend. Annal. 110. 300.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 54.

auch Schwefelsäure gebunden sein können (sind neben den alkalischen Erden Alkalien zugegen, so ist Salzsäure, andernfalls Salpetersäure vorzuziehen), reines Bleihyperoxyd*) zu (auf 1 Grm. Substanz 5 Grm. Hyperoxyd) und digerirt bei etwa 85° C. unter öfterem Umrühren eine Stunde lang, filtrirt den Niederschlag, der alles Mangan — wahrscheinlich als Oxyd — enthält, ab und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus. (Ist Magnesia zugegen, so setzt man vor dem Filtriren der erkalteten Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu.) Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden (und Alkalien) nach §. 152 und §. 154. Der Niederschlag wird geglüht, in starker Salpetersäure gelöst und Mangan und Blei nach §. 162 getrennt. (Einigermaassen umständlich, aber genau. — Gegenwart von etwas freier Salzsäure schadet nicht, wohl aber freie Salpetersäure und Schwefelsäure; vergl. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 62. und H. Rose, Poggend. Annal. 110. 413.)

β. Nach Schiel**). Man leitet in die salzsaure Lösung, nachdem 64 man sie mit kohlen saurem Natron fast neutralisirt, mit essigsau rem Natron versetzt und hinreichend verdünnt hat, *Chlorgas*. Hierdurch zersetzt sich das essigsau re Manganoxydul, und alles Mangan scheidet sich als Hyperoxyd aus. Die alkalischen Erden bleiben gelöst. Nach den hier, wie nach den von Rivot, Beudant und Daguin gemachten Erfahrungen ist es besser, eine essigsau re oder salpetersau re Lösung anzuwenden. Dieselbe wird auf 50 bis 60° C. erwärmt, während man das Chlor durchleitet. Den Strom des letzteren unterbricht man, sobald sich das Hyperoxyd ausgeschieden hat. Das so erhaltene Manganhyperoxyd lieferte mir, direct geglüht, alkalihaltiges Oxyduloxyd. Es ist in Salzsäure zu lösen und nach §. 109. 1. a. zu fällen. — Anstatt des Chlorgases lässt sich auch wässrige unterchlorige Säure oder eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron anwenden. Man beachte bei Anwendung des letzteren, dass die Flüssigkeit immer durch Essigsäure schwach sauer bleiben muss. Die Methode ist gut.

γ. H. Rose***) empfiehlt, die verdünnte, mit essigsau rem Natron 65 versetzte und erhitzte Lösung mit Chlorgas zu sättigen, dann der durch Uebermangansäure rothen Flüssigkeit Ammon im Ueberschuss (bei Anwesenheit von viel Magnesia auch noch Salmiak) zuzusetzen, zu kochen, bis alles freie Ammoniak verjagt ist, und das gefällte Manganoxyd abzufiltriren. — Auch durch kohlen sauren Baryt kann man das Mangan aus einer verdünnten, kalten, mit Chlor gesättigten Flüssigkeit vollständig fällen.

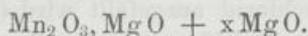
*) Das aus Mennige bereitete Bleihyperoxyd ist — wegen beigemischter Verunreinigungen — nicht brauchbar. Reines ist zu erhalten durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat mit Chlor, Waschen des Productes mit siedendem Wasser, Digeriren mit Salpetersäure und nochmaliges Auswaschen.

***) Sillim. Journ. 15. 275. ***) Poggend. Annal. 110. 305.

δ. Nach Deville*). Die Basen müssen als Nitate vorhanden sein. 66
 Man erhitzt in einer bedeckten Platinschale auf 200 bis 250° C., bis alle
 Bildung von Dämpfen aufhört und die Masse schwarz geworden, und
 verfährt im Uebrigen nach (42). — Unter dem Einflusse einer kleinen
 Menge organischer Substanz oder auch einer zu starken Hitze können sich
 Spuren von Manganhyperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammon
 lösen; man findet sie dann bei der Magnesia.

b. *Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung des
 Mangans gründen, nach Bunsen und Krieger**).*

α. Mangan von Magnesia. Man fällt mit Natronlauge (§. 109. 67
 1. b.). Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen.
 Wenn die Menge der Magnesia genügend ist, hat der Rückstand die
 Formel



Man behandelt eine gewogene Probe nach S. 387, findet so die Menge
 des Mangans (1 Aeq. Chlor, beziehungsweise 1 Aeq. in Freiheit ge-
 setztes Jod, entspricht 1 Aeq. Mn_2O_3) und aus der Differenz die der
 Magnesia.

β. Von Baryt und Strontian. Man fällt mit kohlen-saurem Na-
 tron (§. 109. 1. a.). Der geglühte Niederschlag hat die Formel



Man behandelt eine Probe wie in α. und findet so die Menge des Man-
 gans. Die des kohlen-sauren Baryts ergibt sich, wenn man das Mangan-
 oxyd abzieht von dem gewogenen Niederschlag und zu der Differenz so
 viel Kohlensäure zuzählt, als durch das Manganoxyd ausgetrieben worden
 ist, d. h. für je 1 Aeq. Mn_2O_3 1 Aeq. CO_2 .

γ. Von Kalk. Man verfährt wie bei Baryt und Strontian ange-
 geben, befeuchtet aber nach dem Glühen wiederholt mit kohlen-saurem
 Ammon, trocknet ein und glüht gelinde, bis das Gewicht constant bleibt.
 Bei Kalk ist es mehr zu empfehlen, den Niederschlag über dem Gebläse
 zu glühen, bis der Kalk kaustisch ist.

NB. Diese Art der volumetrischen Bestimmung des Mangans setzt
 voraus, dass mehr als 1 Aeq. MgO , CaO , etc. auf je 1 Aeq. Mn_2O_3 vor-
 handen ist, denn im anderen Falle enthält der Rückstand neben Mn_2O_3
 auch Mn_2O_3 , MnO . — Um auch in diesem Falle die Methode anwen-
 den zu können, löst man, nach Krieger, eine Probe des gewogenen
 Niederschlages auf, setzt die Hälfte ihres Gewichtes Zinkoxyd zu, fällt
 mit kohlen-saurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlages nach
 längerem Glühen an der Luft und wendet den so erhaltenen Rückstand
 oder einen aliquoten Theil desselben zur volumetrischen Bestimmung an.
 In diesem ist nun alles Mangan als Mn_2O_3 enthalten.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 11. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 268.

5. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt, 68 Strontian und Kalk. Man versetzt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach §. 154 getrennt, letztere scheidet man nach §. 160.

6. Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia. Man fällt die 69 Lösung durch eine Mischung von unterchlorigsaurer Kali- und Aetzkali-Lösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickelhyperoxyd, Kobaltoxyd und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30 bis 40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von $MgCl + 3HgCl$ und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ullgren*). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 104. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden.

7. Kobalt- und Nickeloxydul von Baryt, Strontian, Kalk. 70 Man glüht die Chlormetalle in Wasserstoffgas (88).

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander.

§. 160.

Uebersicht:

Thonerde von . . .	Zinkoxyd:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
„ „	Manganoxydul:	71. 72. 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
„ „	Nickeloxydul und Kobaltoxydul:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
„ „	Eisenoxydul:	71. 72. 73. 74.
„ „	Eisenoxyd:	72. 73. 74. 85. 106. 108.
Chromoxyd von . .	Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul:	71. 72. 89.
„ „	Eisenoxyd:	72. 85. 89.
Analyse des Chromeisensteins:		86. 90. 91.
Zinkoxyd von . .	Thonerde:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
„ „	Chromoxyd:	71. 72. 89.
„ „	Manganoxydul:	82. 92. 94. 109.
„ „	Nickeloxydul:	82. 84. 87. 103. 104.
„ „	Kobaltoxydul:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
„ „	Eisenoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.

*) Berzelius' Jahresber. 21. 146.

Manganoxydul	von Thonerde:	71. 72. 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 92. 94. 109.
"	" Nickeloxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	" Kobaltoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	" Eisenoxyd:	71. 75. 77. 79. 80. 81. 108.
Nickeloxydul	von Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 84. 87. 103. 104.
"	" Manganoxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	" Kobaltoxydul:	93. 95. 97. 100.
"	" Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
Kobaltoxydul	von Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
"	" Manganoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	" Nickeloxydul:	93. 95. 97. 100.
"	" Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
Eisenoxydul	von Thonerde:	71. 72. 73. 74.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Eisenoxyd:	71. 78. 107. 110.
Eisenoxyd	von Thonerde:	73. 74. 85. 106.
"	" Chromoxyd:	72. 85. 89.
"	" Zinkoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.
"	" Manganoxydul:	71. 75. 77. 79. 80. 81.
"	" Nickeloxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
"	" Kobaltoxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
"	" Eisenoxydul:	71. 78. 107. 110.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit einiger Oxyde durch kohlen-sauren Baryt beruht.*

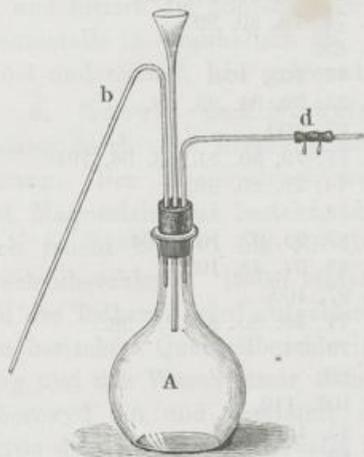
Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd von allen übrigen Basen der vierten Gruppe.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche, etwas freie Säure enthaltende, hinlänglich verdünnte Lösung der Chlormetalle oder Nitrate, nicht aber der Sulfate (ist viel freie Säure zugegen, sättigt man den grössten Theil derselben mit kohlen-saurem Natron) mit in Wasser fein geschlammtem kohlen-sauren Baryt in mässigem Ueberschuss, verstopft und lässt in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Hierdurch wird Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd vollständig abgeschieden (die Abscheidung des Chromoxyds erfordert am meisten Zeit), während die anderen Basen gelöst bleiben; nur von Kobalt- und Nickeloxydul schlagen sich meist Spuren mit nieder, welchem Uebelstande sich aber, wenigstens was Nickel betrifft, durch Zusatz von Salmiak zu der zu fallenden Flüssigkeit vorbeugen lässt (Schwarzenberg*). Man decantirt, rührt mit kaltem Wasser auf,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

lässt absitzen, decantirt nochmals, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält ausser den gefällten Oxyden kohlensauren Baryt, das Filtrat ausser den nicht gefällten Oxyden ein Barytsalz.

Fig. 103.



Heber (b), welche beide, mit Talg bestrichen, luftdicht im Stopfen eingepasst sind.

2. *Methode, welche auf der Ausfällung der Oxyde der vierten Gruppe durch Schwefelnatrium, beziehungsweise Schwefelammonium, aus durch Weinsteinsäure vermittelter alkalischer Lösung beruht.*

Thonerde und Chromoxyd von den Oxyden der vierten 72 Gruppe. Man versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, dann mit reiner Natron- oder Kalilauge, bis die Flüssigkeit wieder klar ist*), fügt Schwefelnatrium zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr grünlich oder bräunlich gefärbt erscheint, decantirt, rührt den Niederschlag mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auf, decantirt nochmals, bringt nun den alle Metalle der vierten Gruppe enthaltenden Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus und trennt im Niederschlage die Metalle nach B. — Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt den Rückstand und trennt die Thonerde von der erzeugten Chromsäure nach §. 157. — Handelt es sich nur um die Trennung der Thonerde von den Oxyden der vierten Gruppe, so ist es vorzuziehen, die Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsteinsäure mit Ammon zu übersättigen und die in einem Kolben befindliche Lösung nach Zusatz

*) Chromoxyd und Zinkoxyd können zusammen nicht in alkalische Lösung gebracht werden (Chance!, Compt. rend. 43. 927; Journ. f. prakt. Chem. 70. 378).

von Salmiak mit Schwefelammonium zu fällen. Nach vollständigem Absitzen wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat dampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt und bestimmt im Rückstand die Thonerde.

B. Specielle Methoden.

1. Methoden, welche auf der Löslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien*) beruhen.

a. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul und kleinen 73
Mengen von Manganoxydul (nicht aber von Nickel- und Kobaltoxydul). Man erhitzt die saure ziemlich concentrirte Lösung in einem Kolben zum Sieden, nimmt vom Feuer und reducirt das vorhandene Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron. Die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, fügt dann reine Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht längere Zeit. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss der Niederschlag schwarz und körnig werden, zum Zeichen, dass er in Oxyduloxyd übergegangen ist. (Das anfängliche, dem Kochen vorausgehende Stossen wird sowohl durch einen eingelegten, spiralförmigen Platindraht, als durch beständiges Hin- und Herbewegen der Flüssigkeit vermieden. Sobald dieselbe wirklich kocht, hört das Stossen von selbst auf.) Man lässt jetzt absitzen, indem man vom Feuer nimmt, giesst die klare Flüssigkeit durch ein nicht zu poröses Filter, kocht den Niederschlag nochmals mit neu zugefügter Aetzlauge und wäscht ihn erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali (um Spuren von organischen Materien zu zerstören), concentrirt durch Abdampfen und fällt daraus die Thonerde nach §. 105. a. (Journ. für prakt. Chem. 45. 261.). Das Kochen der gefällten Oxyde mit Natronlauge geschieht — wenn man eine etwas grosse Silber- oder Platinschale hat — besser in einer solchen. — Man vermeide wohl Thon- und Kieselerde enthaltende Kali- oder Natronlauge.

Ist Chromoxyd zugegen gewesen, so findet sich dies zwar der Hauptmasse nach bei dem Eisenoxyd, eine kleine Menge ist aber zu Chromsäure oxydirt worden und findet sich daher in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit.

b. Die in a. beschriebene Methode wird oft auch ausgeführt ohne Reduction des Eisenoxyds. Man fällt zuerst mit Ammon, decantirt, filtrirt, wäscht aus, bringt den Niederschlag noch feucht ohne Wasser anzuwenden in eine Platinschale und entfernt die Reste, welche noch am Filter haften, durch erwärmte Salzsäure, welche man in die Platinschale ablaufen

*) Statt Kali- oder Natronlauge kann zur Trennung der Thonerde von Eisen auch Aethylamin genommen werden (Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. 67. 148).

lässt. Das durch Auswaschen des Filters entstehende Washwasser hebt man gesondert auf. Nachdem sich der Niederschlag in der Platinschale gelöst hat, fügt man sehr vorsichtig Aetzkali, auch wohl kohlen-saures Natron in concentrirter Lösung zu, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, erhitzt, zuletzt zum Kochen, entfernt die Lampe und bringt nun ein Stück reines Kalihydrat hinzu, gross genug, um den entstehenden Thonerdeniederschlag wieder aufzulösen, während das Eisenoxydhydrat ausgeschieden bleibt. Man spült jetzt die Platinschale in das das Washwasser enthaltende Becherglas, wäscht endlich das Eisenoxyd erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus und verföhrt mit dem Filtrate nach a.

Enthält die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd und Thonerde durch Aetzkali getrennt werden sollen, Kalk oder Magnesia, so bleibt sehr leicht etwas Thonerde ungelöst.

c. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul, Kobalt- und 74
Nickeloxydul. Man schmelzt die Oxyde mit Kalihydrat im Silber-tiegel, kocht die Masse mit Wasser und filtrirt die alkalische, die Thonerde enthaltende Flüssigkeit von den thonerdefreien, aber kalihaltigen, Oxyden ab (H. Rose).

2. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium beruhen.*

a. Thonerde und Eisenoxyd von Manganoxydul. Man er- 75
hitzt die hinlänglich verdünnte, mit Salmiak versetzte, etwas saure Lösung zum Kochen, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu und lässt ohne Unterbrechung gelinde sieden, bis alles freie Ammoniak ausgetrieben ist, dann filtrirt man den das Eisenoxyd und die Thonerde enthaltenden Niederschlag (bei welchem sich, wenn wenig Mangan vorhanden war, nur unwägbare Spuren desselben befinden) von der das Mangan enthaltenden Flüssigkeit ab. Ist die Menge des letzteren bedeutend, so löst man nach unvollständigem Auswaschen den Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederholt die beschriebene Fällung. Resultate gut (H. Rose *).

b. Eisenoxyd von Kobaltoxydul und Nickeloxydul. Kleine 76
Mengen Eisenoxyd lassen sich von Kobalt- und Nickeloxydul fast vollständig trennen, wenn man die Lösung mit Chlorammonium, dann mit überschüssigem Ammon versetzt, den Niederschlag oberflächlich auswäscht, wieder in Salzsäure löst, nochmals mit Ammon fällt, und diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Aus dem Filtrat sind Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisiren mit Essigsäure zu fällen.

*) Pogg. Annal. 110. 304 u. 307.

3. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten neutralisirter Lösungen in der Kochhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobalt- 77
oxydul, Zinkoxyd und anderen starken Basen.

Man versetzt die verdünnte Lösung mit viel Salmiak (auf 1 Oxyd mindestens 20 NH₄Cl), fügt kohlen-saures Ammon in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und in sehr verdünnter Lösung zu, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder löst, was anfangs rasch, zuletzt langsamer geschieht. Der richtige Punkt ist getroffen, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren hat, ohne dass man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn sie — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird. Man erhitzt jetzt langsam zum Sieden und lässt dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisenoxyd scheidet sich als basisches Salz aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Man überzeugt sich durch Zusatz eines Tropfens Ammon, dass alles Eisen gefällt ist, setzt noch eine geringe Menge Ammon weiter zu, um das basische Eisensalz, welches Neigung hat sich beim Erkalten zu lösen, in Oxydhydrat überzuführen, und filtrirt alsdann. Die Flüssigkeit darf, wenn die Resultate genau werden sollen, im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd enthalten und muss von Schwefelsäure ziemlich frei sein, weil man bei deren Anwesenheit den richtigen Punkt der Sättigung nicht genau treffen kann. Herschel*), Schwarzenberg**). Beim Auswaschen des Niederschlages ist Salmiak enthaltendes Wasser reinem vorzuziehen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. In Verbindungen, welche 78
sich in Salzsäure schwer lösen, aber durch mässig concentrirte Schwefelsäure unter 326° C. zerlegt werden (beim Sieden oxydirt sich Eisenoxydul, indem Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, v. Kobell***), trennt Scheerer †) Eisenoxyd von Eisenoxydul, indem er die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre, welche während des ganzen Versuchs zu erhalten ist, bewerkstelligt, die Lösung durch Eintragen von luftfreien Eisstücken verdünnt, kohlen-saures Ammon zufügt, bis die Säure fast abgestumpft ist, fein geriebenen Magnesit (nicht etwa Magnesia alba) zufügt und 10 bis 15 Minuten kocht. Alles Eisenoxyd wird auf diese Art gefällt. Das Auswaschen geschieht in ähnlicher Art, wie in (71) angegeben, mit Wasser, welches mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist. v. Kobell ††) zieht zum Auflösen eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. starker Salzsäure vor. Meist lässt sich der Zweck

*) Annal. de Chim. et de Phys. 49. 306.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

****) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.

†) Pogg. Annal. 86. 91 u. 93. 448.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.

der Auflösung durch Erhitzen mit Salzsäure oder einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in zugeschmolzenen Röhren, welche auf 210° C. erhitzt werden, ohne alle Oxydation des Eisenoxyduls leicht erreichen (A. Mitscherlich).

4. *Methode, welche auf dem Verhalten der essigsauren Salze in der Siedhitze beruht.*

Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, 79 Kobaltoxydul, weniger gut Nickeloxydul. Man fällt das Eisenoxyd und die Thonerde nach §. 113. 1. d.; der Niederschlag ist frei von Manganoxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd, er enthält aber etwas Nickeloxydul, sofern Nickel vorhanden gewesen ist, und lässt sich von diesem nur dadurch befreien, dass man den Niederschlag nach oberflächlichem Auswaschen wieder auflöst, die Fällung in gleicher Weise vornimmt und dies noch ein drittes Mal wiederholt. — Die Methode eignet sich mehr zur Abscheidung von Eisenoxyd oder von Eisenoxyd und Thonerde, als von Thonerde allein. Resultate gut.

5. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der bernsteinsauren Salze beruht.*

Eisenoxyd (und Thonerde) von Zinkoxyd, Mangan- 80 oxydul, Nickel- und Kobaltoxydul. Man setzt zur Lösung, welche keine beträchtliche Menge von Schwefelsäure enthalten darf, sofern sie, wie dies gewöhnlich der Fall, sauer ist, Ammon bis die Flüssigkeit rothbraun geworden, dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammon (H. Rose) bis die Färbung tiefroth erscheint, endlich fällt man mit neutralem bernsteinsauren Alkali unter Anwendung gelinder Wärme, und filtrirt das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Die Art, wie der Niederschlag weiter zu behandeln ist, siehe 113. 1. c. Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig und namentlich dann zu empfehlen, wenn relativ viel Eisenoxyd zugegen ist. — Die Methode kann auch bei Anwesenheit von Thonerde benutzt werden. Diese fällt vollständig mit dem Eisenoxyd nieder. E. Mitscherlich, Pagels (Jahresber. v. Kopp u. Will 1858. 617).

6. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Lösungen zu Bleioxyd beruht.*

Eisenoxyd von Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. 81 Man versetzt die salpetersaure Lösung, welche durch Abdampfen von dem grössten Theile der freien Säure befreit worden ist, nach Zusatz von Wasser mit Bleioxyd im Ueberschuss, kocht 10 Minuten und filtrirt das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz von dem Mangan, Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate ab. Nachdem man sowohl aus dem Niederschlage als aus dem Filtrate das Bleioxyd abgeschieden (§. 162), be-

stimmt man einerseits das Eisenoxyd, andererseits Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul (Fr. Field *).

7. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren oder der essigsauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff beruhen.*

a. Zinkoxyd von Thonerde und den Oxyden der vierten 82
Gruppe. Man fällt die von unorganischen Säuren freie überschüssige Essigsäure in genügender Menge enthaltende Lösung der essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff, wodurch nur das Zink niedergeschlagen wird (§. 108. b.), und säumt nicht zu lange mit dem Abfiltriren, da bei längerem Stehen leicht geringe Mengen von Schwefelnickel niederfallen. Die Oxyde erhält man in der Regel am leichtesten in essigsaurer Lösung, indem man sie in schwefelsaure Salze verwandelt und dann essigsauren Baryt in genügender Menge zufügt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne abzufiltriren, in die, nöthigenfalls noch mit Essigsäure versetzte, Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. — Fällt der Niederschlag, wie dies zuweilen der Fall ist, grau aus, so kann man, wenn mitgefälltes Schwefeleisen Ursache der Färbung ist, dadurch helfen, dass man gelinde erwärmt und dann nochmals Schwefelwasserstoff einleitet. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt ihn dann mit Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Zink nach §. 108. a. — In der von dem Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man, nach Ausfällung des Baryts, die anderen Oxyde. — Brunner hat insbesondere zur Trennung des Zinks vom Nickel eine etwas abweichende Fällungsmethode in Vorschlag gebracht **).

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und den 83
Oxyden des Eisens. Man fällt die salpetersäurefreie Lösung, nachdem man etwaige freie Säure durch Ammon abgestumpft hat, mit Schwefelammonium, fügt dann sehr verdünnte Salzsäure oder, wenn es sich nur um die Trennung von Mangan handelt, Essigsäure zu, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung, während man die Flüssigkeit öfters umrührt. Unter diesen Umständen löst sich Schwefelmangan und Schwefeleisen, während Schwefelkobalt und, wengleich weniger vollkommen, Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Behandelt man die aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium neuerdings gefällten Schwefelmetalle nochmals auf gleiche Weise, so sind die Resultate sehr annähernd. Die Vorsicht erheischt aber hier eine Prüfung der gewogenen Kobalt- und Nickelverbindungen auf Mangan und Eisen dringend.

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und 84
Zinkoxyd.

*) Chem. News 1860 Nr. 1. p. 4.

**) Dingler's polyt. Journ. 150. 369; Chem. Centralbl. 1859. 26.

α. Man erhitzt das gewogene Gemenge der Oxyde in einem in eine Röhre geschobenen Porzellan- oder Platinschiffchen zum dunkeln Rothglühen, während man Schwefelwasserstoffgas darüber leitet. Nachdem die erzeugten Schwefelmetalle im Gasstrom erkaltet sind, digerirt man sie mehrere Stunden lang mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Schwefelmangan (und Schwefelzink) löst. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts bleiben rein zurück (Ebelmen *).

β. Man fällt mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht aus, glüht, mischt 1 Thl. mit 1,5 Thl. Schwefel und 0,75 Soda, erhitzt in einem Retörtchen möglichst stark $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach dem Erkalten zieht man das erzeugte Schwefelzink (und Schwefelmangan) mit verdünnter Salzsäure (1:10) aus (Brunner **).

8. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd.

α. Nach Rivot***). Man fällt mit Ammon, erhitzt, filtrirt, glüht, 85 wägt, zerreibt und wägt eine Portion in einem kleinen Porzellannachen ab. Diesen bringt man in eine horizontal liegende Porzellanröhre, in deren eines Ende man durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas einströmen lässt. Das andere Ende ist durch einen Stopfen verschlossen, in den eine engere, offene Glasröhre eingepasst ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate getrieben, erhitzt man die Porzellanröhre allmählich zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur so lange sich noch Wasser bildet (etwa 1 Stunde lang). Man lässt die Röhre unter fortwährendem Einströmen von Wasserstoff erkalten, nimmt den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des an Eisen zu Oxyd gebunden gewesenen Sauerstoffs an. — Will man die Oxyde getrennt bestimmen, was namentlich dann nöthig erscheint, wenn viel Thonerde und wenig Eisenoxyd zugegen ist, so behandelt man das Gemenge von Thonerde, Chromoxyd und metallischem Eisen mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 30 bis 40 Wasser (oder mit Wasser, dem man nach und nach sehr wenig Salpetersäure zusetzt). Das Eisen löst sich, Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück. Diese wägt man direct, jenes fällt man nach Kochen der Lösung durch Ammon. — Die Probeanalysen, welche Rivot mittheilte, sind sehr befriedigend. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn viel Thonerde und wenig Eisen vorhanden ist.

β. Deville leitet, nach geschehener Reduction durch Wasserstoff (wie in α.), erst Chlorwasserstoff, dann wieder Wasserstoff durch die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 329. Ebelmen hat sein Verfahren nur zur Trennung des CoO und NiO von MnO angegeben.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364. Brunner hat die Methode nur für Nickel und Zink angegeben.

***) Annal. de Chim. et de Phys. XXX. 188; Journ. f. prakt. Chem. 51. 338.

Röhre. Die Thonerde bleibt rein zurück, das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür und wird entweder aus dem Verlust oder direct bestimmt. Soll letzteres geschehen, so löst man das in den Röhren und der tubulirten Vorlage befindliche Chlorür dadurch auf, dass man verdünnte Salzsäure zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in die Porzellanröhre leitet. Der Tubulus der Vorlage wird dabei abwärts gerichtet. (Deville hat seine Methode nur zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde benutzt; offenbar wird sie sich aber auch zu der des Eisenoxyds von Chromoxyd eignen.)

Anhang: *Zerlegung des Chromeisensteins* (nach Rivot*).

Man behandelt das fein gepulverte und geschlämmte Mineral nach 86
 α. Bei lebhafter Rothglühhitze wird in einer Stunde alles Eisenoxydul reducirt. Man digerirt die im Wasserstoffstrome erkaltete Masse 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure und hat dann Eisen, Kalk und Magnesia in Lösung, — Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure im Rückstande.

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Nach Ull- 87
 gren**) fällt man unter den beim Zink nöthigen Vorsichtsmaassregeln (§. 108) die Lösung mit kohlsaurem Natron. Der Niederschlag wird sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man zerreibt ihn alsdann fein, bringt einen abgewogenen Theil des Pulvers in die Kugel einer Kugelhöhre und erhitzt dieselbe, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff hindurchleitet, zum anfangenden Glühen. Sobald kein Wasser mehr gebildet wird, lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten. Sie enthält alles Kobalt und Nickel als Metall, alles Zink als Oxyd. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen, mit einer concentrirten Lösung von kohlsaurem Ammon gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme (z. B. bei 40° C.) gelassen. Das Zinkoxyd löst sich hierbei vollständig auf unter Zurücklassung des Kobalts und Nickels, welche noch mehrmals mit kohlsaurem Ammon ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden. Die Quantität des Zinkoxyds erfährt man durch behutsames Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes. — Das Kobalt bleibt leicht alkalihaltig (§. 111).

9. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul. Man 88
 scheidet zuerst die Oxyde in reiner Form ab. Dies geschieht bei einer von Ammonsalzen freien Lösung durch Fällung mit Natronlauge. Bei Gegenwart von sehr viel Ammonsalzen fällt man am zweckmässigsten

*) Journ. f. prakt. Chem. 51. 347. **) Berzelius' Jahresbericht 21. 145.

mit Schwefelammonium, löst die ausgewaschenen Schwefelmetalle in Königswasser und fällt alsdann diese Lösung mit Natronlauge.

Die Oxyde oder einen gewogenen Theil derselben bringt man in eine Kugelhöhre und setzt sie in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas einer mässigen Glühhitze aus, bis sie völlig in Chlormetalle verwandelt sind, bis demnach kein Wasser mehr gebildet wird, wozu eine lange Zeit erforderlich ist. — Man leitet alsdann, während man die Kugel stark erhitzt, trockenes Wasserstoffgas über die Chlormetalle und setzt dies so lange fort, bis nur noch schwache Nebel bemerklich sind, wenn man einen mit Ammon befeuchteten Glasstab dem Ausgange der Kugelhöhre nähert. Kobalt- und Nickelchlorür werden hierdurch zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. — Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und stellt sodann die Kugelhöhre in einen Cylinder mit Wasser. Das Chlormangan kommt zum grossen Theil in Lösung, zum kleineren schwimmt es als braune Flocken in der Flüssigkeit umher; Kobalt und Nickel setzen sich rasch ab. Man giesst die Lösung sammt den suspendirten leichten Flocken ab, wäscht das Kobalt und Nickel auf einem gewogenen Filter zuerst mit ein wenig ganz verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ab, trocknet und wägt es (vergl. übrigens auch hier §. 111. b.). Die abgegossene Flüssigkeit sammt den Waschwassern concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällt das Mangan mit kohlen-saurem Natron (§. 109). — Resultate genau (H. Rose).

10. *Methoden, die auf der verschiedenen Fähigkeit, durch Oxydationsmittel in höhere Oxyde, oder durch Chlor in höhere Chloride übergeführt zu werden, beruhen.*

a. Chromoxyd von allen Oxyden der vierten Gruppe. 89
Man schmelzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, vergl. §. 157, kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine nicht zu kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 130, im Rückstande die Basen der vierten Gruppe. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letzteren jedoch nur theilweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bilden. Beim Kochen mit Wasser kommen diese nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, — das durch die Bildung des letzteren entstandene Manganhyperoxyd, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das mangansaure und übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Hyperoxyd. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstande alle Metalle der vierten Gruppe. — Ist Thonerde zugegen gewesen, so findet sich dieselbe theilweise bei den

Metalloxyden der vierten Gruppe, theilweise als Thonerde-Alkali im Filtrate. Mit diesem ist alsdann nach (53) zu verfahren.

Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul, dem Chromeisenstein, zu thun, so genügt die angegebene Methode nicht, um die Aufschliessung vollständig zu erreichen. Man wähle alsdann eine der folgenden bewährten Methoden:

α. 0,5 Grm. des zum unfehlbaren Pulver zerriebenen Erzes schmelze man in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Temperatur etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fließen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten wird die Hitze so weit erforderlich gesteigert, um das zweite Aequivalent Schwefelsäure auszutreiben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zu zersetzen. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlen-saures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt etwas ungelöst, so muss mit diesem Antheile unangegeschlossenen Erzes die genannte Operation wiederholt werden. Die Methode, einen solchen Rückstand von der Menge des genommenen Erzes abzuziehen, ist verwerflich, weil der Rückstand nie die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes hat. Die alkalische Lösung, welche neben dem chromsauren Alkali oft etwas kieselsaures, titansaures, mangansaures und Thonerde-Alkali enthält, verdampft man mit überschüssigem salpetersauren Ammon im Wasserbade fast zur Trockne und bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Bei Zusatz von Wasser bleiben alsdann Kieselsäure, Thonerde, Titansäure und Manganoxyd ungelöst, während die Chromsäure in Lösung übergeht und in dieser nach §. 130 zu bestimmen ist (T. S. Hunt, F. A. Genth*).

β. Man trägt in 8 Thle. geschmolzenen Borax 1 Thl. des feingepulverten Erzes, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlen-saures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmählich 3 Thle. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindraht umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist dann alles Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt, welches man durch Kochen mit Wasser löst. Der Rückstand muss sich

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 498.

vollständig in Salzsäure lösen (Hart*). Calvert**) glüht die feingepulverten Chromerze mit 3 bis 4 Thln. Natronkalk und 1 Thl. salpetersaurem Natron 2 Stunden lang zum Behufe ihrer Aufschliessung.

b. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul, Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Gibbs***). Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd und verfährt genau wie bei der Trennung des Mangans von der Magnesia (63).

c. Kobaltoxydul von Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von den Oxyden des Eisens). Nach H. Rose's neueren Versuchen †) lässt sich mittelst Bleihyperoxyds ebenso wie das Manganoxydul auch das Kobaltoxydul vollständig fällen, was Gibbs früher nicht gelungen war. Man kocht die Lösung der schwefelsauren Salze (ob auch der Chlormetalle und salpetersauren Salze, ist noch zu untersuchen) mit braunem Bleihyperoxyd. Die anfangs rothe Lösung färbt sich bei Anwesenheit von Nickel grün. Man trennt Niederschlag und Lösung, und wäscht jenen erst durch wiederholtes Auskochen, dann auf dem Filter aus. Nachdem man im Filtrat die Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff gefällt hat, bestimmt man Nickel oder Zink nach §. 108 oder §. 110. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, filtrirt das Chlorblei und schwefelsaure Bleioxyd ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und bestimmt das Kobalt nach §. 111. Die von H. Rose angeführte Beleganalyse ist ziemlich befriedigend.

d. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Schiel ††), Rivot, Beudant und Daguin †††) durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsäurem Natron versetzte Lösung, siehe (64).

e. Kobalt- und Manganoxydul von Nickeloxydul (nach H. Rose*†). Man verdünnt die salzsaure, in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung so mit Wasser, dass auf 2 Grm. der Metalloxyde 1 Liter Wasser kommt, leitet so lange Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt und der leere Raum des Kolbens damit erfüllt ist, setzt aufgeschlämmten kohlensauren Kalk im Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen und filtrirt das gefällte Kobalt- und Manganoxyd von der alles Nickel enthaltenden Flüssigkeit ab. — Statt des Chlors hat Henry mit gutem Erfolge Brom

*) Chem. Gaz. 1855. S. 458; Journ. f. prakt. Chem. 67. 320.

**) Chem. Gaz. 1852. S. 280; Journ. f. prakt. Chem. 57. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 56.

†) Pogg. Annal. 110. 413.

††) Sillim. Journ. 15. 275. — Schiel spricht nur von der Trennung des Mangans von Eisen (?) und Nickel, offenbar muss es aber eben so gut auch von Thonerde und Zink geschieden werden können.

†††) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 130.

*†) Pogg. Annal. 71. 545.

angewandt. Denham Smith empfiehlt Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, die durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig zersetzt worden ist, so dass kein unterchlorigsaures Salz unzersetzt übrig bleibt (anderenfalls würde Nickel mit gefällt werden). — H. Rose *) gibt neuerdings an, dass in dem nach dieser Methode von Kobalt getrennten Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis noch etwas Kobalt nachgewiesen werden könne.

11. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der oxalsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul und Nickeloxydul von Eisenoxyd. Man fällt die die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalihydrat in der Siedhitze, wäscht den Niederschlag aus und digerirt ihn mit einer Lösung von Oxalsäure mehrere Tage lang unter Abhaltung des Sonnenlichtes. Es löst sich alsdann das Eisenoxyd, während das oxalsaure Nickeloxydul und Kobaltoxydul fast vollständig zurückbleiben. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit einer wässrigen Oxalsäurelösung aus, trocknet und glüht im Wasserstoffstrom, wobei metallisches Nickel und Kobalt zurückbleiben. — Resultate ziemlich genau. H. Rose **).

12. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der salpetrigsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Nickeloxydul, auch von Manganoxydul und Zinkoxyd. Die Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaures Kobaltoxydkali, welche zuerst von Fischer ***) , später von A. Stromeyer †) empfohlen worden ist, wurde neuerdings von H. Rose ††) als unstreitig beste Methode zur Trennung des Kobalts und Nickels bezeichnet, und ganz zu demselben Resultate bin auch ich gelangt. Man verfährt am besten in folgender Weise. Die Lösung der Oxyde, aus welcher etwa anwesendes Eisen zuvor abgeschieden sein muss, wird stark concentrirt, dann, wenn sie viel freie Säure enthält, mit Kalihydrat neutralisirt. Man fügt alsdann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche man zuvor mit Essigsäure neutralisirt und von etwa ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt hat, in genügender Menge zu, und endlich Essigsäure, bis ein durch Kaliüberschuss etwa entstandener flockiger Niederschlag wieder gelöst und die Flüssigkeit entschieden sauer ist. Man lässt die Flüssigkeit mindestens 24 Stunden an einem gelinde warmen Ort stehen, nimmt mit der Pipette eine Probe der überstehenden Flüssigkeit heraus, versetzt diese wieder mit salpetrigsaurem Kali und erwartet, ob darin nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist die Ausfällung beendet, andernfalls

*) Pogg. Annal. 110. 412. — **) *Traité complet de Chimie analytique* 1862. p. 188 u. 211. — ***) Pogg. Annal. 72. 477. — †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218. — ††) Pogg. Annal. 110. 412.

muss die Probe zur Hauptlösung zurückgegeben, diese mit mehr salpetrigsaurem Kali versetzt und nach längerem Stehen in gleicher Weise geprüft werden. So, aber auch nur so kann man sichere Ueberzeugung von der völligen Ausfällung des Kobalts erlangen. Man filtrirt endlich ab und behandelt den Niederschlag, wenn man ihn nach der Methode von Stromeyer oder nach der von Genth und Gibbs bestimmen will, nach §. 111. 4. — H. Rose empfiehlt, den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium oder von schwefelsaurem Kali auszuwaschen, ihn alsdann in Salzsäure zu lösen, aus der Lösung das Kobaltoxydul mit Kalihydrat zu fällen, es nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom zu glühen, das Kobalt nochmals auszuwaschen und endlich zu wägen. — Ich glaube, dass die Methode von Genth und Gibbs, das Wägen des durch Behandeln des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure erhaltenen Gemenges von $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 3(\text{K O}, \text{SO}_3)$, mindestens gleich empfehlenswerth ist.

13. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der phosphorsauren Salze beruht.*

Mangan von Nickel und Kobalt. Man versetzt die warme Lösung der Sulfate oder Chlorüre mit Salmiak und Ammon, dann mit Phosphorsäure (Ammon muss stark vorwaltend bleiben). Es scheidet sich $2 \text{MnO}, \text{NH}_4 \text{O}, \text{PO}_5 + 2 \text{H}_2 \text{O}$, welches gegläht zu $2 \text{MnO}, \text{PO}_5$ wird, als weisser Niederschlag aus, während alles Nickel vollständig gelöst bleibt. Ist Kobalt zugegen, so muss der Niederschlag, um ihn von der zuerst mit niedergefallenen kleinen Menge desselben zu reinigen, in Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammon gefällt werden. Der Niederschlag wird bald nach der Fällung krystallinisch, er ist mit ammoniakalischer Salmiaklösung auszuwaschen (T. H. Henry*). Die Belege sind befriedigend.

14. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten zu Cyankalium beruhen.*

a. Thonerde von Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul. 99
Man versetzt die Lösung mit kohlen-saurem Natron, fügt Cyankalium in genügender Menge zu und digerirt in der Kälte, bis die gefällten kohlen-sauren Salze des Zinkoxyds, Kobalt- und Nickeloxyduls wieder gelöst sind. Die abgeschiedene Thonerde wird abfiltrirt und ausgewaschen. Da sie alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammon gefällt werden (Fresenius und Haidlen**).

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

Nach Liebig***). Man versetzt die von anderen Oxyden freie Lösung beider Oxyde mit Blausäure, dann mit Kalilauge und erwärmt bis Alles gelöst ist. (Statt Blausäure und Kali kann man auch cyansäure-

*) Philos. Mag. 16 Nro 106. 197. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 244.

freies Cyankalium anwenden). Die rothgelbe Lösung erhitzt man — um die freie Blausäure zu entfernen — zum Sieden. Hierdurch geht das Cyankobalt-Cyankalium ($KCy, CoCy$), welches man anfangs in Lösung hatte, unter Wasserstoffentwicklung in Kobaltidecyankalium ($Co_2Cy_6, 3K$) über*), während das in der Lösung enthaltene Cyannickel-Cyankalium sich nicht verändert. Man setzt nun der warmen Auflösung feingeriebene und aufgeschlämmte Quecksilberoxyd zu und kocht. Hierdurch wird alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt. (War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit demselben alkalisch). Der anfangs grünliche, bei Quecksilberoxydüberschuss gelbgraue Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht; es bleibt reines Nickeloxydul.

Um im Filtrat das Kobalt zu bestimmen, übersättigt man dasselbe mit Essigsäure, fällt mit Kupfervitriol in der Siedhitze, kocht eine Zeit lang, filtrirt das gefällte Kobaltidecyankupfer ($Co_2Cy_6, 3Cu + 7HO$) ab, zersetzt es durch Kochen mit Kalilauge und berechnet aus dem gewogenen Kupferoxyd die Menge des Kobaltes. — Bequemer und directer ist folgendes von Wöhler**) zugefügte Verfahren. Man neutralisirt das Filtrat fast mit Salpetersäure (schwach alkalische Reaction schadet nichts) und fügt eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu. Der weisse, alles Kobalt enthaltende Niederschlag von Kobaltidecyanquecksilber lässt sich leicht auswaschen und liefert, unter Luftzutritt geglüht, reines Kobaltoxyduloxyd (welches am sichersten mit Wasserstoff reducirt wird, §. 111).

Statt das Nickel mit Quecksilberoxyd auszufällen, kann man, nach Liebig***), die durch Kochen von der freien Blausäure befreite und erkaltete Lösung mit Chlor übersättigen und den sich bildenden Niederschlag von Cyannickel durch Zusatz von Natron- oder Kalilauge stets wieder in Auflösung bringen. Das Chlor hat auf das Kobaltidecyankalium keine Wirkung, während das Cyannickel-Cyankalium zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird.

c. Kobaltoxydul von Zinkoxyd. Man fügt zu der etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösung beider Oxyde so viel gewöhnliches (nach Liebig's Methode bereitetes) Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde. — Man mischt alsdann die Lösung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis das erst niedergefallene Kobaltidecyanzink gelöst und alle Blau-

*) $2(CoCy, KCy) + KCy + HCy = (Co_2Cy_6, 3K) + H.$

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 128.

säure ausgetrieben ist. Man setzt jetzt Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidecyankalium und alles Zink als Zinkoxyd-Alkali enthalten sei), und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff (§. 108). Mit dem Filtrate verfährt man, um das Kobalt zu bestimmen, nach (100). — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und vollständig (Fresenius und Haidlen).

d. Kobaltoxydul von Manganoxxydul. Man versetzt die Lösung beider mit Blausäure, dann mit Kali- oder Natronlauge und erwärmt. War die Menge der Blausäure genügend, so löst sich das zuerst niedergefallene Kobaltcyanür völlig wieder auf, während das Mangancyanür grösserentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt und verfährt mit dem Filtrate genau wie bei der Scheidung des Kobalts von Nickel. Die beiden Manganniederschläge glüht man zusammen. Wenn das beigemengte Quecksilberoxyd entwichen ist, bleibt Manganoxxyduloxxyd. — Man ersieht, dass sich somit Kobalt auch von Nickel und Mangan gleichzeitig trennen lässt. Man erhält in dem Fall den gelöst gewesenen Theil des Mangans beim Nickeloxydul. — Vergl. auch Flajolot, Journ. f. prakt. Chem. 61. 110.

e. Nickeloxydul von Zinkoxxyd.

Man vermischt die concentrirte Auflösung beider mit überschüssiger concentrirter reiner Kalilauge, dann mit soviel wässriger Blausäure, dass sich der Niederschlag wieder klar löst, fügt eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) zu, lässt das gefällte Schwefelzink in Digestionswärme absitzen, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Nickel, indem man mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt und abdampft und endlich mit Kalilauge fällt (Wöhler*).

15. Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Zinks beruhen.

a. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxxyd. Berzelius**) gibt zur absoluten Scheidung des Kobalts und Nickels vom Zink folgende Methode an. Man fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das etwas Zinkoxxyd enthaltende Nickel- und Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 108). — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man, mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker, erhitzt langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89. 376.

**) Berzelius' Jahresbericht 21. 144.

Ofen
den
das
pete
Wäg
vor
— I
gena

sich
stoff

(§. 1
oder
trirt
und
maas
Eise
ich
aus
emp
irgen
Weis
Thei
das
men
Schw

als C
mit
abzu
volu
renz.
besti
Falle
salzs
muss
quem
comp
allmä
Fre

Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Nickel und Kobalt bleiben zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure und bestimmt die Oxyde durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlages. Die Differenz dieses Gewichtes und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit niedergefallenen Zinkoxyds. — Diese Methode kann nur bei der Trennung des Nickels vom Zink ganz genaue Resultate liefern (vergl. §. 111. b.).

b. Zink von Eisen in Legirungen. Nach Bobierre lassen sich dieselben leicht und sicher analysiren, indem man sie im Wasserstoffgasstrom glüht (130).

16. *Methoden, die auf der volumetrischen Bestimmung eines Körpers und Ermittlung des anderen aus der Differenz beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde. Man fällt beide mit Ammon (§. 105. a. und §. 113. 1.). Den gewogenen Rückstand löst man ganz oder von demselben einen aliquoten Theil durch Digestion mit concentrirter Salzsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 3. a. oder b. In Betreff der Titrirung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis erinnere ich nachdrücklich an das Seite 425 Gesagte. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Diese Methode ist vortrefflich und namentlich dann empfehlenswerth, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist. Stehen irgend grössere Mengen von Substanz zu Gebote, so ist es natürlicher Weise weit bequemer, die Lösung durch Wägung oder Messen in zwei Theile zu theilen und im einen Eisenoxyd + Thonerde, im anderen aber das Eisen zu bestimmen. — Anstatt das Eisen maassanalytisch zu bestimmen, kann man es auch, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon, mit Schwefelammonium fällen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul (Zinkoxyd, Nickeloxydul).

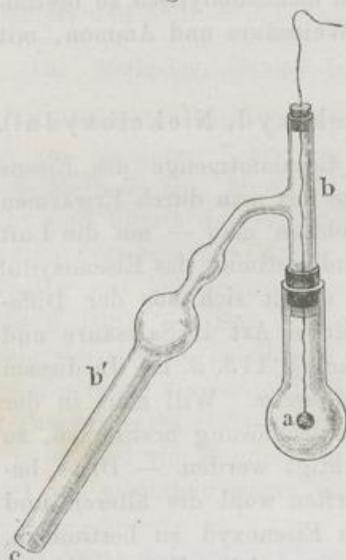
α. Man bestimmt in einer Probe die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd, oder maassanalytisch. Eine zweite löst man durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einem Kolben, durch welchen man — um die Luft abzuhalten — Kohlensäure leitet, verdünnt und bestimmt das Eisenoxydul volumetrisch (§. 112. 2. a.). Das Eisenoxyd ergibt sich aus der Differenz. Oder man löst die Verbindung in gleicher Art in Salzsäure und bestimmt das Eisenchlorid mit Zinnchlorür nach §. 113. 3. b. In diesem Falle ergibt sich das Eisenoxydul aus der Differenz. Will man in der salzsauren Lösung das Eisenchlorür mit Chamäleonlösung bestimmen, so muss das Seite 425 Gesagte genau berücksichtigt werden. — Diese bequemen und einfachen Verfahrungsweisen dürften wohl die älteren und complicirteren Methoden, Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen, allmählich verdrängen. Ist die Verbindung, in welcher Eisenoxyd und

Oxydul bestimmt werden soll, durch Säuren schwer zersetzbar, so erhitzt man sie mit einem Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 210° C. (Mitscherlich) (vergl. Seite 378), oder man schmelzt sie, wenn dies den Zweck etwa nicht erreichen liesse, mit Borax (1 Thl. Mineral, 5 bis 6 Thle. Boraxglas) in einem Retörtchen zusammen, welches mit einer Stickstoff (durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt) enthaltenden Flasche communicirt (eine Kohlensäureatmosphäre ist weniger zu empfehlen). Die mit dem Glase zerriebene Masse löst man dann in einer Kohlensäureatmosphäre in kochender Salzsäure (Hermann, v. Kobell).

Auch neben Zinkoxyd, Nickeloxydul etc. lässt sich das Eisen ohne Schwierigkeit maassanalytisch bestimmen und sehr oft ist es wirklicher Scheidung vorzuziehen, in einem Theil der Lösung Eisenoxyd + Zinkoxyd oder + Nickeloxydul, in einem andern das Eisen allein zu ermitteln und somit das beigemengte Oxyd aus der Differenz zu finden. Doch darf dies nur geschehen, wenn das Eisen in relativ geringer Menge vorhanden ist.

β . Eisenoxyd von Eisenoxydul, nach Bunsen. Man füllt das Kölbchen *d*. (Fig. 66, §. 130) zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlen-saures Natron in die Säure bringt. Sodann wirft man die in einem offenen kurzen Röhrchen abgewogene und befindliche Substanz und endlich eine abgewogene, etwas überschüssige Menge saures chromsaures Kali, die sich ebenfalls in einem solchen Röhrchen befindet, in das Kölbchen, steckt das Entwicklungsrohr auf und verfährt

Fig. 83.



im Uebrigen nach §. 130. d. β . Man erhält natürlicherweise weniger freies Jod, als wenn mit dem chromsauren Kali kein Eisenoxydul aufgelöst worden wäre, indem ein Theil des entbundenen Chlors verwendet wird, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und zwar entspricht je 1 Aeq. Jod, welches man weniger erhält, als dem angewandten chromsauren Kali entspricht, 2 Aequiv. Eisenoxydul.

Will man in einer zweiten Probe die Gesamtmenge des Eisens bestimmen, so löst man die Probe ebenfalls in dem Kölbchen in Salzsäure auf und bewirkt die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzutritt

tritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsätze *bb'*, Fig. 83.

Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, dass die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlen-saures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit in das Kölbchen ab und entfernt *bb'*. Nach raschem Zusatze des abgewogenen chromsauren Kalis ver-fährt man nun wie eben angegeben.

c. Manganoxydul von Thonerde und Eisenoxyd, nach 108 Krieger*). Man fällt mit kohlen-saurem Natron, digerirt den Nieder-schlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit, wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aufs Beste aus, trocknet, glüht und bestimmt in einer Probe das Mangan wie in (67). Man beachte, dass der Nieder-schlag das Mangan als Mn_2O_4 enthält.

d. Manganoxydul von Zinkoxyd, nach Krieger. Man 109 fällt mit kohlen-saurem Natron kochend, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht. Der Niederschlag ist, wenn die Menge des Zinks genügend war, $ZnO + xMn_2O_3$. Man wägt eine Por-tion ab und bestimmt das Mangan wie in (67). — Bei unzureichendem Zinkgehalte verfährt man nach (67. N.B.).

17. Indirecte Methode.

Eisenoxyd von Eisenoxydul. Von den vielen indirecten 110 Methoden, welche in Vorschlag gekommen, durch Einführung der maass-analytischen Bestimmungsmethoden des Eisens aber ziemlich entbehrlich geworden sind, erwähne ich nur die folgende: Man löst im Kohlen-säure-strom in Salzsäure, setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und lässt das ausgeschiedene redu-cirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 123. In der Auflösung oder in einer anderen Portion der Sub-stanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschie-denes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6 FeCl + AuCl_3 = 3 Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose).

IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons.

§. 161.

Da die genannten Oxyde bei der Analyse der meisten Silicate und auch sonst in vielen Fällen neben einander vorkommen, so widme ich den zu ihrer Trennung dienenden combinirten Verfahrungsweisen einen besonderen Paragraphen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 261.

1. *Methode, welche auf der Anwendung des kohlen-sauren Baryts beruht. Dieselbe ist namentlich empfehlenswerth, wenn das Gemenge wenig Kalk enthält.*

Man fällt das Eisen (welches als Oxyd vorhanden sein muss) und die Thonerde durch kohlen-sauren Baryt*) und trennt beide nach einer der im §. 160 angegebenen Methode, nachdem zuvor der Baryt abgeschieden worden ist. — Aus dem Filtrate fällt man entweder, was ich in der Regel vorziehe, das Mangan durch gelbliches Schwefelammonium (59), oder — nach Zusatz von ein wenig Salzsäure und Sättigen mit Chlor — durch kohlen-sauren Baryt (65), oder — nach Gibbs' Vorschlag — mit Bleihyperoxyd (63). — Wählte man ersteres, so ist der Niederschlag des Schwefelmangans in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, abzufiltriren und das Mangan nach §. 109. 1. a. oder 2. zu bestimmen; fällte man mit kohlen-saurem Baryt, so ist im Niederschlage das Mangan nach §. 159 zu trennen; wandte man Bleihyperoxyd an, so verfährt man mit dem entstandenen Niederschlage nach §. 162. — Man fällt jetzt die verdünnte Lösung mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, fällt — bei Anwendung des Bleihyperoxyds — die letzten Bleispuren mit Schwefelwasserstoff, dann den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und trennt die Magnesia von den Alkalien nach einer der in §. 153 angegebenen Methoden.

Bei grösseren Mengen Thonerde und kleinen von Eisen und Mangan kann man auch die etwas freie Säure enthaltende Lösung zuerst mit Chlor sättigen, dann mit kohlen-saurem Baryt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd zugleich fällen, den Niederschlag in Salzsäure lösen, den Baryt durch Schwefelsäure im kleinsten Ueberschuss, dann die drei Basen durch kohlen-saures Natron fällen und den Niederschlag, nach bestem Auswaschen, glühen und wägen; er enthält das Mangan als Mn_3O_4 . Bestimmt man nun dieses nach (108) und das Eisenoxyd nach §. 113. 3. b. (S. 241) volumetrisch, so ergibt sich die Thonerde aus der Differenz. Man ersieht leicht, dass man eine und dieselbe Probe erst zur Mangan-, dann zur Eisenbestimmung verwenden kann. Bei dieser Methode ist nur das Bedenken, dass man gar leicht einen kleinen Ueberschuss von Thonerde findet, indem dieselbe, mit fixem Alkali gefällt, durch Auswaschen kaum ganz davon zu befreien ist. Man kann daher die gemeinsame Fällung der Thonerde, des Eisens und Mangans auch mit Ammon vornehmen, nachdem man die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt oder mit unterchloriger Säure versetzt hat. Doch ist es dann räthlich, den Niederschlag erst

*) Ehe man den kohlen-sauren Baryt zusetzt, ist es unumgänglich nöthig, zu prüfen, ob aus der salzsauren Lösung desselben durch Schwefelsäure Alles ausgefällt wird, so zwar, dass das Filtrat, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lässt.

nach
sic
ten
gesc

dur
neu
dan
113
get
Sal
etc.
wie
Wa
Wa
erö
ge
vor
Er
Sch
tre
Sa
vo
An
Ma
we
be
Zv

sa
fä
se
de
N
n
si
—
s

nach längerem Stehen bei Luftabschluss abzufiltriren. Auch muss man sich mit Sorgfalt überzeugen, dass im Filtrat kein Mangan mehr enthalten ist, was durch Zusatz von Schwefelammonium und längeres Hinstellen geschehen kann.

2. *Methode, welche auf der Anwendung essigsaurer oder ameisensaurer Alkalien beruht.*

Man entfernt zunächst etwa vorhandenen zu grossen Säureüberschuss 112 durch Abdampfen, verdünnt, fügt kohlen-saures Natron *) zu, bis fast neutral (ein bleibender Niederschlag darf noch nicht entstanden sein), dann essigsaurer oder ameisensaurer Natron und verfährt überhaupt nach 113. 1. d. (Seite 239). Der Niederschlag wird nach bestem Auswaschen getrocknet, gegläht, gewogen. Man löst ihn entweder in concentrirter Salzsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs etc. nach §. 113. 3. b. (S. 241), oder man digerirt mit dem 16fachen Gewichte einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser oder schmelzt andauernd mit saurem schwefelsauren Kali, löst in Wasser und bestimmt das Eisen nach §. 113. 3. a. (Seite 240). Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Bleibt beim Auflösen des Niederschlages Kieselsäure ungelöst, so ist sie abzufiltriren, zu glühen, zu wägen und von der Thonerde abzuziehen. — Aus dem das Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthaltenden Filtrate fällt man das erstere durch Schwefelammonium (59) oder Chlor (64) (65), schlägt, nachdem man betreffenden Falles den Schwefelammoniumüberschuss durch Einkochen mit Salzsäure zersetzt und den Schwefel abfiltrirt hat, den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon und endlich nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, aus der salzsauren Lösung des Rückstandes die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nieder. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so scheidet man die Magnesia nach einer der §. 153. 4. angegebenen Methoden ab. — Dieses Verfahren ist bequem und entspricht seinem Zwecke sehr gut.

3. *Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelammoniums beruht.*

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit nach Zusatz von Salmiak mit Ammon, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt, dann mit gelblichem Schwefelammonium, füllt den Kolben mit Wasser fast voll, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte absitzen, filtrirt den aus Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. — Im Filtrate trennt man Kalk, Magnesia und die Alkalien wie in (112). Den Niederschlag löst man in Salzsäure

*) Sollen im Filtrate die Alkalien bestimmt werden, so muss man die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze ersetzen.

und trennt Thonerde von Eisen und Mangan nach (72) oder (73), dann Eisen und Mangan etwa durch bernsteinsaures Ammon (80).

Die folgenden Methoden sind namentlich bequem, wenn Mangan nicht oder nur in geringerer Menge zugegen ist.

4. *Methoden, welche auf der Anwendung des Ammons beruhen.*

a. Man fällt unter den (75) angegebenen Vorsichtsmaassregeln und 114 unter Zusatz einer relativ grossen Menge von Salmiak die alles Eisen als Oxyd enthaltende Lösung durch Ammon. Der Niederschlag enthält alles Eisenoxyd und auch fast die ganze Menge der Thonerde (eine sehr kleine Quantität der letzteren bleibt öfters in Lösung), auch wohl eine Spur Magnesia. Man decantirt, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag und behandelt ihn dann nach einer der (111) angegebenen Methoden. Bleibt Kieselsäure ungelöst, so ist solche zu bestimmen und ab-zuziehen. — Bei stark vorwaltender Thonerde oder grossem Gehalte an Magnesia versetzt man die salzsaure oder schwefelsaure Lösung mit reinem Kali im Ueberschuss, erhitzt, filtrirt und trennt in dem Niederschlage Eisenoxyd und etwa hier vorhandene Magnesiaspuren nach (62) a. — Die von der Thonerde und dem Eisenoxyde abfiltrirte Lösung concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt und bestimmt das Mangan nach §. 109. 2 als Mangansulfür, dann im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien nach (112). Das gewogene Mangansulfür digerirt man mit Salzsäure, schmelzt einen etwa bleibenden Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali und prüft die vereinigten Lösungen nach (73) auf einen etwaigen Gehalt an Thonerde.

b. Man fällt Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammon, kohlen- 115 saures und oxalsaures Ammon in einem Act, decantirt, filtrirt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, so dass Eisenoxyd und Thonerde unfällbar werden, und schlägt alsdann den Kalk mit Ammon als oxalsauren Kalk nieder. In der Lösung trennt man Eisen und Thonerde nach (72); im ersten Filtrate dagegen Magnesia und Alkalien nach (18). Wenn im letzteren Schwefelsäure ist, so entfernt man diese zuerst durch Chlorbaryum, und trennt alsdann, nachdem man durch Abdampfen mit Oxalsäure, Glühen und Behandeln mit siedendem Wasser die alkalischen Erden von den Alkalien geschieden hat, Baryt von Magnesia (19). (Mitscherlich, Lewinstein *). — Da Thonerde bei Gegenwart von oxalsaurem Ammon erst allmählich beim Erwärmen gefällt wird (Pisani), so muss man vor dem ersten Abfiltriren längere Zeit in der Wärme digeriren, und da in dem Niederschlage immer ein Theil der Magnesia enthalten sein wird, so rathe ich nach der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde die von letzterer abfiltrirte Flüssigkeit wie auch die Thonerde selbst auf einen Magnesiagehalt zu prüfen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 68. 99.

c. Man fällt mit Ammon, digerirt längere Zeit in der Wärme, bis 116
 der Ueberschuss des Ammons grossentheils entfernt ist, filtrirt, wäscht
 sorgfältig aus, glüht, setzt alsdann — ohne den Niederschlag zu pulvern
 — mindestens die zehnfache Menge wasserfreies kohlen-saures Natron zu,
 bedeckt den Tiegel und erhitzt das Gemenge über der Plattner'schen
 Spinne mit dem Gasgebläse oder sonst auf geeignete Weise (eine Wein-
 geistlampe mit doppeltem Luftzuge genügt nicht), bis keine Zersetzung
 des kohlen-sauren Natrons mehr bemerkt wird, mindestens $\frac{3}{4}$ Stunden
 lang. Man kocht die geschmolzene Masse, am besten in einer Silber-
 schale, nach Zusatz von etwas Aetzkali, mit Wasser, bis vollständige Ex-
 traction erfolgt ist, fügt — wenn die Lösung durch mangansaures Natron
 grün erscheint — einige Tropfen Alkohol zu und wäscht den Nieder-
 schlag durch Decantiren und Filtriren anfangs mit kalihaltigem, dann mit
 reinem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, erhitzt un-
 ter Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol, um das Manganchlorid leichter
 zu reduciren, und trennt endlich mit essigsauerm Ammon das Eisenoxyd
 von den Antheilen von Mangan, Kalk und Magnesia, welche in dem Am-
 monniederschlage enthalten waren und die man entweder gesondert oder
 zusammen mit den Hauptmengen bestimmen kann. Die Thonerde be-
 stimmt man in der alkalischen Lösung nach (73). (R. Richter*).

5. *Methode, welche auf der Zersetzung der salpetersauren Salze be-
 ruht*, nach Deville.

Diese Methode setzt voraus, dass die Basen nur an Salpetersäure ge- 117
 bunden sind.

Man verfährt zuerst nach (42). Die während des Erhitzens der Ni-
 trate entweichende salpetrige Säure ist kein Zeichen von der totalen Zer-
 setzung des Eisenoxyd- und Thonerdenitrats, weil diese Dämpfe auch
 durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd ent-
 stehen können. — Man unterbricht das Erhitzen, wenn alle Bildung von
 Dampf aufhört, und die schwarze Farbe, welche die Substanz annimmt,
 gleichförmig ist. — Nach dem Behandeln mit salpetersauerm Ammon hat
 man in Lösung salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia und salpeter-
 saure Alkalien, im Rückstande Thonerde, Eisenoxyd und Manganhyper-
 oxyd. (Dass unter gewissen Umständen sich etwas Mangan löst, wurde
 bereits (66) erwähnt. Man findet diese Spur bei der Magnesia und trennt
 sie zuletzt von derselben.)

Deville wendet nun zur weiteren Trennung folgende Methoden an:

a. Den Niederschlag erhitzt man mit mässig starker Salpetersäure,
 bis das Manganhyperoxyd mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt, wäh-
 rend Eisenoxyd und Thonerde sich lösen. Ersteres glüht man und wägt
 das entstandene Oxyduloxyd, die Lösung verdampft man in einem Platin-
 tiegel, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd, Thonerde (und mög-
 lichenfalls etwas Manganoxyduloxyd). Man behandelt jetzt eine Probe

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 378.

nach der (85) angegebenen Methode und findet so das Gewicht der Thonerde. War Mangan zugegen, so lässt sich das Eisen nicht aus der Differenz bestimmen. Deville verdampft daher die Lösung der Chlorüre (85) β . mit Schwefelsäure, glüht mässig und zieht aus dem Rückstande, der aus Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Manganoxydul besteht, letzteres durch Wasser aus. (Sollte man zu stark erhitzt haben, so dass möglichenfalls auch schwefelsaures Manganoxydul zersetzt worden ist, so befeuchtet man den Rückstand mit einer Mischung von Oxalsäure und Salpetersäure, setzt etwas Schwefelsäure zu und wiederholt den Versuch.)

b. Aus dem Filtrate fällt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon und scheidet dann die Magnesia von den Alkalien nach §. 153. 4.

Diese Methode ist namentlich bei Abwesenheit von Mangan zu empfehlen.

6. *Methode, welche 4. und 5. combinirt.*

Man fällt mit Ammon (41), decantirt, filtrirt, wäscht aus, nimmt den Niederschlag in halb feuchtem Zustande so weit als möglich vom Filter, löst den Rest in Salpetersäure, bringt diese in die Schale, so dass sich jetzt auch die Hauptmasse des Niederschlags löst, verfährt nach (117) und vermischt dann die von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Flüssigkeit, in welcher noch kleine Mengen Magnesia enthalten sind, mit dem Hauptfiltrate. — Diese Methode lasse ich bei Abwesenheit von Mangan gern anwenden, die Bestimmung der Thonerde aber meist so ausführen, dass das Gesamtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde bestimmt und dann das Eisenoxyd durch Titrirung ermittelt wird; vergl. (112).

Anhang zur vierten Gruppe.

Zu §§. 158. 159. 160.

Trennung des Uranoxyds von den anderen Oxyden der Gruppen I. — IV.

Es ist bereits §. 114 erwähnt worden, dass sich Uranoxyd von Alkalien nicht vollständig durch Ammon trennen lasse, indem der entehende Niederschlag von Uranoxyd-Ammon leicht auch fixe Alkalien enthält. Man löst daher einen solchen in Salzsäure, verdampft die Lösung im Platintiegel, glüht den Rückstand in Wasserstoffgas gelinde (Seite 215, Fig. 61), zieht dann die Chloralkalimetalle mit Wasser aus und glüht das Uranoxydul im Wasserstoffstrom, um es als solches zu wägen, oder an der Luft, wodurch es in Oxyd-Oxydul übergeht. — Anstatt den Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung wie angegeben zu behandeln, kann man ihn auch mit Salmiak vorsichtig, langsam und nicht zu stark erhitzen (bei raschem, starkem Glühen würde Chloruran entweichen) und den Rückstand mit Wasser behandeln (H. Rose).

Von Baryt lässt sich das Uranoxyd durch Schwefelsäure, von

Strontian und Kalk durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol scheiden. Durch Ammon dagegen gelingt die Trennung sehr unvollständig, indem der Uranniederschlag nicht unbeträchtliche Quantitäten der alkalischen Erden enthält. In solchen Niederschlägen lässt sich jedoch das Uran und die alkalische Erde durch gelindes Glühen mit Salmiak und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ebenfalls scheiden.

Man kann das Uran aus einer Alkalien, alkalische Erden oder beide 120 enthaltenden Lösung auch durch Schwefelammonium fällen. Man beachte dabei, dass die Lösung eine genügende Menge Salmiak und freies Ammon enthalten muss, dass man den Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 bis 48 Stunden) im verschlossenen Kolben abfiltriren kann und dass kohlen saure Alkalien nicht zugegen sein dürfen. Man wähle farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Die Farbe des Niederschlages ist bald schmutzig gelb, bald braun, rothbraun oder schwarz, je nach den Verhältnissen von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium, denn derselbe ist nicht die dem Uranoxyd entsprechende Schwefelverbindung, sondern er enthält Uran, Sauerstoff, Ammonium, Schwefel und Wasser (Patera). Man wasche den Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, trockne ihn, röste ihn längere Zeit, glühe in einer Wasserstoffatmosphäre stark, lasse in raschem Wasserstoffstrom erkalten und wäge das zurückbleibende Uranoxydul (H. Rose). — Ist die Menge der vom Uran zu trennenden Alkalien oder alkalischen Erden gross, so löse man, um vollständige Scheidung zu bewirken, den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederhole die Fällung durch Schwefelammonium.

Die Magnesia kann auch durch Ammon vom Uranoxyd getrennt 121 werden. Man erhitze die Salmiak in genügender Menge enthaltende Lösung zum Sieden, übersättige mit Ammon, setze das Sieden fort, bis der Geruch nach Ammoniak ganz schwach, filtrire die heisse Flüssigkeit, und wasche den Niederschlag, welcher, auf angegebene Art erhalten, keine Magnesia enthält, mit heissem ammonhaltigen Wasser aus (H. Rose).

Von Thonerde trennt man das Uranoxyd am besten, indem man die etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit mit kohlen saurem Ammon im Ueberschuss versetzt. Das Uranoxyd geht vollständig in Lösung über, während die Thonerde gänzlich ungelöst bleibt. Nachdem man filtrirt und die Lösung gekocht und eingedampft hat, setzt man Salzsäure zu bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, erhitzt bis alle Kohlensäure entwichen und fällt mit Ammon (§ 114).

Die Trennung des Urans von den Metallen der vierten Gruppe 122 lässt sich einfach auf die Thatsache gründen, dass kohlen saures Ammon zwar die Ausfällung des Urans, nicht aber die der anderen Metalle durch Schwefelammonium hindert. Man versetzt die Lösung mit einer Mischung von kohlen saurem Ammon und Schwefelammonium, lässt in einem verschlossenen Kolben absitzen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man kohlen saures Ammon und Schwefelammonium zugesetzt hat,

Das Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln und fällt dieses mit Ammon (H. Rose*).

Die Trennung des Uranoxyds vom Eisenoxyd lässt sich auch mittelst überschüssigen kohlensauren Ammons bewirken. Die kleine Menge des mit dem Uran in Lösung übergehenden Eisenoxyds fällt man mit etwas Schwefelammonium aus, bevor man das Uranoxyd daraus abscheidet (Pisani**).

Von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Magnesia lässt sich das Uranoxyd auch mit kohlensaurem Baryt scheiden. Die damit im Ueberschuss versetzte, ursprünglich etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit bleibt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen (71).

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 162.

Uebersicht:

Silberoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 124.

Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 125.

Bleioxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 126.

„ „ Manganoxydul: 136.

Wismuthoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 134.

„ „ Manganoxydul: 136.

Kupferoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 127. 128.

„ „ Zinkoxyd: 130.

„ „ Manganoxydul: 136.

„ „ Eisenoxyd: 132.

„ „ Nickeloxydul: 133.

Cadmiumoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123.

„ „ Zinkoxyd: 135.

„ „ Manganoxydul: 136.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Grundlage: *Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die Metalle der fünften Gruppe, nicht aber die der vier ersten Gruppen.*

Die Punkte, auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 412. — **) Compt. rend. 52. 106.

α. Bei der Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Oxyden der Gruppe 1, 2 und 3 genügt es, wenn die Lösung, aus der man durch Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, überhaupt saure Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe abhängt. Sollen aber Oxyde der Eisengruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten; andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Aber auch wenn man der betreffenden Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, gelingt es doch nicht immer, der Mitfällung des Zinkes ganz vorzubeugen. Rivot und Bouquet*) haben daher eine genaue Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff für unausführbar erklärt, und das Nämliche hat Calvert**) aus seinen Versuchen gefolgert. Spirgatis***) dagegen kam, wie früher schon H. Rose, zu dem Resultate, dass die Trennung bei Anwesenheit einer hinlänglichen Menge freier Säure allerdings vollständig gelinge.

Bei diesem Streite der Meinungen hielt ich es bei Bearbeitung der vorigen Auflage für geboten, den Gegenstand einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen, und Hr. Grundmann führte damals in meinem Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen aus †).

Die folgenden Vorschriften gründen sich auf die von uns erhaltenen Resultate:

Man setze der Lösung, in welcher Kupfer und Zink enthalten ist, viel Salzsäure zu, z. B. auf 0,2 Grm. Kupferoxyd, welche in 25 CC. Lösung enthalten sind, 10 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, leite Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtrire, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wasche mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trockne, röste, löse wieder in Königswasser, verdampfe fast zur Trockne, setze Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fälle nochmals mit Schwefelwasserstoff. Jetzt ist der Niederschlag zinkfrei und wird nach §. 119. 3 (Seite 279) weiter behandelt.

Ist Cadmium zugegen, so bleibt bei Zusatz einer so starken Salzsäuremenge, wie sie eben vorgeschrieben, leicht etwas Cadmium in Lösung. Man setze daher nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases noch so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu, bis keine Ausscheidung von Schwefelcadmium mehr erfolgt und verfare wie bei der Kupfertrennung. Es ist also auch bei der Scheidung des Cadmiums vom Zink eine zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff nothwendig, wenn die Zinkmenge irgend bedeutend ist; aber die Resultate sind dann auch ganz befriedigend.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364.

**) Journ. f. prakt. Chem. 71. 155.

***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 351.

†) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241.

γ. Aehnlich dem Cadmium verhalten sich auch die anderen Metalle der fünften Gruppe, d. h. sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn zu viel freie Säure in concentrirter Lösung vorhanden ist. Die geringste Menge Säure, um gelöst zu bleiben, braucht Blei, dann folgen etwa der Reihe nach: Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Silber*). Man hat daher, wenn nöthig, so zu verfahren, wie in β. am Schlusse angegeben worden.

δ. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe zum Ansäuern vor; ist dies dagegen der Fall, so muss man Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Im letzten Falle ist ziemlich starke Verdünnung der Flüssigkeit immer geboten.

Eliot und Storer**) kamen ganz zu demselben Resultate wie wir und zeigten, dass die Ursache von Calvert's unguinstigen Ergebnissen die zu grosse Verdünnung der von ihm angewandten Lösungen war. — Denn um die Fällung des Zinks zu verhüten, kommt es nicht allein auf das Verhältniss zwischen Zink und freier Säure, sondern — wie aus der oben gegebenen Vorschrift zur Genüge hervorgeht — auch wesentlich auf den Verdünnungsgrad an. Theile ich auch mit den genannten Chemikern die Meinung, dass man einen Zustand herstellen kann, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig ist, so scheint es mir doch für den praktischen Gebrauch empfehlenswerther, die sicher zum Ziele führende doppelte Fällung anzuwenden.

ε. Bei der so häufig vorkommenden Trennung des Kupfers von Nickel (und Kobalt) ist nach meinen vielfachen Erfahrungen eine doppelte Fällung nicht nöthig. — Enthält die mit Schwefelwasserstoffgas zu behandelnde Lösung genug freie Salzsäure und nicht allzuviel Wasser, so fällt das Schwefelkupfer vollständig frei von Schwefelnickel nieder, während andererseits, sofern die Menge der freien Säure nicht allzugross gewesen, das Filtrat ganz frei von Kupfer ist.

B. Speciellere Methoden.

Einzelne Oxyde der fünften Gruppe von einzelnen oder allen Oxyden der vier ersten Gruppen.

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen 124 am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt werde und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab.

*) M. Martin, Journ. f. prakt. Chem. 67. 371.

**) On the Impurities of Commercial Zink etc. Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences, New Series, Vol. VIII.

Das gefällte Chlorsilber wird unter diesen Umständen am besten auf einem Filter gesammelt (§. 115. 1. a. β.), weil man eine zu grosse Menge Flüssigkeit bekommt, wenn man es durch Decantation auswäscht.

2. Das Quecksilber kann von den Metallen der vier ersten 125 Gruppen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist bei manchen Metallen anwendbar, wenn eine Legirung, bei anderen wenn die Oxyde, die Chlor- oder Schwefelverbindungen vorliegen. Soll das Quecksilber nur aus dem Verlust bestimmt werden, so nimmt man die Operation in einem Tiegel, im anderen Falle aber in einer Kugelhöhre oder einem weiteren Glasrohre unter Einschiebung eines Porzellanschiffchens vor.

Auch die Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorige Säure nach §. 118. 2 (Seite 269) eignet sich sehr gut, um es von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. — Ist es als Oxydul zugegen, so kann man es endlich einfach dadurch abscheiden und bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure fällt (§. 117. 1).

3. Bleioxyd lässt sich von denjenigen Basen, welche mit 126 Schwefelsäure lösliche Salze bilden, auch recht gut durch diese Säure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die in §. 116. 3. gegebenen Regeln befolgt.

Hat man Blei neben Baryt in Gestalt schwefelsaurer Salze, so digerirt man den Niederschlag mit einer Auflösung des gewöhnlichen andert-halbfach-kohlensauren Ammons, ohne Anwendung von Wärme. Hierdurch wird das Bleisalz, nicht aber das Barytsalz zersetzt. Man wäscht erst mit kohlensaurer Ammonlösung, dann mit Wasser aus und trennt endlich das kohlensaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure (H. Rose*). — Derselbe Zweck lässt sich übrigens auch erreichen, indem man die ausgewaschenen, in Wasser suspendirten unlöslichen Salze mit einer concentrirten klaren Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bei 15 bis 20° C. (nicht bei höherer Temperatur) digerirt. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, das schwefelsaure Bleioxyd löst sich. Man bestimmt das Blei im Filtrate (nach §. 116. 2.) als Schwefelblei (J. Löwe**). Die von Rivot, Beudant und Daguin***) empfohlene Methode, das Blei durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsäurem Natron versetzte und erhitzte Lösung abzuscheiden, muss nach H. Rose †) mit grosser Vorsicht angewandt werden, da sich mit dem Bleihyperoxyd sehr leicht Antheile anderer Metalle, auch solcher, welche durch Chlor nicht in höhere Oxyde verwandelt werden, wie Zinkoxyd, niederschlagen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166.

***) Journ. f. prakt. Chem. 77. 75.

***) Journ. f. prakt. Chem. 61. 136.

†) Pogg. Annal. 110. 417.

4. Kupferoxyd von allen Metalloxyden der Gruppen I bis IV.

a. Man fällt das Kupfer aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nach §. 119. 1. c. mit unterschwefligsaurem Natron*) als Kupfersulfür und bestimmt es als solches nach §. 119. 3. Im Filtrat und Waschwasser sind die anderen Basen enthalten. Man verdampft unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate die übrigen Oxyde**). Resultate gut. 127

Es wurde §. 119. 1. c. gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig, nur braucht man bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salpetersäure viel mehr Fällungsmittel; im ersteren Falle, weil das entstehende Kupferchlorür nur durch einen grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zerlegt wird, im letzteren, weil das Fällungsmittel erst dann auf das Kupfersalz wirkt, wenn die Salpetersäure zersetzt ist.

b. Man fällt das Kupfer als Rhodanür nach §. 119. 3. b., die anderen Metalle bleiben in Lösung (Rivot). Wären Alkalien anwesend und wollte man sie im Filtrat bestimmen, so müsste man statt des zur Fällung gewöhnlich verwandten Rhodankaliums Rhodan ammonium anwenden. Diese Trennungsmethode eignet sich namentlich sehr gut, um Kupfer von Zink zu scheiden. Aus dem Filtrate kann das Zink ohne Weiteres durch kohlen saures Natron gefällt werden. — Auch zur Trennung des Kupfers von Eisen eignet sich die Methode (H. Rose***); es ist hierbei nicht erforderlich, dass das Eisenoxyd durch die zugesetzte schweflige Säure vollständig reducirt worden ist; die Trennung gelingt auch dann, wenn sich die Lösung beim Zusatz des Rhodankaliums blutroth färbt. 128

c. Die wiederholt, namentlich auch von Flajolot†) vorgeschlagene Methode, das Kupfer nach Entfernung des grössten Theiles anwesender freier Säure und nach Zusatz von schwefliger Säure durch eine Auflösung von Jod in wässriger schwefliger Säure zu fällen, gibt nach H. Rose ††) ungenaue Resultate, weil eine nicht ganz unbedeutende 129

*) Das käufliche Salz ist öfters nicht rein genug; man muss dann der Lösung desselben etwas kohlen saures Natron zusetzen und filtriren.

**) Der erste Vorschlag zur Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zum Fällen vieler Metalle als Schwefelmetalle ist schon 1842 von C. Himly gemacht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 150. Die Sache blieb lange übersehen. Später haben Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 237.) und Slater (Chem. Gaz. 1855. 369) die Sache wieder aufgegriffen. Flajolot aber hat die ersten quantitativen Versuche ausgeführt (Annal. des min. 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105). Die von ihm erhaltenen Resultate sind vollkommen befriedigend.

***) Pogg. Annal. 110. 424.

†) Annal. des mines 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

††) Pogg. Annal. 110, 425.

Menge Kupfer in Lösung bleibt. Jedenfalls ist diese Trennungsmethode entbehrlich.

5. Kupferoxyd von Zinkoxyd.

a. Bobierre*) wandte bei der Analyse vieler Kupferzinklegirungen die folgende Methode mit gutem Erfolge an. Man erhitzt die Legirung in einem kleinen, in einer Porzellanröhre stehenden Porzellanschiffchen höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Rothglühen, während man einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Das Zink verdampft, das Kupfer bleibt zurück. Blei verflüchtigt sich ebenfalls nicht.

b. Die von Rivot und Bouquet empfohlene Methode, aus der ammoniakalischen Lösung das Kupfer durch festes Kalihydrat auszufällen, gibt unbefriedigende Resultate, indem mit dem Kupferoxyd stets Zinkoxyd niederfällt.

6. Kupferoxyd von Eisenoxyd. Eine der ältesten Methoden zur Trennung beider Oxyde besteht darin, dass man die Lösung derselben mit Ammon fällt und das Eisenoxyd von der ammoniakalischen Kupferoxydlösung abfiltrirt. Will man aber auf diese Weise genaue Resultate erreichen, so muss man die Fällung je nach der Kupfermenge zwei auch drei Mal, überhaupt so lange wiederholen, bis das Filtrat nicht oder kaum mehr blau gefärbt erscheint, sonst bleibt das Eisenoxyd kupferhaltig.

7. Kupferoxyd von Nickeloxydul. Man verdampft die salpetersaure Lösung, wenn eine solche vorliegt, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, löst die Chloride in Wasser, fügt etwa das doppelte Gewicht der anwesenden Metalle reinen Weinstein zu, erwärmt ein wenig, um die Auflösung zu begünstigen und fügt eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol nach und nach zu, bis der erst gebildete, aus den Oxydhydraten bestehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von reinem Traubenzucker zu und kocht eine oder zwei Minuten lang. Das Kupfer schlägt sich als Oxydul nieder. Nachdem man sich durch Zusatz eines Tropfens Zuckerlösung zu der geklärten Flüssigkeit überzeugt hat, dass die Ausfällung vollständig ist, filtrirt man ab und bestimmt das Kupfer entweder durch Glühen, Behandeln mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen als Oxyd oder als Sulfür (§. 119. 3. c.). Die das Nickel enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand, entfernt das kohlen saure Kali durch Auswaschen, glüht noch einmal, löst in Königswasser und fällt das Nickel durch Kalilauge nach §. 110. a. (Dewilde**).

8. Wismuth von den Metallen der vier ersten Gruppen, mit Ausnahme des Eisenoxyds. Man fällt das Wismuth nach

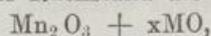
*) Compt. rend. 36. 224; Journ. f. prakt. Chem. 58. 380.

**) Chem. News 1863. VII, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 72.

§. 120. 4 (Seite 287) als basisches Chlorwismuth und bestimmt es als Metall; alle übrigen Basen bleiben vollständig in Lösung. Resultate sehr befriedigend (H. Rose*).

9. Cadmiumoxyd von Zinkoxyd. Man bringt beide in möglichst neutrale salzsaure oder salpetersaure Lösung, fügt eine hinreichende Menge Weinsteinsäure zu, dann Kali- oder Natronlauge, bis die Reaction der klaren Lösung deutlich alkalisch ist. Man verdünnt jetzt mit einer nicht zu geringen Menge Wasser und kocht $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang. Hierbei fällt alles Cadmium als alkalifreies Oxydhydrat nieder (nusch §. 121 zu bestimmen), während das Zink vollständig gelöst bleibt (nach §. 108. 1. b. zu bestimmen), Aabel und Ramdohr**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend. 135

10. Manganoxydul von Blei-, Wismuth-, Cadmium- und Kupferoxyd. Hat man eine Lösung, welche Manganoxydul und eine der anderen Basen enthält, so fällt man die heisse Lösung mit kohlen-saurem Natron, wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht andauernd, wägt und bestimmt in einer Probe des Rückstandes das Mangan volumetrisch (67). Ist Blei-, Wismuth-, Cadmium- oder Kupferoxyd in genügender Menge vorhanden, so hat der Rückstand die Formel: 136



Krieger***). Man versäume nie — durch Zusatz von etwas Schwefel-ammonium zum Filtrate — zu prüfen, ob durch kohlen-saures Natron die Oxyde vollständig niedergeschlagen worden sind; denn namentlich Kupferoxyd wird durch kohlen-saure Alkalien nicht leicht ganz ausgefällt.

II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 163.

Uebersicht:

Silberoxyd von . . .	Kupferoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
„ „	Cadmiumoxyd:	137. 142. 144.
„ „	Wismuthoxyd:	137. 141. 144. 155.
„ „	Quecksilberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Bleioxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
Quecksilberoxyd von	Silberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Quecksilberoxydul:	138.
„ „	Bleioxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
„ „	Wismuthoxyd:	141. 144. 152.
„ „	Kupferoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
„ „	Cadmiumoxyd:	139. 152.

*) Pogg. Annal. 110. 429.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 264.

Quecksilberoxydul von	Quecksilberoxyd:	183.
"	" Kupferoxyd;	138. 139. 154.
"	" Cadmiumoxyd:	138. 139.
"	" Bleioxyd:	138. 139. 140. 141. 154.
	vergleiche ausserdem Quecksilberoxyd von den anderen Metallen.	
Bleioxyd von . . .	Silberoxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
"	Quecksilberoxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
"	Kupferoxyd:	140. 141. 144. 146.
"	Wismuthoxyd:	140. 146. 155. 156.
"	Cadmiumoxyd:	140. 141. 144.
Wismuthoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 141. 144. 155.
"	Bleioxyd:	140. 146. 155. 156.
"	Kupferoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
"	Cadmiumoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
"	Quecksilberoxyd:	141. 144. 152.
Kupferoxyd von . . .	Silberoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
"	Bleioxyd:	140. 141. 144. 146.
"	Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
"	Quecksilberoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
"	Cadmiumoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
Cadmiumoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 142. 144.
"	Bleioxyd:	140. 141. 144.
"	Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
"	Kupferoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
"	Quecksilberoxyd:	139. 152.

1. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit einzelner Chlormetalle in Wasser oder Weingeist beruhen.*

a. Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd. 137

α. Um Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd zu trennen, fügt man zu der überschüssige Säure enthaltenden salpetersauren Lösung Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und trennt das Chlorsilber von der die übrigen Oxyde enthaltenden Lösung nach §. 115. 1. a.

β. Will man Quecksilberoxyd von Silberoxyd durch Salzsäure trennen, so müssen ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd Chlorsilber löst (Wackenroder, v. Liebig*). Obgleich diese Lösung durch Zusatz von soviel Salzsäure, als zur Ueberführung in Quecksilberchlorid erforderlich ist, oder auch durch Zusatz von essigsäurem Natron, das Chlorsilber grösstentheils ausscheidet, so kann man sich doch nie fest darauf verlassen, dass alles Silber gefällt ist. — Man versetze aus diesem Grunde die salpetersaure Lösung, die kein Quecksilberoxydul enthalten darf, in hinlänglich verdünntem Zustande und angesäuert mit Salpetersäure, so lange mit Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Ab-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 8.1 128.

Fresenius, quantitative Analyse.

sitzen filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Niederschlag, um ihn von etwa mitgefälltem basischen Quecksilbersalze sicher zu befreien, mit etwas Salpetersäure, fügt Wasser, dann einige Tropfen Salzsäure zu und filtrirt das Chlorsilber ab. Im Filtrate bestimmt man das Quecksilber als Schwefelquecksilber (§. 118. 3.) und prüft dieses schliesslich auf einen Gehalt an Silber, indem man es im Wasserstoffstrome glüht, wobei etwa beigemengtes Silber als Metall zurückbleibt.

γ. Bei der Scheidung des Silbers von Blei setzt man essigsäures Natron zu, ehe man fällt. Die Flüssigkeit sei heiss, die Salzsäure ziemlich verdünnt. Man setze von letzterer nicht mehr zu, als gerade nöthig. Auf diese Weise lässt sich die Scheidung leicht bewirken, denn Chlorblei löst sich in essigsäurem Natron (Anthon). Aus dem Filtrate ist das Blei durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

δ. Zur Bestimmung des Silbers in Legirungen bedient man sich in den Münzstätten meistens der volumetrischen Silberbestimmung (§. 115. 5.). Bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd setzt man, unmittelbar vor dem Zufügen der Kochsalzlösung, essigsäures Natron zu.

b. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, 138
Cadmiumoxyd, Bleioxyd. — Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Im Filtrate finden sich die übrigen Oxyde. — Soll sich die Trennung auf einen festen Körper erstrecken, der in Wasser unlöslich ist, so behandelt man denselben entweder geradezu in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder man löst ihn in ganz verdünnter Salpetersäure auf und fällt erst nach starkem Verdünnen mit Wasser. — Stets ist darauf zu achten, dass durch die Art der Auflösung Quecksilberoxydul nicht in Oxyd übergeführt werde. — Ist Blei zugegen, so muss das Auswaschen des Quecksilberchlorürs mit Wasser von 60 bis 70° C. mit besonderer Sorgfalt geschehen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefällt oder gefärbt wird. Zur Sicherheit prüfe man zuletzt, ob das gewogene Chlorür beim vorsichtigen Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrome kein Schwefelblei hinterlässt.

c. Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von Kupferoxyd, 139
Cadmiumoxyd, weniger gut von Bleioxyd. Ist Quecksilber als Oxyd oder als Oxyd und Oxydul zugegen, so fällt man dasselbe nach §. 118. 2. a. mittelst Salzsäure und phosphoriger Säure als Chlorür. Der Niederschlag ist, namentlich bei Anwesenheit von Wismuth, erst mit Salzsäure enthaltend, dann mit reinem Wasser auszuwaschen, bis das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt oder gefärbt wird (H. Rose*). Ist Blei zugegen, so ist das (138) Gesagte zu beachten.

d. Die Methode, Bleioxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Wismuthoxyd dadurch zu scheiden, dass man die salpetersaure Lösung

*) Pogg. Annal. 110. 534.

stark concentrirt, Salzsäure und Alkohol zufügt und das Chlorblei mit Alkohol auswäscht, ist nicht zu empfehlen. Sie steht an Genauigkeit der in (140) anzugebenden nach.

2. *Methoden, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds gründen.*

Bleioxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. 140
 Man versetzt die salpetersaure Lösung mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu (worin sich, wenn genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd und Wismuthoxyd klar lösen) und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd von der die anderen Oxyde enthaltenden Lösung ab. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet und wägt (§. 116. 3.). Aus dem Filtrate schlägt man die anderen Oxyde durch Schwefelwasserstoff nieder. Sollte Silberoxyd in einiger Menge zugegen sein, so ist diese Methode — wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds — nicht zu empfehlen. — Man kann alsdann, wie dies Eliot und Storer*) gethan, aus der mit salpetersaurem Ammon versetzten warmen Lösung den grössten Theil des Silbers durch Salmiak fällen, das Filtrat eindampfen, die Ammonsalze durch Glühen entfernen und im Rückstande die kleine Menge des in die Lösung übergegangenen Silbers von dem Blei nach Angabe mit Schwefelsäure trennen. — Zur Scheidung des Bleies von Wismuth auf der genannten Grundlage ist nach H. Rose**) folgende Art zu operiren die beste. Sind beide Oxyde in einer verdünnten salpetersauren Lösung, wie dies in der Regel der Fall, so verdampft man bis zu einem geringen Volumen und fügt soviel Salzsäure zu, dass alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird; das Bleioxyd scheidet sich zum Theil als Chlorblei ab. Trübt sich eine Probe der klar abgegossenen Lösung schon bei Zusatz eines Tropfens Wasser, so muss man noch etwas Salzsäure zusetzen, bis erst beim Zusatz mehrerer Tropfen Wasser bleibende Trübung eintritt. Die getrübbten Flüssigkeiten werden zum Ganzen zurückgegeben und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren einige Zeit stehen, fügt Weingeist von 0,8 specif. Gewicht hinzu, rührt gut um, lässt längere Zeit absitzen, filtrirt, wäscht das schwefelsaure Bleioxyd erst mit Alkohol aus, dem man eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt hat, dann mit reinem Alkohol. Man bestimmt es nach §. 116. 3. Das Filtrat versetzt man ohne Weiteres mit einer grossen Menge Wasser und verfährt mit dem gefällten basischen Chlorwismuth nach §. 120. 4. (Seite 287).

*) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1860. Sept. 11. p. 52; Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 389.

**) Pogg. Annal. 110. 432.

3. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen zu Cyankalium gründen* (nach Fresenius und Haidlen*).

a. Bleioxyd und Wismuthoxyd von allen anderen Oxyden 141
der fünften Gruppe. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, fügt (von Schwefelkalium freie) Cyankaliumlösung zu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt, wäscht aus. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, in Lösung hat man die anderen Metalle als mit Cyankalium verbundene Cyanmetalle. Die weitere Trennung derselben ergibt sich aus dem Folgenden.

b. Silberoxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und 142
Cadmiumoxyd. — Man setzt zur Lösung, welche, wenn sie viele freie Säure enthält, zuvor mit Natron beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man die Cyanverbindungen der vorhandenen Metalle, vereinigt mit Cyankalium zu löslichen Doppelsalzen. Man fügt jetzt verdünnte Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden die Doppelverbindungen zerlegt, unlösliches Cyansilber schlägt sich bleibend nieder, während Cyanquecksilber gelöst bleibt, und Cyankupfer und Cyancadmium sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen. Das Cyansilber ist nach §. 115. 3. zu behandeln, oder kann durch Rothglühen im Porzellantiegel bis zu constant bleibendem Gewichte in metallisches Silber übergeführt werden. Enthält das Filtrat nur Quecksilber und Cadmium, so fällt man dasselbe geradezu mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Schwefelmetalle vollständig niederfallen; enthält es dagegen Kupfer, so dampft man das Filtrat erst mit Schwefelsäure ein, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 3. oder 1.).

c. Kupferoxyd von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und 143
Cadmiumoxyd. — Man versetzt die Lösung, wie in b., mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas mehr Cyankalium, dann Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierdurch scheiden sich Schwefelsilber, Schwefelcadmium und Quecksilbersulfid vollständig ab, während das Kupfer — als in Cyankalium gelöstes Schwefelkupfer — in Auflösung bleibt. Man lässt absitzen, decantirt mehrmals, übergiesst den Niederschlag der Sicherheit wegen nochmals mit etwas Cyankaliumlösung, erwärmt gelinde, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle aus. — Um im Filtrate das Kupfer zu bestimmen, verdampft man dasselbe unter Zusatz

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

von Salpetersäure und Schwefelsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und fällt sodann mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 1.) oder man bestimmt es als Sulfür (§. 119. 3.).

d. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander. — Man 144
versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und filtrirt das gefällte, nach §. 115. 3. zu bestimmende Cyansilber ab. — Zu dem Filtrate setzt man wiederum kohlensaures Natron bis zur Neutralität, dann Cyankalium und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in c. angegeben, jene trennt man nach (139) oder (152).

4. *Methoden, welche auf der Bildung und Abscheidung unlöslicher basischer Salze beruhen.*

Wismuthoxyd von Kupferoxyd und Cadmiumoxyd (sowie 145
von den Oxyden der vier ersten Gruppen, ausgenommen Eisenoxyd). Man fällt das Wismuth als basisches Chlorwismuth nach §. 120. 4. (S. 287) und schlägt im Filtrate Kupfer- und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff nieder. Resultate durchaus befriedigend (H. Rose*).

Wismuthoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet 146
das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab und fällt im Filtrate Blei und Cadmium durch Schwefelwasserstoff. Resultate ganz befriedigend (J. Löwe**).

Wismuthoxyd und Kupferoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab, erhitzt alsdann die Schale auf dem Wasserbade, bis das neutrale salpetersaure Kupferoxyd vollständig in blaugrünes basisches Salz übergegangen ist und bei Zusatz von Wasser keine blaue Lösung mehr entsteht. Man lässt erkalten, behandelt mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammon (1 : 500), filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und trennt in der Lösung Blei von Cadmium, im Rückstande Kupfer von Wismuth. Resultate sehr befriedigend (J. Löwe**).

*) Pogg. Annal. 110. 430.

**) Journ. f. prakt. Chem. 74. 345.

5. *Methoden, welche auf der Löslichkeit einzelner Oxyde in Ammon oder kohlensaurem Ammon beruhen.*

a. Kupferoxyd von Wismuthoxyd. 147

α. Man versetzt die (salpetersaure) Lösung mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss. Es scheidet sich das Wismuth als kohlensaures Oxyd aus, während das kohlensaure Kupferoxyd vom Ueberschuss des kohlensauren Ammons wieder gelöst wird. Da jedoch der erst entstehende Niederschlag meist noch etwas Kupfer enthält, so ist es erforderlich, denselben nach dem Auswaschen nochmals in Salpetersäure zu lösen und wieder mit kohlensaurem Ammon zu fällen. Diese Operation ist nöthigenfalls auch noch ein drittes Mal zu wiederholen. Beim Auswaschen kann man etwas kohlensaure Ammonlösung zusetzen. Im Filtrate wird, nachdem man durch Erwärmen das kohlensaure Ammon hat abdunsten lassen und nach vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure, das Kupfer als Kupfersulfür bestimmt (§. 119. 3.). Man erhält so ein ganz kupferfreies Wismuthoxyd, aber in die Kupferlösung geht etwas Wismuthoxyd über, daher die Scheidung so genaue Resultate nicht gibt als die (145) angegebene (H. Rose*).

β. Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmählich in verdünntes Ammon. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wismuthniederschlag wird mit verdünntem Ammon gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 120 bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer. Auch bei dieser Methode ist doppelte Fällung, wie in *α.*, zu empfehlen.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man fügt kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu. Kohlensaures Cadmiumoxyd scheidet sich aus, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Setzt man die Auflösung der Luft aus, so scheidet sich das noch gelöste Cadmiumoxyd aus, während das Kupferoxyd noch immer gelöst bleibt (Stromeyer). Letztere Lösung ist nach (147) zu behandeln. Scheidung bequemer, aber minder genau als nach (143) oder (153). 148

c. Chlorblei und Chlorsilber lassen sich auch durch Ammonflüssigkeit trennen, welche dieses löst, jenes als basisches Chlorblei zurücklässt. Man beachte, dass das Chlorsilber frisch und bei Lichtabschluss gefällt sein muss. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Chlorsilber durch Salpetersäure. Es ist nothwendig, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, ob nicht wägbare Chlorsilbermengen durch Vermittelung der Ammonsalze in Lösung geblieben sind. 149

*) Pogg. Annal. 110. 430.

6. *Methode, welche auf der Fällung des Kupfers als Rhodanür beruht.*

Kupferoxyd von Cadmiumoxyd (und, vergl. (128), den Oxyden 150 der Gruppen 1 bis 4). Man fällt das Kupfer nach §. 119. 3. b. als Rhodanür (Rivot) und aus dem Filtrate das Cadmium als Schwefelcadmium. Resultate gut (H. Rose).

7. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der chromsauren Salze gründet.*

Wismuth von Cadmium. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 2. 151 Das Filtrat enthält alles Cadmium. Man concentrirt es durch Abdampfen und fällt dann das Cadmium durch vorsichtigen Zusatz von kohlen-saurem Natron nach §. 121. 1. a. (J. Löwe*), W. Pearson**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend.

8. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefel-metalle zu Säuren gründet.*

a. Quecksilberoxyd von Silber, Wismuth, Kupfer, Cad- 152 mium, weniger gut von Blei. Man behandelt den aufs Beste ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle mit völlig reiner, mässig verdünnter Salpetersäure in Siedhitze. Das Schwefelquecksilber bleibt ungelöst, die anderen lösen sich. Bedingung des Gelingens ist Abwesenheit allen Chlors. G. v. Rath***) bediente sich dieser in der qualitativen Analyse bekanntlich allgemein angewandten Methode mit Erfolg zur Trennung des Quecksilbers von Wismuth.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man kocht die ausgewa- 153 schenen gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure und 5 Thle. Wasser) und filtrirt nach einiger Zeit das ungelöst gebliebene und nach §. 119. 3. zu bestimmende Schwefelkupfer von der alles Cadmium enthaltenden Lösung ab (A. W. Hofmann†).

9. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit einzelner Metalle, Oxyde, Chloride oder Schwefelmetalle in der Hitze gründen.*

a. Quecksilber von Silber, Blei, Kupfer (überhaupt von den 154 Metallen, deren Chloride nicht flüchtig sind). — Man fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100°C., wägt und mischt gleichmässig. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel D, Fig. 84 (a. f. S.), leitet einen langsamen Strom Chlorgas hindurch und erwärmt dieselbe anfangs gelinde, allmählich bis zum schwachen Glühen. G verbindet man während der Operation mit einem feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefel-

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 469.

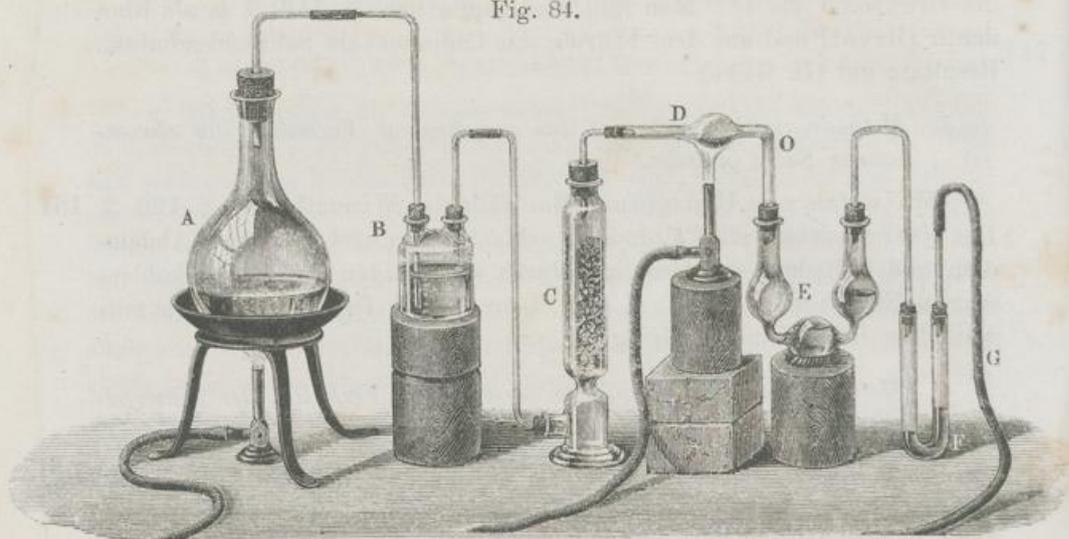
**) Philos. Magaz. XI, 204; Journ. f. prakt. Chem. 68. 255.

***) Pogg. Annal. 96. 322.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 286.

säureballon. — Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in den Röhren *E* und *F* befindlichen Wasser umsetzt (S. 415); alsdann ver-

Fig. 84.



flüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. Man erhält es theils in der Vorlage *E*, theils in dem hinteren Theile der Röhre *O*. Man schneidet denselben ab und spült das darin enthaltene Sublimat mit Wasser in die Vorlage *E*, mit deren Inhalt man auch das in *F* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 118. Besteht der Rückstand nur aus Chlorsilber oder nur aus Chlorblei, so lässt sich derselbe geradezu wägen; enthält er dagegen mehrere Metalle, so reducirt man die Chlorverbindungen durch Glühen im Wasserstoffstrom und löst sie zum Behufe weiterer Trennung in Salpetersäure. — Man achte darauf, dass bei Anwesenheit von Blei die Schwefelmetalle im Chlorstrom und die Chlormetalle im Wasserstoffstrom nur gelinde erhitzt werden dürfen, indem sich im anderen Falle leicht etwas Chlorblei verflüchtigt.

Will man das Quecksilber nicht durch directe Wägung, sondern aus der Differenz bestimmen, so kann man den Apparat sehr vereinfachen. Man muss aber alsdann zunächst beim Trocknen der Schwefelmetalle bei 100° C. grosse Sorgfalt anwenden, weil z. B. Schwefelblei beim Trocknen anfangs durch Verlust an Feuchtigkeit abnimmt, dann durch Sauerstoffaufnahme allmählich wieder schwerer wird. Die Methode ist deshalb nur dann rätlich, wenn neben viel Quecksilber nur eine geringe Menge eines anderen Metalles enthalten ist. Man wägt den getrockneten Niederschlag alle halbe Stunde und betrachtet das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige. Man glüht alsdann einen aliquoten Theil des Niederschlags im Wasserstoffstrom im Tiegel mit durchbohrtem Deckel, oder in einer Röhre

mit eingeschobenem Porzellanschiffchen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn neben dem Quecksilber nur ein anderes Metall zugegen ist. Man berechnet aus dem Rückstande im Tiegel oder Schiffchen, wieviel der ganze bei 100° C. getrocknete Niederschlag geliefert haben würde, berechnet dann seine Substanz auf Schwefelmetall, wie es in dem getrockneten Niederschlag enthalten war, und findet aus der Differenz das Schwefelquecksilber. — Beim Glühen in Wasserstoff liefert Schwefelsilber metallisches Silber, Kupfersulfid Kupfersulfür, Schwefelblei bleibt unverändert. — Resultate gut.

In Legirungen oder Oxydgemengen kann man das Quecksilber häufig ganz einfach aus dem Glühverlust bestimmen.

b. Wismuthoxyd von Silber-, Blei- und Kupferoxyd. — 155

Die Trennung geschieht genau nach derselben Art wie die des Quecksilbers von den genannten Metallen (154). — Die Methode ist namentlich dann bequem, wenn man die Metalle in einer Legirung zu trennen hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Chlorblei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). In die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) gibt man salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt darin das Wismuth nach §. 120.

10. Ausfällung eines Metalles durch ein anderes im metallischen Zustande.

Bleioxyd von Wismuthoxyd. — Man fällt die Lösung mit kohlen- 156
saurem Ammon, löst die ausgewaschenen kohlen-sauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgospülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 120. Im Filtrate bestimmt man das Blei nach §. 116. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabs findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren).

11. Abscheidung des Silbers durch Cupellation.

Um das Silber in Legirungen mit Kupfer, Blei etc. zu bestimmen, 157
bediente man sich früher allgemein der Methode, welche man Cupelliren (Abtreiben auf der Capelle) nennt. Man schmelzt die Legirung mit so viel reinem Blei zusammen, dass auf 1 Thl. Silber 16 bis 20 Thle. Blei kommen, und erhitzt sie dann in einem kleinen Behälter (Capelle), welcher aus Knochenasche gepresst ist, in einer Muffel. Blei und Kupfer oxydiren sich, die Oxyde ziehen sich in die Poren der Capelle, das Silber aber bleibt unoxydirt und rein zurück. Ein Theil vom Gewicht der Capellenmasse saugt etwa das Oxyd von 2 Theilen Blei ein, wonach man die Grösse der Probe zu berechnen hat. — Ich habe diese Methode, welche

in Laboratorien nur selten angewandt wird, deshalb hier aufgenommen, weil sie eine der sichersten ist, um sehr kleine Mengen von Silber in Legirungen zu bestimmen (vergl. Malaguti und Durocher, Compt. rend. 29. 689. — Dingler 115. 276). In Betreff der Einzelheiten des Verfahrens verweise ich auf den speciellen Theil „Bestimmung des Silbers im Bleiglanz“.

12. *Maassanalytische Bestimmung des Silbers neben Blei und Kupfer, welche sich auf das Verhalten des salpetersauren Silberoxyds zu Jodstärkelösung gründet.*

Siehe §. 115. II. (Seite 256 u. 257).

158

13. *Methoden, welche sich auf das Verhalten einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu einer ammoniakalischen Silberoxydlösung gründen.*

Giesst man eine Lösung von Kupferchlorür-Ammoniak mit stark vorwaltendem Ammoniak in eine ebenfalls mit Ammoniak übersättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht sofort ein Niederschlag von metallischem Silber. — Auf diese Grundlage kann man nach Millon und Commaille*) folgende Scheidungsmethoden gründen.

a. Bestimmung von Silberoxyd neben Bleioxyd und Kupferoxyd. 159
Man versetzt mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt, versetzt mit überschüssiger Kupferchlorür-Ammoniaklösung, lässt den mattweissen Niederschlag sich absetzen, filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit ammonhaltigem Wasser aus, glüht und wägt. Die angeführten Beleganalysen sind ganz befriedigend. — Sehr kleine Mengen des gefällten metallischen Silbers rathe ich in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zur Trockne zu verdampfen und das Silber nach der Methode von Pisani (S. 256) zu bestimmen.

b. Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd**). 160
Man löst die Verbindung in Salzsäure, fügt Ammon im Ueberschuss, dann eine überschüssige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, welche mit soviel Ammon übersättigt ist, dass eine Ausscheidung von Chlorsilber nicht stattfinden kann. Alle diese Operationen müssen in einem Apparate ausgeführt werden, durch den man Wasserstoffgas streichen lässt, welches man zuvor eine ammoniakalische Silberauflösung hat passiren lassen. Man bestimmt schliesslich das gefällte Silber wie in (159). 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Cu_2O oder Cu_2Cl . — Die Gesamtmenge des Kupfers bestimmt man am besten in einer anderen Portion der Substanz.

*) Compt. rend. 56. 309; Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 212.

**) Dass man Kupferoxydul neben Kupferoxyd auch auf Grundlage der Einwirkung des Eisenchlorids auf jenes bestimmen kann, ergibt sich aus §. 119. 4. a. (Seite 279).

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxid, Zinnoxidul, Zinnoxid, Antimonoxyd
(Antimonsäure), arsenige Säure, Arsensäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf
ersten Gruppen.

§. 164.

Uebersicht:

Gold von . . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:	161. 166.
" "	" " " " " " IV:	161. 164. 166.
" "	Silber:	164. 182.
" "	Quecksilber:	164. 166. 176.
" "	Blei:	164. 188.
" "	Kupfer:	164. 166.
" "	Wismuth:	164. 166. 188.
" "	Cadmium:	164. 166.
Platin von . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:	161.
" "	" " " " " " IV:	161. 165. 167.
" "	Silber:	165.
" "	Quecksilber:	165. 167.
" "	Blei:	165.
" "	Kupfer:	165. 167.
" "	Wismuth:	165. 167.
" "	Cadmium:	165. 167.
Zinn von . . .	den Oxyden der Gruppe I und II:	161. 169. 175.
" "	" " " " " " III:	161. 169.
" "	Zink:	161. 163. 168. 169.
" "	Mangan:	161. 163. 169.
" "	Nickel und Cobalt:	161. 163. 168. 169. 174.
" "	Eisen:	161. 163.
" "	Silber:	162. 163. 168. 174.
" "	Quecksilber:	162. 163. 168.
" "	Blei:	162. 163. 168. 174.
" "	Kupfer:	162. 163. 168. 169. 174.
" "	Wismuth:	162. 163.
" "	Cadmium:	162. 163. 168.
Antimon von	den Oxyden der Gruppe I und III:	161. 175.
" "	" " " " " " III:	161.
" "	Zink:	161. 163.
" "	Mangan:	161. 163.
" "	Nickel und Cobalt:	161. 163. 173. 174.
" "	Eisen:	161. 163. 172.
" "	Silber:	162. 163. 174.
" "	Quecksilber:	162. 163. 170. 183.

Antimon von Blei:	162. 163. 174. 185.
" " Kupfer:	162. 163. 172. 174. 186.
" " Wismuth:	162. 163.
" " Cadmium:	162. 163.
Arsen von . . . den Oxyden der Gruppe	I: 161. 175. 178. 180. 181.
" " " " " "	II: 161. 171. 175. 178. 180. 181. 184.
" " " " " "	III: 161. 179. 180.
" " Zink:	161. 163. 171. 177. 178. 180. 181.
" " Mangan:	161. 163. 171. 177. 179. 180. 181.
" " Nickel und Cobalt:	161. 163. 171. 173. 174. 177. 178. 179. 180. 181.
" " Eisen:	161. 163. 171. 172. 177. 179. 180.
" " Silber:	162. 163. 171. 174. 180.
" " Quecksilber:	162. 163. 171. 180. 183.
" " Blei:	162. 163. 171. 174. 177. 178. 180. 184.
" " Kupfer:	162. 163. 171. 172. 174. 177. 178. 179. 180.
	186. 187.
" " Wismuth:	162. 163. 171. 180.
" " Cadmium:	162. 163. 171. 178. 179. 180.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methoden, welche auf der Fällbarkeit der Oxyde der sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen beruht.*

Sämmtliche Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Man leitet in die (am besten durch Salzsäure) saure Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab.

Von den §. 162. (123) erwähnten Punkten ist α . β . und γ . auch hier zu berücksichtigen. In Betreff des Punktes γ . ist zu bemerken, dass, wenn man Antimon und Zinn in die daselbst angeführte Reihe von Metallen einschiebt, sie zwischen Cadmium und Quecksilber zu stehen kommen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam:

α . Dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen als ZnS, AsS_5 gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β . Dass man bei Anwesenheit von Antimon zweckmässig Weinsäure zusetzt, weil es nur so gelingt, das Schwefelantimon frei von Chlorantimon zu erhalten.

2. *Methode, welche auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in alkalischen Schwefelmetallen beruht.*

a. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) 162 von denen der Gruppe V. — Man fällt die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln, welche im vierten Abschnitte für die einzelnen Metalle angegeben sind, und unter Berücksichtigung des in (161) Gesagten. Der Niederschlag besteht aus den Schwefelmetallen der Gruppen V. und VI. Man behandelt ihn unmittelbar nach dem Auswaschen mit überschüssigem gelben Schwefelammonium und digerirt ihn damit längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Niederschlag nochmals mit Schwefelammonium, digerirt wiederum einige Zeit, wiederholt dies nöthigenfalls ein drittes und viertes Mal, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle der Gruppe V. mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. — Wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dem Schwefelammonium, wenn es nicht sehr gelb ist, etwas Schwefel als Pulver zugemischt werden. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man besser statt dessen Schwefelnatrium. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich dessen Schwefelverbindungen in Schwefelnatrium lösen.

Zu dem alkalischen Filtrate setzt man Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen, zuletzt bis zum Vorwalten, lässt absitzen und filtrirt dann die (mit Schwefel gemengten) Schwefelmetalle der sechsten Gruppe ab.

Hierzu bemerke ich, dass es Schneider*) nicht gelang, Zweifach-Schwefelwismuth und Zinnsulfid durch Digeriren mit Schwefelkalium vollständig zu trennen, wohl aber kam er zum Ziel, als er in die kalische Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd und Zinnoxidul (durch deren Umsetzung Wismuthoxydul und Zinnoxid entstehen) Schwefelwasserstoff leitete.

Enthält eine Lösung viel Arsensäure neben kleinen Mengen Kupfer, Wismuth etc., so ist es bequem, durch kurzes Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff diese Metalle (nebst einer sehr geringen Menge Schwefelarsen) auszufällen. Man filtrirt sie ab, behandelt mit Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) und fügt diese Lösung nach dem Ansäuern zu der, welche die Hauptmenge der Arsensäure enthält und die nun weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

b. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) von denen der Gruppen IV. und V. 163

a. Man versetzt die Lösung mit Ammon bis zur Neutralität, dann, wenn nöthig, mit Salmiak und mit gelbem Schwefelammonium im geeigneten Ueberschuss, lässt im verstopften Kolben längere Zeit in mässiger Wärme digeriren und verfährt alsdann wie in (162). Namentlich ist wie-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 64.

derholtes Digeriren mit neuen Mengen von Schwefelammonium unerlässlich nöthig. Auf dem Filter bleiben die Schwefelmetalle der Gruppen IV. und V. Sie sind mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. (Bei Gegenwart von Nickel hat diese Methode besondere Schwierigkeiten; auch von Schwefelquecksilber gehen leicht Spuren ins Filtrat über.) Bei Anwesenheit von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) nimmt man statt Ammon und Schwefelammonium Natron und Schwefelnatrium*).

β. Hat man mit festen Verbindungen (Oxyden oder Salzen) zu thun, so ist es meist vorzuziehen, dieselben mit 3 Thln. trockenem kohlen-sauren Natron und 3 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe zusammen zu schmelzen. Wenn der Inhalt vollkommen geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse mit Wasser, welches die entstandenen Sulfosalze der Metalle der sechsten Gruppe löst, die Schwefelverbindungen der Gruppen IV. und V. dagegen zurücklässt. Auf diese Weise kann selbst geglühtes Zinnoxid leicht auf einen Gehalt an Eisen etc. geprüft und solcher darin bestimmt werden (H. Rose). Mit der erhaltenen Lösung der Sulfosalze verfährt man wie in (162). Ist Kupfer zugegen, so kann sich mit den Schwefelmetallen der Gruppe VI. eine höchst geringe Menge Schwefelkupfer lösen. — Zuweilen löst sich auch etwas Schwefeleisen und ärbt die Lösung grün. In dem Falle setzt man etwas Salmiak zu und digerirt, bis die Farbe der Lösung gelb geworden.

B. Speciellere Methoden.

1. Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einzelner Metalle in Säuren gründen.

a. Gold von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. in 164 Legirungen.

α. Man erhitzt die Legirung mit reiner nicht zu concentrirter Salpetersäure (oder nach Umständen auch mit Salzsäure) zum Sieden. Das Gold bleibt ungelöst, die anderen Metalle lösen sich. Die Legirung sei fein zertheilt (gefeilt oder dünn ausgewalzt). — Behandelte man mit concentrirter Salpetersäure und nicht in Siedhitze, so könnte sich in Folge

*) Gegen die Genauigkeit dieser Scheidung der Metalle der Gruppe VI. von denen der Gruppen IV. und V. sind von Bloxam (Annal. d. Chem. u. Pharm. 83. 204) bedeutende Einwendungen gemacht worden. Derselbe fand, dass durch Schwefelammonium kleine Mengen von Schwefelzinn von viel Schwefelquecksilber oder Schwefelcadmium (1 : 100) nicht getrennt werden können, und dass namentlich die Trennung des Kupfers vom Zinn und Antimon (auch von Arsen) schlecht gelingt, indem fast alles Zinn beim Kupfer bleibt. — Ich kann letztere Angabe nicht bestätigen. Es hat vielmehr Herr Lucius in meinem Laboratorium ganz befriedigende Trennungen von Kupfer und Zinn mit gelblichem Schwefelnatrium ausgeführt. Man muss jedoch, wie oben angegeben, das Digeriren 3- bis 4mal mit nicht zu kleinen Mengen des Lösungsmittels wiederholen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

der Mitwirkung von salpetriger Säure etwas Gold lösen. — Diese Methode ist bei Gegenwart von Silber und von Blei nur anwendbar, wenn deren Menge mehr als 80 Proc. beträgt, andernfalls wird nicht alles Silber und Blei gelöst. Enthält daher eine Goldsilberlegirung weniger als 80 Proc. Silber, so schmelzt man sie mit 3 Thln. Blei zusammen, ehe sie der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wird. Das gewogene Gold ist durch Auflösen in verdünntem, kaltem Königswasser (nicht in heissem concentrirten, worin sich auch Chlorsilber löst) auf seine Reinheit zu prüfen.

In den deutschen Münzstätten setzt man nach dem bei der Münzconferenz in Wien vereinbarten Verfahren auf je 1 Theil muthmaasslich vorhandenes Gold $2\frac{1}{2}$ Thl. reines Silber zu, hüllt beides in ein Papierfütchen und trägt dies in die Capelle ein, in welchem die erforderliche Menge Blei eben zu treiben angefangen hat *). Nachdem das Blei abgetrieben ist, wird das Korn durch Hämmern oder Walzen gestreckt, gegläht und gerollt. Die Rollen werden erst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dann mit solcher von 1,3 behandelt, abgespült, gegläht und gewogen **).

β. Man erhitzt die fein zertheilte (gefeilte oder ausgewalzte) Legirung in einer geräumigen Platinschale mit einer Mischung von 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und das Schwefelsäurehydrat sich zu verflüchtigen beginnt; oder man schmelzt die Legirung mit saurem schwefelsauren Kali zusammen (H. Rose). Durch Behandeln mit Wasser, zuletzt siedendem, trennt man das ungelöste Gold von den schwefelsauren Salzen der anderen Metalle. Es ist zweckmässig, die Operation mit dem abgetriebenen Golde zu wiederholen und dies zuletzt auf seine Reinheit zu prüfen.

γ. Die in α. und β. angegebenen Methoden lassen sich vereinigen, d. h. man kann das cupellirte und dünn ausgewalzte Metall zuerst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme behandeln, dann vollkommen auswaschen, das Gold nun mit concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzen, wieder auswaschen und glühen. (Mascazzini, — Bugatti.)

b. Platin von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. 165 in Legirungen. — Man bewirkt die Scheidung durch Behandeln mit Schwefelsäure, besser noch mit saurem schwefelsauren Kali (164. β.), nicht aber mit Salpetersäure (legirtes Platin löst sich unter Umständen darin).

*) Enthält die abgewogene Probe Gold, gleich 0,25 Grm., 98 bis 92 Proc. Gold, so sind 3 Grm. Blei erforderlich, bei 92 — 87,5 : 4, bei 87,5 — 75 : 5, bei 75 — 60 : 6, bei 60 — 35 : 7, bei weniger 8 Grm.

***) Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1857. 151; Chem. Centralbl. 1857. 207; Polyt. Centralbl. 1857. 1151. 1471. 1639.

2. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Goldes als Metall gründen.*

Gold von allen Oxyden der Gruppen I. bis V., ausgenommen Bleioxyd und Silberoxyd. — Man fällt die salzsaure Lösung mit Oxalsäure nach §. 123. b. γ . oder auch wohl mit Eisenvitriol §. 123. b. α . und filtrirt das Gold nach vollständiger Ausscheidung ab. Man versäume nicht, nach beendigter Reduction, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen. 166

3. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Platins als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid gründen.*

Platin von den Oxyden der vierten und fünften Gruppe, ausgenommen von Blei und Silber. — Man fällt das Platin nach §. 124. mit Chlorammonium oder Chlorkalium und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollkommen aus. Das aus dem gefällten Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid dargestellte Platin ist nach dem Wägen zu prüfen, ob es an schmelzendes saures schwefelsaures Kali kein Metall (namentlich kein Eisen) abgibt. 167

4. *Solche, welche sich auf die Abscheidung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden gründen.*

a. Zinn von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. (nicht von Wismuth, Eisen, Mangan*) in Legirungen. 168
— Man behandelt die zerkleinerte Legirung oder das durch Reduction von Oxyden im Wasserstoffstrome erhaltene Metallpulver mit Salpetersäure nach §. 126. 1. a. Das Filtrat enthält die übrigen Metalle in Form salpetersaurer Salze. — Da das Zinnoxid leicht etwas Kupferoxyd und Bleioxyd zurückhält, so muss man bei genauen Untersuchungen einen aliquoten Theil nach (163) β . darauf prüfen und solche bestimmen.

Um einen Kupfergehalt des Zinns von vorn herein zu vermeiden, empfiehlt Brunner die Legirung in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) zu lösen. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man setzt jetzt Krystalle von kohlen-saurem Natron zu, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden ist, und kocht. (Bei Anwesenheit von Kupfer muss der anfangs blaugrüne Niederschlag braun oder schwarz werden.) Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gekocht hat, lässt man sie abkühlen und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist

*) Enthält die Zinnlegirung Wismuth oder Mangan, so bleibt bei dem Zinnoxid stets Wismuthoxyd oder Manganoxyd, welche durch Salpetersäure nicht ausgezogen werden können, — enthält sie Eisen, so löst sich dagegen, auch nach wiederholtem Abdampfen, Zinnoxid mit dem Eisenoxyd (H. Rose, Pogg. Annal. CXII. 169. 170. 172).

und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion rein weiss geworden. Das so erhaltene Zinnoxid ist frei von Kupfer, kann aber etwas Eisenoxd enthalten, welches nach (163) β abzuscheiden ist.

Ehe man das Zinnoxid als rein betrachten kann, hat man auch zu untersuchen, ob dasselbe nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall ist. Man schmelzt zu dem Ende einen aliquoten Theil mit 3 bis 4 Thln. kohlensauren Natron-Kalis, kocht mit Wasser aus, filtrirt, setzt Salzsäure zu, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, fällt aus der Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt dann im Filtrate die hier noch vorhandene Kieselsäure wie gewöhnlich (§. 140). Hat man beim Salzsäurezusatz schon Kieselsäure erhalten, so filtrirt man die zweite Portion auf demselben Filter ab (Khittel*).

b. Antimon von den Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man verfährt wie in (168), filtrirt den Niederschlag ab und führt ihn durch Glühen in antimonsaures Antimonoxd über (§. 125. 2.). Resultate nur annähernd, da sich etwas Antimonoxd löst. Blei-Antimonlegirungen mit vorwaltendem Antimon rath Varrentrapp**) zuvor mit einer gewogenen Menge reinen Bleies zusammenschmelzen.

5. Solche, welche sich auf die Ausfällung des Zinnoxids durch neutrale Salze (z. B. schwefelsaures Natron) oder durch Schwefelsäure gründen.

Zinn von den Oxyden der Gruppen I, II, III, sowie von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd (Goldoxyd). Man fällt die salzsaure Lösung, welche alles Zinn als Oxyd (Chlorid) enthalten muss, nach §. 126. 1. b. durch salpetersaures Ammon oder schwefelsaures Natron (nach Löwenthal) oder durch Schwefelsäure, welche nach H. Rose den Zweck gleich gut erreichen lässt. — Liegen Legirungen vor, so oxydirt man sie zuerst durch Digestion mit Salpetersäure, verdampft, wenn keine Einwirkung mehr erfolgt, die Salpetersäure in einer Porzellanschale zum grössten Theil, befeuchtet die Masse mit starker Salzsäure, und setzt nach einer halben Stunde Wasser zu, in welchem sich das Metazinnchlorid sammt den anderen Chloriden löst. — Gold-Zinnlegirungen löst man in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss und verdünnt, ehe man mit Schwefelsäure fällt, mit vielem Wasser.

Man beachte, dass bei diesem Verfahren etwa anwesende Phosphorsäure sich ganz oder theilweise mit dem Zinnoxid niederschlägt. — Nachdem der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen worden, behandelt man denselben, nach Löwenthal, zweckmässig noch mit einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und 9 Thln. Wasser kochend, ehe man ihn aufs Filter bringt und völlig auswäscht. — Resultate sehr befriedigend. — Enthielt die Flüssigkeit Eisenoxd, so fällt stets ein Theil

*) Chem. Centralbl. 1857. 929.

**) Dingl. polyt. Journ. 158. 316.

Fresenius, quantitative Analyse.

desselben mit dem Zinnoxid nieder. Man muss daher das Zinnoxid nach (163) β. auf Eisen prüfen, beziehungsweise dasselbe bestimmen und in Abzug bringen.

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salzsäure gründen.*

Quecksilber von Antimon. Man digerirt die gefällten Schwefelmetalle mit mässig starker Salzsäure in einem Destillirapparate. Das Schwefelantimon löst sich, während das Schwefelquecksilber zurückbleibt. Man setzt nach dem Austreiben allen Schwefelwasserstoffs Weinsteinsäure zu, verdünnt, filtrirt, mischt das Filtrat mit dem etwas Antimon enthaltenden Destillate und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber kann als solches gewogen werden (Fr. Field *).

7. *Solche, welche sich auf die Ueberführung des Arsens und Antimons in arsensaures und antimonsaures Alkali gründen.*

a. Arsen von den Metallen und Oxyden der Gruppen II, IV. und V. — Hat man mit arsenig- oder arsensauren Salzen zu thun, so schmelzt man die Verbindung mit 3 Thln. kohlsaurem Natron-Kali und 1 Thl. Salpeter, hat man Legirungen zu analysiren, mit 3 Thln. kohlsaurem Natron und 3 Thln. salpetersaurem Kali, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trennt die ungelöst bleibenden Oxyde oder kohlsauren Salze von der Lösung der arsensauren Alkalien, in welchen die Arsensäure nach §. 127. 2. zu bestimmen ist. Bei geringen Mengen von Arsen lassen sich die Schmelzungen in Platintiegeln vornehmen, bei grösseren müssen sie in Porzellantiegeln vorgenommen werden, indem alsdann die Platintiegel sehr leiden. Bei Anwendung von Porzellantiegeln wird die Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt, worauf zu achten. Enthalten die Legirungen viel Arsen, so verflüchtigt sich, auch wenn man sehr vorsichtig arbeitet, leicht ein Theilchen desselben. Es ist alsdann besser, erst mit Salpetersäure zu oxydiren, dann zu verdampfen und den Rückstand nach Angabe mit kohlsaurem Natron und salpetersaurem Kali zu schmelzen.

b. Arsen und Antimon von Kupfer und Eisen, namentlich in schwefelhaltigen Erzen. — Man suspendirt das höchst fein gepulverte Erz in reiner Kalilauge und leitet Chlor ein (vergl. Seite 418 b.). Eisen und Kupfer scheiden sich als Oxyde ab, die Lösung enthält schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Kali (Rivot, Beudant und Daguin **).

c. Arsen und Antimon von Kobalt und Nickel. — Man verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag schwarz ist. Alles Arsen und Antimon ist in Lösung, die an-

*) Chem. Soc. Quat. Journ. 12. 32.

**) Compt. rend. 1853. 935; Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

deren Metalle sind als Sesquioxyde ausgeschieden (Rivot, Beudant und Daguin *).

8. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit mancher Chlormetalle oder Metalle gründen.*

a. Zinn, Antimon, Arsen von Kupfer, Silber, Blei, Kobalt, 174 Nickel. — Man behandelt die Schwefelmetalle im Chlorstrom und verfährt dabei genau nach (154). Bei Anwesenheit von Antimon füllt man die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Weinsäure in Wasser. — Auch die regulinischen Metalle lassen sich auf diese Art trennen. — Die Legirungen sind möglichst zu zerkleinern. Arsenmetalle werden auf letztere Art nur sehr langsam zerlegt. Trennt man Zinn und Kupfer auf diese Weise, so bleibt nach H. Rose's **) Erfahrungen eine geringe Spur von Zinn beim Chlorkupfer.

b. Zinnoxid, Antimonoxyd (auch Antimonsäure), arsenige 175 und Arsensäure von Alkalien und alkalischen Erden. — Man mengt die feste Verbindung mit 5 Thln. reinem gepulverten Salmiak in einem Porzellantiegel, bedeckt diesen mit einem concaven Platindeckel, auf welchen etwas Salmiak gestreut wird, und glüht gelinde, bis aller Salmiak entwichen ist, mengt dem Inhalte des Tiegels aufs Neue Salmiak zu und wiederholt die Operation, bis keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr stattfindet. Unter diesen Umständen entweichen die Chlorverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens, während die der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben. Am raschesten erfolgt die Zerlegung von Alkalien enthaltenden Salzen. In Betreff der Verbindungen mit alkalischen Erden dagegen ist zu merken, dass die, welche Antimonsäure oder Zinnoxid enthalten, meist bei zweimaligem Glühen mit Salmiak vollständig zerlegt werden (nur die Trennung der Magnesia von der Antimonsäure gelingt auf diesem Wege nicht vollständig). Die arsen-sauren alkalischen Erden endlich bieten die grössten Schwierigkeiten, bei Baryt-, Strontian- und Kalkverbindungen werden sie gewöhnlich erst bei fünfmaliger Behandlung arsenfrei, und die arsensaure Magnesia lässt sich auf diesem Wege gar nicht vollständig zerlegen (H. Rose ***).

c. Quecksilber von Gold (Silber und überhaupt von den nicht 176 flüchtigen Metallen). Man erhitzt die gewogene Legirung in einem Porzellantiegel, glüht bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt und bestimmt das Quecksilber aus dem Verluste. Will man es direct bestimmen, so ist der Seite 268 Fig. 65 abgebildete Apparat zu wählen. Soll die Methode auf die Trennung des Quecksilbers von Metallen angewendet werden, die sich beim Glühen an der Luft oxydiren, so muss man die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre (Seite 215 Fig. 61) vornehmen.

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

**) Pogg. Annal. 112. 169.

***) Pogg. Annal. 73. 582; 74. 578; 112. 173.

9. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens gründen.*

a. Arsensäure von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, 177
Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts (nicht des Silbers, Aluminiums,
Magnesiums). Man glüht die arsensaure Verbindung, gleichgültig ob sie
lufttrocken oder gelinde geglüht ist, mit Schwefel gemengt unter einem
guten Dunstzuge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (Seite 215
Fig. 61; der durchbohrte Deckel muss in diesem Falle von Porzellan, er
darf nicht von Platin sein). Alles Arsen verflüchtigt sich, die direct wäg-
baren Schwefelverbindungen des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers
bleiben zurück. Man bringt nach dem Wägen zu dem Rückstande eine
neue Menge Schwefel, glüht wie vorher und wiegt wieder und setzt dieses,
sofern eine Abnahme des Gewichtes stattgefunden, fort, bis die zwei
letzten Wägungen übereinstimmen. Gewöhnlich ist jedoch, wenn man
die Verbindung mit dem Schwefel innig gemengt hatte, die Umwandlung
des arsensauren Metalloxyds in Schwefelmetall schon nach dem ersten
Glühen ganz vollendet. Resultate sehr gut. — Bei der Trennung des
Nickels kann bekanntlich der Rückstand, weil er keine constante Zu-
sammensetzung hat, nicht direct gewogen werden; man kann daher das
Glühen im Wasserstoffstrome sparen, ein blosses Erhitzen des mit Schwe-
fel gemengten arsensauren Nickeloxyduls genügt, um alles Arsen zu ent-
fernen. Man setzt das mässige Erhitzen fort, bis auf der Innenseite des
Porzellantiegels kein rothes Schwefelarsen mehr sichtbar ist. Wieder-
holung der Operation ist anzurathen. — Die Trennung des Arsens vom
Kobalt gelingt auf diesem Wege selbst durch wiederholte Behandlung
mit Schwefel nicht vollständig, wohl aber dann, wenn man den Glührück-
stand mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand
mit Schwefel mengt und wiederum glüht. In gleicher Weise muss man
auch mit Speiss- und Glanzkobalt operiren (H. Rose*). Es darf nicht
vergessen werden anzuführen, dass Ebelmen**) schon vor längerer Zeit
die Trennung der Arsensäure vom Eisenoxyd durch Glühen der Verbin-
dung im Schwefelwasserstoffstrome lehrte.

10. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsen-
saurer Quecksilberoxydul gründen.*

Arsensäure von den Alkalien, alkalischen Erden, von 178
Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd,
Cadmiumoxyd. — Man verfährt genau wie bei der Abscheidung der
Phosphorsäure durch Quecksilber (§. 134. b. γ). Im unlöslichen Rück-
stande kann die Arsensäure nicht so bestimmt werden wie die Phosphor-
säure, man muss vielmehr, wenn man die Arsensäure nicht aus dem Ver-
lust, sondern direct bestimmen will, zur Trennung derselben vom Queck-

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1. 413.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. XXV, S. 98.

silberoxydul eine der Methoden anwenden, welche in diesem Paragraphen angegeben sind. Mit dem Filtrate verfährt man nach §. 135. k. (H. Rose).

11. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia gründen.*

Arsensäure von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Eisenoxyd, 179
Manganoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde. Man versetzt die salzsaure Lösung, welche alles Arsen als Arsensäure enthalten muss, mit soviel Weinsteinssäure, dass sie bei dem nun vorzunehmenden Uebersättigen mit Ammon klar bleibt, fällt die Arsensäure nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia, filtrirt diese nach geeignetem Absitzen ab, wäscht sie ein Mal mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit aus, löst sie wieder in etwas Salzsäure, fügt eine ganz geringe Menge Weinsteinssäure zu, übersättigt wieder mit Ammon, lässt absitzen und bestimmt den jetzt reinen Niederschlag nach §. 127. 2. — Im Filtrate kann man die Basen der vierten und fünften Gruppe durch Schwefelammonium fällen; ist Thonerde zugegen, so verdampft man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter zur Trockne, schmelzt und bestimmt die Thonerde in dem Rückstande. — Die Methode ist mehr geeignet, um grössere, als um sehr kleine Mengen von Arsen von den genannten Oxyden zu trennen, weil bei kleineren Quantitäten die geringen in Lösung bleibenden Antheile der arsensauren Ammon-Magnesia auf die Genauigkeit des Resultates schon bedeutend influiren.

12. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsenmolybdänsaures Ammon gründen.*

Arsensäure von allen Oxyden der Gruppen I. bis V. — Man 180
scheidet die Arsensäure nach §. 127. 2. b. ab, wobei längeres Erhitzen auf 100° C. unerlässlich. Die Bestimmung der Basen nimmt man am bequemsten in einer besonderen Portion vor, vergl. §. 135. 1.

13. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des arsensauren Eisenoxyds gründen.*

Arsensäure von den Basen der Gruppen I. und II., sowie 181
von Zinkoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. — Man fällt die Arsensäure je nach Umständen nach §. 127. 4. a. oder b., filtrirt und bestimmt die Basen im Filtrate.

14. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit von Chlormetallen gründen.*

a. Silber von Gold. — Man behandelt die Legirung mit verdünntem 182
Königswasser kalt, verdünnt und filtrirt die Lösung des Chlorgoldes von dem Chlorsilber ab. Diese Methode ist nur dann ausführbar, wenn die Legirung weniger als 15 Proc. Silber enthält; denn bei grösserem Gehalte schützt das entstehende Chlorsilber die nicht zersetzten Antheile

vor weiterer Einwirkung. — Auf gleiche Art kann auch Silber von Platin getrennt werden.

b. Quecksilberoxyd von den Sauerstoffverbindungen des Arsens und Antimons. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilberoxyd mittelst phosphoriger Säure als Chlorür (§. 118. 2. a.). Die Weinsäure, welche bei Anwesenheit von Antimon zugesetzt werden muss, beeinträchtigt die Reaction nicht (H. Rose*).

15. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Wasser oder Weingeist gründen.*

a. Arsensäure von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. Man verfährt wie bei der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Oxyden (§. 135. b.). Die Verbindungen dieser Basen mit arseniger Säure verwandelt man erst durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali in arsensaure Salze, ehe man Schwefelsäure zusetzt.

b. Antimon von Blei. Man behandelt die Legirung mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure. Die Auflösung beider Metalle erfolgt rasch und leicht. Man fällt den grössten Theil des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd (§. 116. 3.), filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff und behandelt, zur Scheidung des durch Schwefelsäure ungefällt gebliebenen Bleies vom Antimon, die Schwefelmetalle nach (163) mit Schwefelammonium (A. Streng**).

16. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als Jodür gründen.*

Kupfer von Arsen und Antimon. Man löst in Salpetersäure oder Schwefelsäure, sorgt, dass die Säure nur schwach vorwaltet, verdünnt mit reinem, oder — bei Anwesenheit von Antimon — Weinsäure enthaltendem Wasser und fällt das Kupfer wie in (129). Arsen und Antimon bleiben in Lösung (Flajolot). Resultate annähernd.

17. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als oxalsaures Salz gründen.*

Kupfer von Arsen. Man setzt zur salpetersauren Lösung so lange Ammon, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf die Lösung durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammons. Man fügt nun vorsichtig Salz- oder Salpetersäure zu, bis die Reaction sauer ist, und lässt stehen. Das Kupfer scheidet sich fast ganz vollständig als oxalsaures Salz ab, welches durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen ist. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und fällt die Spur noch gelösten Kupfers mit einigen Tropfen Schwefelammonium aus (F. Field***).

*) Poggend. Annal. 110. 536. — **) Dingl. polyt. Journ. 151. 389.

***) Chem. Gaz. 1857. 813; Journ. f. prakt. Chem. 72. 183.

18. *Solche, welche sich auf das verschiedene Verhalten zu Cyankalium gründen.*

Gold von Blei und Wismuth. — Hätte man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Trennung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist (141). Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Königswasser und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 123 angegebenen Methoden.

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 165.

Uebersicht:

Platin von Gold 189. 203. 204; — von Zinn, Antimon und Arsen 190.
 Gold von Platin 189. 203. 204; — von Zinn 190. 202; — von Antimon und Arsen 190.
 Zinn von Platin 190; — von Gold 169. 190. 202; — von Arsen 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; — von Antimon 193. 199. 201. 205; — Zinnoxidul von Zinnoxid 209.
 Antimon von Platin und Gold 190; — von Arsen 192. 193. 194. 195. 198; — von Zinn 193. 199. 201. 205; — Antimonoxid von Antimonsäure 208.
 Arsen von Platin u. Gold 190; — von Zinn 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; von Antimon 192. 193. 194. 195. 198; — Arsenige Säure von Arsensäure 196. 207.

1. *Methode, welche sich auf die Ausfällung des Platins als Kalium-Platinchlorid gründet.*

Platin von Gold. — Man fällt aus der Lösung der Chlorverbindungen das Platin nach §. 124. b. und im Filtrate das Gold nach §. 123. b.

2. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen der unedlen Metalle gründen.*

Platin und Gold von Zinn, Antimon, Arsen. — Man erhitzt die fein zertheilten Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas. Gold und Platin bleiben zurück, die Chloride der anderen Metalle verflüchtigen sich, vergl. (154).

3. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefelarsens beruhen.*

a. Arsen von Zinn (nach H. Rose). — Man verwandelt in Schwefelmetalle oder Oxyde, trocknet bei 100° C. und erhitzt eine abgewogene Menge derselben unter Zusatz von etwas Schwefel anfangs gelinde, allmählich stärker in einer Kugelhöhre, durch welche trockenes Schwefelwasserstoff-

gas streicht. Es verflüchtigt sich Schwefelarsen und Schwefel, während Schwefelzinn zurückbleibt. Um das Schwefelarsen aufzufangen, verbindet man die Kugelhöhre in der in (154) beschriebenen Weise mit vorgelegten Röhren, in welchen sich verdünnte Ammoniakflüssigkeit befindet. — Wenn auch bei weiterer Erhitzung sich kein Sublimat in dem kälteren Theile der Kugelhöhre mehr zeigt, treibt man den Anflug von der Kugel weg, lässt erkalten und schneidet dann die Röhre oberhalb desselben ab. Das abgeschnittene Ende zerschneidet man in Stücke, erwärmt diese mit etwas Natronlauge, bis sich der Anflug gelöst hat, vereinigt diese Lösung mit der vorgeschlagenen ammoniakalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure, dann, ohne abzufiltriren, chloresaurer Kali zu und erwärmt gelinde, bis alles Schwefelarsen gelöst ist. Man filtrirt nun von dem Schwefel ab, und bestimmt die Arsensäure nach §. 127. 2. Das in der Kugel enthaltene schwarzbraune Schwefelzinn kann, da es mehr Schwefel enthält, als der Formel SnS entspricht, nicht geradezu gewogen werden. Man wägt es daher und bestimmt in einem abgewogenen Theile das Zinn, indem man denselben durch Befeuchten mit Salpetersäure und Rösten in Zinnoxid überführt (§. 126. 1. c.).

Hat man Zinn und Arsen als Legirung, so führt man sie am bequemsten durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure in Oxyde über. Will man sie in Schwefelmetalle verwandeln, so kann dies geschehen, indem man 1 Thl. der fein zertheilten Legirung mit 5 Thln. Soda und 5 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel schmelzt bis zum ruhigen Fluss. Man löst dann in Wasser, filtrirt etwaiges Schwefeleisen oder dergleichen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Soll in der Legirung nur das Zinn direct, das Arsen dagegen aus der Differenz gefunden werden, so führt man in angegebener Art in Schwefelmetalle oder Oxyde über, mischt mit Schwefel und glüht in einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel im Schwefelwasserstoffstrom. Das zurückbleibende arsenfreie Zinnsulfür ist in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen.

b. Arsen von Antimon, wenn beide legirt sind. — Man erhitzt 192 die abgewogene Probe mit 2 Thln. Soda und 2 Thln. Cyankalium in einer Kugelhöhre, durch welche man trockene Kohlensäure leitet, anfangs gelinde, allmählich heftig, bis sich kein Arsen mehr verflüchtigt. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmässig steckt man den hinteren Theil der Kugelhöhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt der Kugel erst mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, dann mit Wasser und wägt das zurückbleibende Antimon. Das Arsen ergibt sich aus dem Verlust. — Man erhält durch dies Verfahren annähernde Resultate. Will man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlen-saurem Gas schmelzen, so muss man sehr vorsichtig erhitzen, sonst verflüchtigt sich viel Antimon. H. Rose empfiehlt letzteres Verfahren.

4. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons beruhen.*

a. Antimon von Zinn und Arsen (nach H. Rose). — Hat man 193 die Metalle im regulinischen Zustande, so oxydirt man die wohl zerkleinerte abgewogene Probe in einem Porzellantiegel mit allmählich zuzusetzender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne, schüttet sie in einen Silbertiegel, spült die im Porzellantiegel noch haftenden Portionen mit Natronlauge in den Silbertiegel, bringt zur Trockne, setzt die achtfache Menge festes Natronhydrat zu und schmelzt längere Zeit. Die erkaltete Masse behandelt man mit heissem Wasser, bis das Ungelöste feinpulverig erscheint, verdünnt etwas mit Wasser und setzt soviel Alkohol von 0,83 specif. Gewicht zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man, spült mit wässerigem Weingeist (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) nach und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischten und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. Wasser 3 Vol. Alkohol enthält. Den sämtlichen weingeistigen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen kohlen saure Natronlösung zu. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sich nicht mehr färbt.

Das antimonsaure Natron spült man vom Filter ab, löst es in einer Mischung von Salzsäure und Weinsteinsäure, mit der man zuvor das Filter ausgewaschen hat, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon überhaupt nach §. 125. 1.

Zu dem das Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate fügt man Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxid entsteht, leitet, ohne vorher abzufiltriren, längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, lässt stehen, bis der Geruch danach fast verschwunden, und trennt dann die gewogenen und mit Schwefel gemengten Schwefelmetalle nach (191).

Enthält die Substanz nur Antimon und Arsen, so erhitzt man das alkoholische Filtrat unter öfterem Zusatz von Wasser, bis es kaum mehr nach Weingeist riecht, setzt Salzsäure zu und bestimmt die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2.).

b. Sehr oft erhält man bei Mineralanalysen kleine Mengen von Schwefelarsen und Schwefelantimon, gemischt mit Schwefel. Man trennt alsdann beide Metalle zweckmässig in der Art, dass man den Niederschlag mit chlorfreier rother rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kohlen saurem Natron versetzt bis zum starken Vorwalten desselben, etwas salpetersaures Natron zufügt und die Schmelze so behandelt, wie es in (193) a. angegeben. — Hat man dagegen Schwefelzinn gemengt mit Schwefelantimon, so oxydirt man die-

selben mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und behandelt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand so wie es in (193) a. angegeben.

c. Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon (nach Wackenroder). — Man verpufft 20 Grm. des fein zerriebenen Schwefelantimons mit 40 Grm. salpetersaurem Natron und 20 Grm. kohlsaurem Natron, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zieht die stark ge- glühte Masse wiederholt mit Wasser aus, fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit schwefeliger Säure behandelten Filtrate das Arsen nebst einem kleinen Theile des Antimons mit Schwefelwasserstoff, digerirt den feuchten Niederschlag mit kohlsaurem Ammon, filtrirt, säuert das Filtrat an, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen nach §. 127. 5.

5. *Methoden, welche auf der Ausfällung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia beruhen.*

a. Arsen von Antimon. Man oxydirt die Metalle oder Schwefelverbindungen mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder durch Chlor in alkalischer Lösung (Seite 418 b.), fügt Weinsäure, viel Chlorammonium, dann überschüssiges Ammon zu. (Hierdurch darf keine Fällung entstehen; ist es der Fall, so war die Menge des Salmiaks oder der Weinsäure nicht genügend.) Man fällt alsdann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate das Antimon nach §. 125. 1. — Da mit der arsensauren Ammon-Magnesia basisch weinsaure Magnesia niedergefallen sein könnte, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Niederschlag, nachdem er ein wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure löst und nochmals mit Ammon fällt. — Gute, bewährte Methode.

b. Arsensäure von arseniger Säure. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit viel Salmiak, fällt dann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate die arsenige Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (§. 127. 5.). — Da Ludwig*) beobachtete, dass bei zu grosser Concentration der Lösung mit der arsensauren Ammon-Magnesia arsenigsäure Magnesia niederfiel, so erfordert die Vorsicht, dass man den gewogenen Magnesianiederschlag in Salzsäure löst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff prüft. Ein sofort entstehender Niederschlag verräth den Gehalt an arseniger Säure.

c. Zinnoxid von Arsensäure. Lenssen**) trennte beide mit gutem Erfolge in der Art, dass er die durch Oxydation mit Salpe-

*) Archiv für Pharm. 97. 24.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 116.

tersäure erhaltenen Oxyde mit Ammon und gelbem Schwefelammonium digerirte und aus der klaren Lösung das Arsen nach §. 127. 2. als arsen-saure Ammon-Magnesia fällte. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich das Zinn als Zinnsulfid aus.

6. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der frisch gefällten Schwefelmetalle gegen gelöstes saures schwefligsaures Kali gründen.*

Arsen von Antimon und Zinn (nach Bunsen*). Digerirt man 198 frisch gefälltes Schwefelarsen mit schweflicher Säure und schwefligsaurem Kali, so wird der Niederschlag gelöst, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali ($2 \text{AsS}_3 + 8 (\text{KO}, 2 \text{SO}_2) = 2 (\text{KO}, \text{As}_2\text{O}_3) + 6 (\text{KO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{S}_3 + 7 \text{SO}_2$). Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide lassen sich daher einfach dadurch von Schwefelarsen trennen, dass man die Lösung der drei Schwefelmetalle in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von schweflicher Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis etwa $\frac{2}{3}$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon oder Schwefelzinn ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen und kann unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. — Zum Behufe der Bestimmung des Arsens oxydirt Bunsen das trockene Schwefelarsen sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure, erwärmt die ein wenig verdünnte Lösung gelinde mit etwas chlorsaurem Kali (um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren) und bestimmt endlich das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia. — Bei Trennung des Schwefelzinns von der Lösung des arsenigsauren Kalis ist zu beachten, dass man das Schwefelzinn mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen muss, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durchs Filter läuft. Sobald der Niederschlag vollständig mit Kochsalzlösung ausgewaschen ist, verdrängt man diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, welche einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Dieses letztere Waschwasser darf dem ersteren kochsalzhaltigen nicht zugefügt werden, da das essigsaure Ammon der vollständigen Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt.

Die Analysen, welche Bunsen als Belege angeführt hat, haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

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

7. *Methoden, welche auf der Abscheidung regulinischer Metalle, beziehungsweise auf dem ungleichen Verhalten derselben zu Säuren beruhen.*

a. **Zinn von Antimon.** Man erwärmt einen gewogenen Theil 199 der fein zertheilten Legirung (oder auch einer sonstigen Verbindung) mit Salzsäure, fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu erfolgter Lösung, und theilt alsdann die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, a. und b. In a. fällt man beide Metalle durch einen Zinkstab, spült sie ab und wägt sie; — b. erwärmt man, nachdem man ziemlich viel Salzsäure zugesetzt hat, mit einem Zinnstreifen längere Zeit. — Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit Salzsäure enthaltendem Wasser von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt es. Die Quantität des Zinns ergibt sich als Differenz (Gay-Lussac). Levol räth aus der Lösung beide Metalle mit Zink zu fällen, dann, nach dem Herausnehmen und Abspülen des Zinks aber ohne Entfernung des Zinkchlorids, mit Salzsäure zu behandeln und das zurückbleibende Antimon zu wägen. Aus dem Filtrate fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

b. **Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn,** nach 200 Gay-Lussac *). Man löst das laminierte oder durch Eingiessen in Wasser gekörnte Metall in einem Gemenge von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung erfolgt ohne Gasentwicklung, es bildet sich Zinnchlorür und Chlorammonium. Das Arsen bleibt als Pulver zurück. $\text{NO}_3 + 9 \text{HCl} + 8 \text{Sn} = 8 \text{SnCl} + \text{NH}_4, \text{Cl} + 5 \text{HO}$. Das Königswasser darf daher in nicht viel grösserem Verhältniss angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. NO_3 und 9 Aeq. HCl.

c. **Viel Zinn von wenig Antimon und Arsen.** Behandelt 201 man eine Legirung der drei Metalle in möglichst fein zertheiltem Zustande im Kohlensäurestrom mit starker Salzsäure, so löst sich alles Zinn zu Zinnchlorür. Ein Theil des Arsens und Antimons entweichen als Antimon- und Arsenwasserstoff, während ein anderer metallisch, beziehungsweise als feste Wasserstoffverbindung, zurückbleibt. Leitet man das Gas durch mehrere U-förmige Röhren, welche etwas chlorfreie rothe rauchende Salpetersäure enthalten, so wird Arsen und Antimon oxydirt. Man verdünnt nach beendigter Auflösung den Inhalt des Kolbens mit luftfreiem Wasser, mischt, lässt absitzen und bestimmt in einem aliquoten Theile des bekannten Flüssigkeitsvolumens das Zinn gewichts- oder maassanalytisch; den Rest der Flüssigkeit filtrirt man, trocknet das Filter sammt Inhalt

*) Annal. de Chim. et de Phys. 23. 228; — Liebig und Kopp, Jahresb. 1847 und 1848. S. 968.

nach vollkommenem Auswaschen in einem Porzellantiegel, dampft darüber den Inhalt der U-förmigen Röhren ab und trennt im Rückstande Antimon und Arsen nach (193).

d. Zinn von Gold. Von überschüssigem Zinn kann Gold auf die Weise getrennt werden, dass man die fein zertheilte Legirung mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Salzsäure hinzugefügt hat. Das Zinn löst sich als Chlorür. Man erhitzt, bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen. Es wird dadurch Zinnoxid gebildet, welches sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold fein zertheilt zurückbleibt. Bei Zusatz von viel Wasser schlägt sich das Zinnoxid, gemengt mit fein zertheiltem Golde, als purpurrothe Fällung nieder. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst sich endlich das Zinnoxid wieder, während das Gold rein zurückbleibt (H. Rose*).

e. Platin von Gold. Man behandelt die Lösung in Königswasser, welche durch Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure möglichst befreit ist, mit einer Lösung von Eisenchlorür und bestimmt das Gold nach §. 123. b. Aus dem Filtrate fällt man das Platin zweckmässig durch Schwefelwasserstoff nach §. 124. c.

8. *Methode, welche auf der Extraction des Goldes durch Quecksilber beruht.*

Bestimmung des Goldes in Platinerz. Man behandelt das Mineral einige Stunden hindurch mit kleinen Mengen siedenden reinen Quecksilbers, giesst ab, wiederholt die Operation, wäscht mit heissem Quecksilber aus und destillirt sämmtliches Quecksilber sehr vorsichtig. Das Gold bleibt zurück (Deville und Debray). Die Vorsicht erheischt, den Rückstand näher zu prüfen.

9. *Methoden, welche auf der Ausfällung einzelner Metalle als Schwefelmetalle durch unterschwefligsaures Natron beruhen.*

Arsen und Antimon von Zinn. Man erhitzt die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben oder gelb, sondern weiss wird, und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Arsen und Antimon werden vollständig gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt (Vohl**). Man bestimmt erstere, wenn sie einzeln vorhanden sind, nach §. 125. 1. und §. 127. 5. Sind beide zugleich vorhanden, so trennt man sie nach (193) oder (195). Im Fil-

*) Pogg. Annal. 112. 172.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 240.

trate bestimmt man das Zinn am besten nach §. 126. c. — Lenssen *) wandte diese Methode dem Anscheine nach mit gutem Erfolge an. Ich habe in Betreff derselben minder günstige Erfahrungen gemacht. Da das Zinn bei Abwesenheit freier Salzsäure durch unterschwefligsaures Natron auch gefällt wird, so kann die Trennung nur dann gelingen, wenn die anwesende Salzsäure die Fällung des Zinns noch verhinderte, ohne die des Antimons zu beeinträchtigen.

10. *Methode, welche auf der Ausfällung des Zinns als arsensaures Zinnoxid beruht.*

Zinn von Arsen. Um im käuflichen zinnsauren Natron, welches 206 häufig viel arsensaures Natron enthält, das Zinn wie das Arsen zu bestimmen, hat Ed. Häffely **) folgende Methode vorgeschlagen. Man versetzt die abgewogene Probe mit einer bekannten überschüssigen Menge von arsensaurem Natron, fügt Salpetersäure im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2 \text{SnO}_2, \text{AsO}_5 + 10 \text{aq.}$ hat, ab, wäscht ihn aus und glüht ihn, wodurch er unter Verlust seines Wassers in $2 \text{SnO}_2, \text{AsO}_5$ übergeht. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss der Arsensäure nach §. 127. 2. Aus dem gewogenen Niederschlage ergibt sich der Gehalt an Zinnoxid; aus dem Niederschlage einerseits und der im Filtrate gefundenen Arsenmenge andererseits findet man, nachdem man die zugesetzte Quantität abgezogen hat, die Menge der Arsensäure.

11. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung einzelner Oxyde beruhen.*

a. *Arsenige Säure von Arsensäure.*

Man bestimmt in einer Portion der Substanz, nachdem man alles 207 Arsen in Arsensäure übergeführt hat, die Gesammtmenge nach §. 127. 2., in einer zweiten die arsenige Säure, §. 127. 6. a. Die Arsensäure ergibt sich aus der Differenz.

b. *Antimonoxyd von Antimonsäure.*

Man bestimmt in einer Portion der Substanz die Gesammtmenge des 208 Antimons nach §. 125. 1., in einer zweiten die des Oxyds nach §. 125. 3. und findet die Antimonsäure aus der Differenz.

c. *Zinnoxidul neben Zinnoxid.* Man bestimmt in einer 209 Portion, nachdem man durch Digestion mit Chlorwasser oder auf an-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 118.

**) Phil. Mag. X, 220; Journ. f. prakt. Chem. 67. 209.

dere Weise das Oxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid verwandelt hat, die Gesammtmenge des Zinns nach §. 126. 1. b., in einer zweiten Portion, welche erforderlichenfalls im Kohlensäurestrom in Salzsäure zu lösen ist, das Oxydul oder Chlorür nach §. 126. 2.

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien im freien Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 436 darüber Gesagte. Sehr häufig nimmt man, wenn mehrere Säuren in einer und derselben Substanz zu bestimmen sind, die Analyse in der Art vor, dass man in einer Portion die eine, in einer anderen die andere Säure ermittelt. In dem folgenden Abschnitte sind — um Weitschweifigkeit zu vermeiden — nicht alle erdenklichen Fälle, sondern nur die wesentlichsten und häufiger vorkommenden besprochen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 166.

1. Arsenige Säure von Arsensäure von allen übrigen 210 Säuren. Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen (§. 127. 5. a. oder b.) und bestimmt im Filtrate die übrigen Säuren. Man hat dabei zu beachten, dass das Arsensulfür gemengt mit Schwefel erhalten wird, sofern Chromsäure, Eisenoxyd oder andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanzen zugegen sind. Von den Säuren, welche mit Magnesia lösliche Salze bilden, lässt sich die Arsensäure auch dadurch scheiden, dass man sie nach §. 127. 2. als arsensaure Ammonmagnesia ausfällt.

2. Schwefelsäure von den übrigen Säuren.

a. Von den Säuren des Arsens, von Phosphor-, Bor-, Fluorwasserstoff-, Oxal-, Kiesel- und Kohlensäure*).

Man versetzt die mit Salzsäure stark sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 132. zu bestimmenden 211

*) In Betreff der Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure vergl. Wohlwill (Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 183.).

schwefelsauren Baryt von der die sämtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab. — Sind Säuren zugegen, mit welchen Baryt in Wasser unlösliche, in Säuren aber lösliche Verbindungen bildet, so reisst der schwefelsaure Baryt leicht Barytsalze dieser Säuren mit nieder und zwar um so mehr, je länger man hat absitzen lassen; es gilt dies namentlich für oxalsauren und weinsauren Baryt und die Barytsalze anderer organischen Säuren (H. Rose). Ich rathe in solchem Falle den Barytniederschlag, nach dem Auswaschen, bei verstopftem Trichter mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron zu digeriren, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser auszuwaschen. — Jedenfalls ist aber auch der gewogene schwefelsaure Baryt nach der §. 132. 1. angegebenen Methode auf seine Reinheit zu prüfen.

b. *Von Fluorwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen.*

Soll ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium zerlegt werden, so kann dies nicht durch blosse Behandlung mit Salzsäure geschehen; der unlösliche Rückstand enthält ausser schwefelsaurem Baryt Gyps und Fluorbaryum. Nur auf folgende Art lässt sich der Zweck erreichen. Man schmelzt mit 6 Thln. kohlensaurem Natron-Kali und 2 Thln. Kieselsäure. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, die Lösung mit kohlensaurem Ammon, wäscht die ausgeschiedene Kieselsäure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. 212

Soll auch das Fluor bestimmt werden, so säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Baryt, sättigt dann mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluorbaryum durch Weingeist. Nachdem es zuerst mit Weingeist von 40 Proc., zuletzt mit starkem Alkohol lange ausgewaschen worden, wird es getrocknet, gegläht und gewogen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält den Baryt und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, scheidet zuerst die Kieselsäure ab und bestimmt alsdann die Basen nach §. 154 (H. Rose).

c. *Bei Gegenwart von viel Chromsäure*

reducirt man diese am besten, indem man die trockene Verbindung mit concentrirter Salzsäure kocht (geschieht dies nach Seite 317. β ., so erfährt man hierdurch zugleich die Menge der Chromsäure) und aus der stark verdünnten Lösung zuerst die Schwefelsäure durch in geringem Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbaryum, dann den Barytüberschuss durch etwas Schwefelsäure und endlich das Chromoxyd durch Ammon fällt. 213

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsäure.*

Man fällt zuerst die Kieselfluorwasserstoffsäure nach §. 133. dann im Filtrate die Schwefelsäure mit Baryt. 214

3. Phosphorsäure von den anderen Säuren.

a. Von den Säuren des Arsens siehe 1., von Schwefelsäure 2. a. 215

b. Von Chromsäure.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Chromsäure nach §. 130. a. β ., b., c. oder d.

c. Von Borsäure.

Man fällt die Phosphorsäure mit einer Auflösung von Chlormagnesium-Chlorammonium und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Borsäure nach §. 136. I. c. 216

d. Von Oxalsäure.

α . Sollen beide Säuren in einer Portion bestimmt werden, so versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Natrium-Goldchlorid, erwärmt und bestimmt aus der Menge des reducirten Goldes die Oxalsäure (§. 137. c. α). Im Filtrate scheidet man zunächst das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff ab und fällt dann die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia. — Löst sich die Verbindung nicht in Wasser, so wendet man Salzsäure an und verfährt nach §. 137. c. β . 217

β . Ist soviel Substanz vorhanden, dass man getrennte Portionen verwenden kann, so bestimmt man in einer die Oxalsäure nach §. 137. b. oder d., in einer zweiten die Phosphorsäure. Ist die Substanz in Wasser löslich, so kann letztere — wenn die Menge der Oxalsäure gering ist — geradezu mit schwefelsaurer Magnesia bei Anwesenheit von Salmiak und Ammon gefällt werden; anderenfalls glüht man die Substanz mit kohlen-saurem Natron-Kali, zerstört so die Oxalsäure und bestimmt die Phosphorsäure im Rückstande. 218

e. Phosphorsaure Salze von Fluormetallen.

α . Die Substanz ist in Wasser löslich.

aa. Enthält sie relativ viel Fluor, so dass eine Bestimmung derselben aus der Differenz zulässig erscheint, so fällt man die Lösung bei Luftabschluss durch Chlorcalcium unter Zusatz von Kalkwasser bis zu alkalischer Reaction, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Er besteht aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. Man erwärmt einen aliquoten Theil mit Schwefelsäure in einem Platinfgefäße, bis alles Fluor als Fluorwasserstoff entwichen ist (die Erhitzung werde nicht so gesteigert, dass Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigt), und bestimmt dann Kalk und Phosphorsäure nach 219

§. 135 b. Zieht man Phosphorsäure und Kalk von dem Gesamtgewichte des Niederschlages ab, so findet man das Fluor, indem man ansetzt: Aeq. des Fluors — Aeq. des Sauerstoffs : Aeq. des Fluors = die gefundene Differenz : dem gesuchten Fluor. — In einem andern aliquoten Theile kann man das Fluor direct bestimmen, indem man ihn mit saurem pyrophosphorsaurem Natron zusammenschmelzt und aus dem Gewichtsverluste, verglichen mit dem, den das angewandte saure pyrophosphorsaure Natron an und für sich beim Glühen erleiden würde, das Fluor berechnet: $2(\text{PO}_5, \text{NaO}, \text{HO}) + \text{CaFl} = \text{PO}_5, \text{NaO} + \text{PO}_5, \text{CaO}, \text{NaO} + \text{HFl} + \text{HO}$.

bb. Enthält die Substanz relativ wenig Fluor, so versetzt man die Auflösung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch phosphorsaurem Quecksilberoxydul, während alles Fluorquecksilber gelöst bleibt. Man bestimmt im Niederschlage die Phosphorsäure nach §. 134. b. γ ., (Seite 334), das Filtrat neutralisirt man mit kohlsaurem Natron, leitet — ohne zuvor abzufiltriren — Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und bestimmt das Fluor nach §. 138. I. (H. Rose).

β . Die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber durch Säuren zersetzbar (z. B. Apatit, Knochenerde).

Man löst in Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure wie in (219), bis alles Fluor entwichen, und bestimmt im Rückstande einerseits die Phosphorsäure, andererseits die Oxyde. Kennt man nun das Verhältniss zwischen der Phosphorsäure und den Basen in der untersuchten Verbindung, so lässt sich aus dem Ueberschuss der Basen das entwichene Fluor berechnen, denn ihr Sauerstoff ist demselben äquivalent. — Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass andere Säuren nicht zugegen oder in besonderen Portionen bestimmt sind.

γ . Die Substanz ist in Wasser unlöslich und durch Säuren nicht zersetzbar.

Man schmelzt mit kohlsaurem Natron und Kieselsäure wie in (212), behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die Lösung mit kohlsaurem Ammon und bringt so die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden in Lösung (H. Rose), so dass man jetzt nach (219) oder (220) verfahren kann.

4. Fluormetalle von borsauren Salzen.

Man vermischt die Lösung, in der borsaures Alkali neben Fluoralkalimetall vorausgesetzt wird, mit etwas kohlsaurem Natron und versetzt mit essigsaurem Kalk im Ueberschuss. Es entsteht ein Niederschlag, welcher alles Fluor als Fluorcalcium, ferner kohlsauren und etwas borsauren Kalk enthält, der grösste Theil des letzteren ist durch den Ueberschuss

des Kalksalzes wieder in Auflösung übergegangen. Man behandelt den Niederschlag zur Bestimmung des darin enthaltenen Fluorcalciums jetzt genau nach §. 138. I. Die kleine Menge der im Niederschlage enthaltenen Borsäure wird hierbei theils verflüchtigt, theils löst sie sich beim Ausziehen der mit Essigsäure eingedampften Masse mit Wasser. — Es ist daher erforderlich, die Menge der Borsäure in einer besonderen Probe nach §. 136. 2. zu bestimmen (A. Stromeyer*).

5. Fluormetalle von Kieselsäure und Silicaten.

Sehr viele natürliche Silicate enthalten Fluormetalle; man hat daher bei Mineraluntersuchungen wohl darauf zu achten, dass man letztere nicht übersieht.

Sind die Fluormetall enthaltenden Silicate durch Säuren zersetzbar (was nur selten der Fall ist) und scheidet man die Kieselsäure nach üblicher Art durch Abdampfen ab, so kann sich alles Fluor verflüchtigen.

a. Methode von Berzelius. Man schmelzt die fein geschlämte Substanz mit 4 Thln. kohlen saurem Natron ziemlich lange bei starker Rothglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt und wäscht erst mit siedendem Wasser, dann mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammon aus. Man hat in Lösung alles Fluor als Fluornatrium, ferner kohlen saures, kieselsaures und Thonerdenatron. Man versetzt dieselbe mit kohlen saurem Ammon und erhitzt sie damit unter Ersatz des verdunstenden kohlen sauren Ammons. Den hierdurch entstehenden Niederschlag von Kieselsäure- und Thonerdehydrat filtrirt man ab und wäscht ihn mit kohlen saurem Ammon aus. Das Filtrat erhitzt man, bis alles kohlen saure Ammon entwichen, und bestimmt das Fluor nach §. 138. — Die beiden Niederschläge zerlegt man, zur Abscheidung der Kieselsäure, mit Salzsäure nach §. 140. II. a. **).

b. Methode von Wöhler. (Dieselbe ist nur anwendbar, wenn die Substanz durch Schwefelsäure leicht zerlegt wird, und wenn die Menge des Fluors gross ist.) Man bringt die Verbindung im höchst fein gepulverten Zustande in einen kleinen Kolben, übergiesst sie mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschliesst den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine kleine Chlorcalciumröhre eingepasst ist, wägt den ganzen Apparat möglichst schnell, erwärmt ihn dann, bis keine Dämpfe von Fluorkiesel (SiFl_2) mehr entweichen, entfernt die letzten Antheile des noch im Kölbchen befindlichen Gases mit Hilfe der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust des Apparates gibt die Menge des entwichenen

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 100. 91.

**) Durch die Behandlung mit kohlen saurem Ammon lässt sich alle Kieselsäure aus dem Filtrate entfernen, so dass ein Zusatz von kohlen saurem Zinkoxydammon, wie ihn Berzelius und später Regnault vorschlugen, als überflüssig erscheint (H. Rose).

Fluorkiesels genau an. Man berechnet daraus einmal die Menge des Fluors und dann die Menge des entwichenen Siliciums, damit man dessen Menge, auf Kieselsäure berechnet, der im Rückstande gefundenen zuzählen kann.

6. Fluormetalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben einander. — Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten vorkommen, werden nach (224) zerlegt. Hierbei ist auf eine vollständige Zerlegung der Phosphate nicht immer zu rechnen, indem z. B. phosphorsaurer Kalk durch schmelzende Soda nur partiell zersetzt wird. — Die Auflösung, welche man nach Abscheidung der Kieselsäure und nach Verflüchtigung des kohlensauren Ammons bekommt, enthält — bei Gegenwart von Phosphaten — neben Fluornatrium und kohlensaurem Natron auch phosphorsaures Natron. 226

Man neutralisirt fast mit Salzsäure, fällt mit Chlorcalcium, filtrirt, trocknet und glüht den aus Fluorcalcium, phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag, behandelt ihn mit überschüssiger Essigsäure, verdampft damit im Wasserbade ganz zur Trockne, bis alle Essigsäure entfernt ist, zieht mit Wasser den aus dem kohlensauren Kalk entstandenen essigsauren Kalk aus und wägt den aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden und nach (219) weiter zu zerlegenden Rückstand. — In dem ursprünglich gebliebenen Rückstande, so wie in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlage bestimmt man die Kieselsäure, den Rest der Phosphorsäure und die Basen. 227

7. Kieselsäure von allen anderen Säuren.

a. *In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen.*

Man versetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortgesetzte Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft damit im Wasserbade (nicht bei höherer Temperatur) zur Trockne (§. 140. II. a.), übergiesst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrate. — Bei Gegenwart von Borsäure oder Fluor lässt sich diese Methode nicht anwenden, man wählt daher das in b. angegebene Verfahren. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen bestimmt man die Kohlensäure in einer besonderen Portion. 228

b. *In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.*

Man schliesst die Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Notronkali auf (§. 140. II. b. α.) und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach a. zu verfahren, oder man fällt aus der beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit doppelt-kohlensaurem Am- 229

mon, filtrirt, bestimmt die anderen Säuren im Filtrate, die Kieselsäure in dem mit dem Rückstande vereinigten Niederschlag, indem man ihn mit Salzsäure behandelt und nach §. 140. II. a. verfährt. — Welche von diesen Methoden die passendere ist, hängt von der Natur der Basen und dem Verhältniss, in dem die Kieselsäure zu denselben steht, ab. Bei Anwesenheit von Borsäure oder Fluor kann nur die letzte Methode gewählt werden.

8. Kohlensäure von allen anderen Säuren.

Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren 230 ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust oder durch Bindung des ausgetriebenen Gases geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man entweder in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren, oder man nimmt beide Bestimmungen in einer Portion vor. Man wendet alsdann zweckmässig das S. 367. e. beschriebene Verfahren an und bestimmt die anderen Säuren in der im Zersetzungskolben zurückbleibenden Lösung. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so ist darauf zu achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flussäure mit der Kohlensäure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinstein- oder Citronensäure, anwenden muss. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Der aus dem kohlensauren Kalk entstandene und ihm entsprechende essigsäure Kalk löst sich, das Fluorcalcium bleibt zurück.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 167.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung, welche man nach §. 149. d. oder e. ausführen kann. Im ersten Falle ist das Seite 364 Gesagte wohl zu berücksichtigen. 231

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe zuweilen unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so weicht man von dem genannten Verfahren öfters in der Weise ab, dass man erst die betreffende Säure der ersten Gruppe und dann die der zweiten abscheidet. Fehlt es nicht an Substanz, so ist es in der Regel am bequemsten, die verschiedenen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff etc., in besonderen Portionen zu bestimmen. 232

Von den unendlich vielen Combinationen, welche hier vorkommen können, sollen im Folgenden nur die wesentlicheren besprochen werden.

1. Schwefelsäure lässt sich von Chlor, Jod, Brom und Cyan leicht in der Art trennen, dass man sie mit Barytsalz ausfällt; sollen die Säuren der zweiten Gruppe in derselben Portion bestimmt werden, so wendet man salpetersauren oder essigsauren Baryt an. — Die Bestimmung der Schwefelsäure neben Schwefelwasserstoff kann nicht auf diese Weise geschehen, da ein Theil des Schwefels im Schwefelwasserstoff von dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der so entstehende Fehler kann nach meinen Erfahrungen sehr gross sein*). Um ihn zu 233

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 9.

vermeiden, fällt man zuerst den Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Chlorkupfer und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrate, — oder man oxydirt den Schwefelwasserstoff durch Chlor vollständig zu Schwefelsäure und macht alsdann bei der Berechnung der letzteren einen seiner Menge entsprechenden Abzug.

2. Phosphorsäure lässt sich mit salpetersaurer Magnesia und 234 Ammon, nach Zusatz von salpetersaurem Ammon, — Oxalsäure durch salpetersauren Kalk fällen; im Filtrate bestimmt man alsdann Chlor, Brom, Jod etc.

3. Chlor in Silicaten. — Bei der Bestimmung des Chlors in Sili- 235 caten ist Manches zu berücksichtigen. a) Lösen sich dieselben in verdünnter Salpetersäure auf, so fällt man die stark verdünnte Lösung direct mit salpetersaurem Silberoxyd (ohne Erwärmen), entfernt aus dem Filtrate den Silberüberschuss durch verdünnte Salzsäure (ohne Erwärmen) und scheidet dann die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. b) Gelatiniren die Silicate bei Zersetzung mit Salpetersäure, so verdünnt man, lässt absitzen, filtrirt, wäscht die abgeschiedene Kieselsäure aus und verfäht mit dem Filtrat nach a. c) Werden die Silicate durch Salpetersäure nicht zersetzt, so mengt man sie mit kohlsaurem Natron-Kali, befeuchtet die Masse mit Wasser, trocknet sie im Tiegel ein, schmelzt, kocht mit Wasser aus, entfernt die gelöste Kieselsäure mit kohlsaurem Ammon und fällt alsdann, nach Zusatz von Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd (H. Rose).

4. Chlorverbindungen neben Fluorverbindungen. — Sind 236 dieselben in Wasser löslich, so kann man zwar nach (231) verfahren, bequemer ist es aber, das Fluor mit salpetersaurem Kalk und im Filtrate das Chlor mit Silberlösung zu fällen. — Unlösliche Verbindungen schmelzt man mit kohlsaurem Natron und Kieselsäure.

5. Chlor neben Fluor in Silicaten. — Man verfäht nach (224). 237 Das alkalische Filtrat sättigt man fast mit Salpetersäure, fällt dann mit salpetersaurem Kalk, trennt Fluorcalcium und kohlsauren Kalk nach (230) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

6. Schwefelmetalle in Silicaten. — Lässt sich die Verbindung 238 durch Säuren zersetzen, so behandelt man sie im höchst fein gepulverten Zustande mit von Schwefelsäure ganz freier rauchender Salpetersäure (§. 148. II. 2. a. S. 416) oder mit Salpetersäure von geringerer Concentration in zugeschmolzenen Glasröhren bei 120 bis 150°*). Wenn aller Schwefel oxydirt ist, verdünnt man, filtrirt zuerst die Kieselsäure ab, entfernt einen etwa gelösten Antheil mit kohlsaurem Ammon und bestimmt im Filtrat die erzeugte Schwefelsäure. — Lässt sich dagegen die Verbindung durch Säuren

*) Carius, vergl. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

nicht zersetzen, so schmelzt man mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate die gelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammon (224) und bestimmt die aus dem Schwefel erzeugte Schwefelsäure in der abermals abfiltrirten Flüssigkeit.

Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschweflige Salze enthalten.

§. 168.

Die nachstehende Methode ist zuerst von G. Werther*) angewendet worden und zwar bei der Untersuchung von Schiesspulverrückständen. 239

Man übergiesst die zu untersuchende Verbindung mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd**) suspendirt ist, und schüttelt in einem verkorkten Gefässe häufig. Das alkalische Schwefelmetall zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) behandelt. Es löst sich das kohlensaure Cadmiumoxyd, während das Schwefelcadmium zurückbleibt. Man oxydirt es mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (Seite 417) und fällt die aus dem Schwefelmetall erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die von dem Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend ($\text{KO, S}_2\text{O}_2 + \text{AgO, NO}_3 = \text{KO, SO}_3 + \text{AgS} + \text{NO}_3$), wird durch Ammon von ersterem Salze befreit, und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber — nach Ansäuern mit Salpetersäure — durch Chlornatrium gefällt. Je 1 Aeq. so erhaltenen Chlorsilbers entspricht 1 Aeq. kohlensaurem Salz***). Das Schwefelsilber löst man in verdünnter kochender Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet hieraus die Menge des unterschwefligsauren Salzes, wobei zu beachten, dass 1 Aeq. AgCl 2 Aeq. Schwefel in unterschwefliger Säure, also 1 Aeq. unterschwefligsaurem Salze ($\text{KO, S}_2\text{O}_2$) entspricht.

*) Journ. f. prakt. Chem. 55. 22.

**) Um das kohlensaure Cadmiumoxyd frei von Alkali zu erhalten, muss es durch kohlensaures Ammon gefällt werden.

***) Von dem so erhaltenen ist eine dem gefundenen Schwefelmetalle äquivalente Menge abzuziehen ($\text{KS} + \text{CdO, CO}_2 = \text{CdS} + \text{KO, CO}_2$).

Aus der vom Schwefelsilber und kohlen-saurem Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für einen Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlor-silbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder §. 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

Vergl. auch Analyse der rohen Soda im speciellen Theile.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlor von Brom.

Eine genaue Methode Chlor und Brom in der Art von einander zu trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, schmelzt und wägt ihn. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelhöhre, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelhöhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelhöhre einen langsamen Strom trockenens, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelhöhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten im Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,2203, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200).

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist, dagegen höchst unzuverlässige, wenn Spuren von Brom neben Massen von Chlormetallen bestimmt werden sollen, z. B. in Salzsoolen. — Um nun das Verfahren für solche Fälle brauchbar zu machen, muss man danach trachten, eine Silberverbindung zu erhalten, welche alles Brom, aber nur einen kleinen Theil des Chlors enthält. Dieser Zweck lässt sich auf mehrfache Weise erreichen, wobei es selbstverständlich ist, dass man die Menge des Chlors in der Art findet, dass man eine besondere Portion mit Silberlösung ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlage das gefundene Bromsilber abzieht.

α. Man verdampft die mit kohlen-saurem Natron bis zum Vorwalten versetzte und von einem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirte Lösung bis fast zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit heissem absoluten Alkohol, und verdampft die alles Bromalkalimetall und nur einen kleinen Theil des Chloralkalimetalles enthaltende alkoholische Lösung unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, säuert die wässrige Lösung des Rückstandes mit Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung.

β. Nach Fehling^{*)}). Man versetzt unter gutem Umschütteln die Lösung kalt mit einer zur völligen Ausfällung ganz unzureichenden Menge Silberlösung, und lässt unter wiederholtem Umschütteln den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Man erhält so einen Niederschlag, der alles Brom enthält, vorausgesetzt, dass eine dem vorhandenen Brom einigermaassen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde. 241

Fehling gibt folgende Normen:

Bei 0,001 Bromgehalt der Flüssigkeit fällt man mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung, — bei 0,0001 Brom mit $\frac{1}{10}$, bei 0,00002 mit $\frac{1}{30}$, — bei 0,00001 mit $\frac{1}{60}$.

Der Niederschlag von Chlor-Bromsilber ist sehr gut auszuwaschen, ehe man ihn trocknet, glüht und wägt. Die Behandlung mit Chlor geschieht wie oben angegeben.

γ. Marchand^{**}) hat die Fehling'sche Methode etwas modificirt. 242 Er reducirt das durch fractionirte Fällung erhaltene Chlor-Bromsilber mit Zink, zersetzt die Auflösung des Chlor- und Bromzinks durch kohlen-saures Natron, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (wobei sich alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium löst), verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt nun wiederum mit Silberlösung und unterwirft einen Theil des so erhaltenen Niederschlages, nachdem derselbe gewogen worden ist, der Behandlung mit Chlor.

δ. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche Chlormetalle und etwas Brommetall enthält, mit Salzsäure und Braunstein in einem Destillir-

*) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

***) Journ. f. prakt. Chem. 47. 363.

kolben vorsichtig, so geht erst alles Brom und dann erst Chlor über. Mohr^{*)} gründet auf diese Thatsache folgende Methode zur Concentration des Broms. Man destillirt wie angegeben und leitet die Dämpfe durch eine doppelt gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes, wässeriges Ammon enthält. In der Flasche bilden sich dicke Nebel, welche allmählich die ganze Flasche erfüllen. Aus der ersten Flasche leitet man die überschüssigen Dämpfe in eine zweite mit engem Halse, welche ammoniakhaltiges Wasser enthält. Beide Flaschen sind so gross zu nehmen, dass keine Dämpfe entweichen können. Sobald alles Brom entwickelt ist, was man an der Farbe des Luftraums in der Kochflasche und den Röhren deutlich sieht, lüftet man den Stopfen der Kochflasche, damit keine Bromammoniumnebel zurücktreten. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flaschen zusammen. Die Flüssigkeit enthält alles Brom neben relativ wenig Chlor.

b. Anstatt das Chlor-Bromsilber nach a. im Chlorstrom zu behandeln, kann man es auch im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Nachdem dessen Gewicht aufs Genaueste bestimmt ist, berechnet man die ihm äquivalente Menge Chlorsilber, zieht von dieser das der Reduction ausgesetzte Chlor-Bromsilber ab und erfährt so wiederum die in a. als Ausgangspunkt der Berechnung benutzte Differenz (Wackenroder). Man ersieht, dass man eine und dieselbe Menge Chlor-Bromsilber erst nach a. und dann zur Controle nach b. behandeln kann. Die im ersten Versuch erhaltene und die aus dem zweiten berechnete Differenz zwischen dem Chlor-Bromsilber und dem ihm äquivalenten Quantum Chlorsilber müssen gleich sein. 243

c. Fr. Mohr^{**)} empfiehlt, das Brom nebst einem Theile des Chlors mit einer bekannten Menge Silber auszufällen und dann den Niederschlag von Chlor-Bromsilber zu wägen. Man ersieht, dass man dann wieder dieselben Grundlagen der Berechnung hat, wie in b. Die zum Fällen bestimmte bekannte Silbermenge wägt man entweder direct ab und löst sie in Salpetersäure, oder man setzt sie in Form einer titrirten Silberlösung zu. — Dies Verfahren ist bequemer als das in a. angegebene, für eben so genau halte ich es dagegen, namentlich bei kleinen Brommengen, nicht. Es setzt voraus, dass man aus einer gewogenen Silbermenge die absolut richtige Menge Chlorsilber erhält, und diese Voraussetzung kann sich in der Praxis nicht bestätigen. Fehler von Milligrammen werden nicht zu vermeiden sein, man wird also aus der Differenz Brom berechnen, auch wenn gar kein solches zugegen ist. So leicht und in gleichem Maasse irrt man sich bei der in a. angeführten Methode nicht. Man kann sich vielmehr ohne Mühe überzeugen, dass, wenn man reines Chlorsilber in einem leichten Kugelrohre vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, solches sein Gewicht nicht verändert, und ein Fehler 244

^{*)} Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 80.

^{**)} Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 76.

von $\frac{1}{2}$ Milligrm. kann hierbei schon mit mehr Recht getadelt werden, als ein Fehler von 2 Milligrm. bei Ueberführung von 2 oder 3 Grm. Silber in Chlorsilber, namentlich wenn auch noch ein Filter ins Spiel kommt, wie dies bei partieller Fällung, bei welcher sich bekanntlich der Niederschlag weniger gut absetzt, nicht wohl zu vermeiden ist.

d. Als eine Modification dieser Methode erscheint die von Pisani*) 245 vorgeschlagene, wonach man eine bekannte Menge Silberlösung in kleinem Ueberschuss zufügt, abfiltrirt und im Filtrate das Silber mit Jodstärke bestimmt (S. 256). Der Niederschlag wird wie in c. gewogen. Diese Methode schliesst die partielle Fällung aus.

e. Man bestimmt in einer Portion Chlor + Brom (durch Fällung 246 mit Silberlösung) gewichts- oder maassanalytisch, in einer zweiten den Gehalt an Brom volumetrisch (§. 143. I. b. oder c.) oder auch colorimetrisch (§. 143. I. d.) und berechnet das Chlor aus der Differenz. Diese Methode empfiehlt sich zu rascher Untersuchung von Mutterlaugen.

2. Chlor von Jod.

a. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladiumoxydul und bestimmt das Palladiumjodür nach §. 145. I. b. Aus dem Filtrate entfernt man den Ueberschuss des Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, zerstört den Schwefelwasserstoffüberschuss durch schwefelsaure Eisenoxydlösung und fällt endlich das Chlor mit Silberlösung. — Einfacher ist es in der Regel, in einer Portion das Jod genau nach §. 145. I. b. mit Palladiumchlorür, in einer zweiten Chlor und Jod mit Silberlösung zu fällen und das Chlor aus der Differenz zu berechnen. Hat man salpetersaure Palladiumlösung nicht vorräthig, und müssen Chlor und Jod in einer Portion bestimmt werden, so kann man auch eine gemessene Menge Palladiumchlorürlösung zusetzen, in einer zweiten gleichgrossen den Chlorgehalt derselben bestimmen und diesen später in Abzug bringen. — Die Resultate dieser Trennung sind genau. In Flüssigkeiten, welche sehr viel alkalische Chlormetalle und wenig Jodalkalimetalle enthalten (wie solche besonders oft vorkommen), concentrirt man das Jodmetall, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von kohlen-saurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

b. Man verfährt genau wie bei der indirecten Bestimmung des Broms 248 neben Chlor (240). Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlags beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,567, gibt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Auch die in (243), (244) und (245) angegebenen Methoden lassen sich anwenden. Diese Methoden liefern bei Bestimmung des Jods neben Chlor noch genauere Resultate als bei Brom

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

und Chlor, weil die Differenz der Aequivalente bei Jod und Chlor weit grösser ist als bei Brom und Chlor.

c. Man fügt zu der Lösung, welche Chlormetall und Jodmetall enthält, $\frac{1}{2}$ CC. titrirter Jodstärke-
Lösung (S. 256) und lässt titrirte Zehntel-Silberlösung (S. 380) unter Umrühren eintropfen, bis die Jodstärke entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht (wenn man die besonders zu bestimmende kleine Menge abzieht, die zur Entfärbung des $\frac{1}{2}$ CC. Jodstärke-
Lösung an und für sich erforderlich ist) genau dem Gehalte an Jod, denn die Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors. — Um nun auch das Chlor zu bestimmen, setzt man aufs Neue Silberlösung zu bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate den vorhandenen Silberüberschuss mit Jodstärke (S. 256). Zieht man die dem $\frac{1}{2}$ CC. Jodstärke und dem vorhandenen Jod entsprechende, sowie die noch überschüssige Menge der Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten ab, so ergibt sich die dem Chlor entsprechende. Die Bestimmung zeichnet sich durch rasche Ausführung und genaue Resultate aus (Pisani*). Vergleiche auch Analytische Belege Nro. 102.

Die folgenden Methoden eignen sich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Jodmetall neben grossen Mengen von Chlormetall zu bestimmen.

d. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch von rother rauchender Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt tüchtig, trennt den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Decantiren von der das Chlor (und Brom) enthaltenden Flüssigkeit und schüttelt die abgegossene nochmals mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem der Jod enthaltende Schwefelkohlenstoff durch Decantiren und Abgiessen des Wassers durch ein Filter gewaschen worden ist, kann man das darin enthaltene Jod in zweierlei Art bestimmen:

α . Man fügt zu dem in einem Stöpselglase befindlichen, mit Wasser überschichteten violett gefärbten Schwefelkohlenstoff eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, indem man, zuletzt nach Zusatz von je zwei Tropfen, umschüttelt. Die violette Färbung verschwindet mehr und mehr, zuletzt ganz. Der Endpunkt ist leicht mit voller Sicherheit zu treffen. Bestimmt man andererseits den Wirkungswerth der Lösung des unterschwefligsauren Natrons, indem man einige Cubikcentimeter einer Jodlösung von bekanntem Gehalt mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und dann das unterschwefligsaure Natron bis zur Entfärbung zusetzt, so hat man alle Anhaltspunkte zur Berechnung. Resultate gut.

β . Man fügt zu dem in einem Stöpselglase enthaltenen, mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff tropfenweise und unter Umschütteln verdünntes (nicht titrirtes) Chlorwasser, bis eben die Färbung verschwunden und somit alles Jod in JCl_5 verwandelt ist. Man trennt die Lösung von

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

dem Schwefelkohlenstoff, fügt Jodkaliumlösung in genügendem Ueberschuss zu und bestimmt das frei werdende Jod nach §. 146. 3. — 6 Thle. des so gefundenen entsprechen 1 Thl. ursprünglich vorhandenen Jods. — Will man das Abgiessen vom Schwefelkohlenstoff und das Auswaschen desselben vermeiden, so bringe man die mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzte Flüssigkeit in einen nicht zu weiten Messcylinder, notire das Volumen der Lösung des Fünffach-Chlorjods (nach Abzug des Schwefelkohlenstoffs) und operire alsdann mit einem mit der Pipette herausgenommenen Theile nach Angabe. Resultate gut.

Anstatt des Schwefelkohlenstoffs wendet Moride *) Benzöl, Roger **) Chloroform an, und anstatt der Untersalpetersäure benutzt der Letztere zum Freimachen des Jods die hierzu von v. Liebig früher vorgeschlagene Jodsäure, welche in verdünnter Lösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit gesetzt wird. Dass alsdann nur $\frac{5}{6}$ des gefundenen Jods dem vorhanden gewesenen Jodalkalimetall angehören, ergibt sich aus der Gleichung $5HJ + JO_5 = 5HO + J_6$.

Das Chlor bestimmt man bei diesem Verfahren entweder in der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, oder aber mit grösserer Genauigkeit, indem man in einer besonderen Portion Chlor + Jod mit Silber bestimmt und das dem gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Chlor-Jodsilber abzieht.

e. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt Chlor + 251
Jod, in einer zweiten ermittelt man die Menge des Jods volumetrisch (§. 145. I. d. oder e.) und berechnet das Chlor aus der Differenz.

f. Zu technischen Zwecken eignet sich auch folgende Methode, welche 252
von Wallace und Lamont ***) zur Bestimmung des Jodgehaltes im Kelp empfohlen worden ist. Die Kelpplauge wird mit Salpetersäure fast neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen. Man behandelt mit Wasser, filtrirt, setzt salpetersaures Silberoxyd zu, bis der Niederschlag vollkommen weiss erscheint, wäscht denselben aus, digerirt ihn mit starkem wässerigen Ammoniak und wägt das ungelöst bleibende Jodsilber. Dem Gewichte desselben wird schliesslich die Menge zugerechnet, welche in die Ammoniaklösung übergeht; sie beträgt $\frac{1}{2493}$ des angewandten wässerigen Ammoniaks von 0,89 specif. Gewicht.

Vergleiche endlich auch (255).

3. Chlor, Brom und Jod von einander.

a. Man bestimmt in einer Portion durch Fällen mit Silberlösung 253
alle drei zusammen, eine zweite fällt man zum Behufe der Jodbestimmung mit Chlorpalladium in möglichst geringem Ueberschuss. Die davon ab-

*) Compt. rend. 35. 789; Journ. für prakt. Chem. 58. 317.

**) Journ. de pharm. 37. 410.

***) Chem. Gaz. 1859. 137.

filtrirte Flüssigkeit befreit man erst durch Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff, fällt Chlor + Brom gemeinschaftlich, ganz oder fractionirt, durch Silberlösung und bestimmt das Brom nach §. 169. 1.

Bei grossen Chlor- und kleinen Brommengen kann man das Jod auch durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen (denn in dem Falle kann man sicher sein, dass kein Palladiumbromür mit niederfällt) und mit dem Filtrate verfahren wie in a.

Diese Methoden liefern genaue Resultate, lassen sich aber nur anwenden, wenn die Menge des anwesenden Jodmetalls schon etwas bedeutender ist.

b. Man entfernt das Jod aus der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff 254 oder Chloroform wie in (250), wendet aber, um sicher zu sein, dass kein Brom in Freiheit gesetzt wird, nach der Angabe von Grange *), salpetersäurefreie Untersalpetersäure **) an. In der vom Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit bestimmt man Chlor und Brom nach §. 169. 1., in jenem aber das Jod nach (250). Diese Methode empfiehlt sich namentlich zur Abscheidung kleiner Jodmengen und ergänzt also in dieser Beziehung die in (253) angeführte aufs Beste.

c. Auf die Thatsache, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Bromkaliumlösung in Bromsilber und frisch gefälltes Brom- und Chlorsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt werden, gründet F. Field ***) das folgende Verfahren zur Bestimmung der drei in einer Lösung vorhandenen, an Metalle gebundenen Halogene. Man bringt drei abgewogene gleiche Theile der Substanz in drei Stöpselflaschen, fügt ungefähr 30 CC. Wasser und überschüssige Silberlösung zu, schüttelt heftig und wäscht die Niederschläge I., II. und III. mit heissem Wasser vollkommen aus. I. wird alsdann getrocknet und gewogen, das Gewicht stellt die Summe des Chlor-, Brom-, Jodsilbers dar, — II. wird mit Bromkalium- und III. mit Jodkalium-Lösung 10 Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt, nicht in zu grossem Ueberschuss und ohne Erwärmen angewandt werden, weil sie sonst merkliche Theile der Silbersalze lösen. Nachdem II. ausgewaschen, geglüht und gewogen, stellt er ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber dar, III. endlich ist reines Jodsilber. Die Berechnung ist folgende:

α. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Broms und Chlors (= 44,58) verhält sich zum Aequivalent des Chlorsilbers (= 143,43) wie die Differenz zwischen den Gewichten von I. und II. zu dem in I. enthaltenen Chlorsilber.

*) Compt. rend. 33. 627; Journ. f. prakt. Chem. 55. 167.

**) Durch stärkeres Glühen von bereits schwach geglühtem salpetersauren Bleioxyd zu erhalten.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 10. Nro. 39. 234; Journ. f. prakt. Chem. 73. 404; ferner Chem. News II. 325.

β. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Jods und Broms (= 47) verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers (= 187,97) wie die Differenz zwischen II. und III. zum Gehalt an Bromsilber in II. Zieht man nun das gefundene Bromsilber ab vom Gewicht des Niederschlags II., so erhält man den Gehalt an Jodsilber.

γ. Subtrahirt man endlich das in α. gefundene Chlorsilber sammt dem in β. gefundenen Jodsilber von dem Niederschlage I., so erhält man das Gewicht des Bromsilbers. Die Methode ist in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse, sie eignet sich zur Anwendung nur dann, wenn alle drei Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind. Field erhielt ziemlich befriedigende Resultate.

d. Man bestimmt in einer Portion das Chlor, Brom und Jod zusammen, indem man sie mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. In dem gewogenen Niederschlage bestimmt man die Silbermenge nach (243). Statt dessen kann man auch eine bekannte Menge Silberlösung in geringem Ueberschuss zusetzen und nach dem Abfiltriren den kleinen Ueberschuss mit Jodstärke bestimmen (245).

Man ermittelt ferner den Jodgehalt allein nach dem sogleich zu beschreibenden Dupré'schen Verfahren, berechnet die dem gefundenen Jod äquivalente Menge Jodsilber und Silber, zieht ersteres von dem Jod-Brom-Chlorsilber, letzteres von der darin enthaltenen bekannten Silbermenge ab und erfährt so die Summe des Chlor- und Bromsilbers einerseits, die darin enthaltene Silbermenge andererseits, d. h. die zur Berechnung des Chlors und Broms nöthigen Anhaltspunkte (243).

Was die Bestimmung des Jods neben Brommetallen betrifft, so fanden A. und F. Dupré, dass, wenn eine etwas Jodmetall enthaltende Lösung auf 1500 Thle. Wasser 1 Thl. Bromkalium oder mehr enthält, bei Zusatz von Chlorwasser Einfach-Bromjod (JBr) entsteht, enthält sie weniger Bromkalium, so bilden sich neben JBr höhere Bromstufen in veränderlichen Verhältnissen. Steigert man aber die Verdünnung bis zu der Grenze, dass ungefähr 13000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Brommetall vorhanden sind, so bildet sich nur Fünffach-Bromjod (JBr₅). War das Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, so gibt sich der Uebergang in JBr nur durch einen Uebergang des Violetten in die gelbbraune Färbung des Zirkons zu erkennen, während der des Jods in JBr₅ sich durch den Uebergang des Violetten in Weiss auszeichnet.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse prüft man zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit, ob bei ihr — wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff und allmählich zugesetztem Chlorwasser behandelt — jener scharfe Uebergang von Violett in Weiss erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so verdünnt man sie, bis der Zweck erreicht ist, vermehrt der Sicherheit wegen den Wasserzusatz noch um die Hälfte und operirt alsdann nach §. 145. I. d. α. oder β. — Die so von A. und F. Dupré gewonnenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. — Auch diese Methode eignet sich hauptsächlich zur Bestimmung kleiner Jodmengen in Laugen,

w
B
M
ni
de
Se
de
all
Ch
§.
K
J
na
ebe
pfe
kei

sch
ferr
ber
ber
folg
halt
Jods

Da

und

so er

man
als J
Zieht
ergab
als D
F

welche grössere Mengen von Chlormetallen und nicht zu geringe von Brommetallen enthalten. Sind letztere zu klein, so kann die indirecte Methode, welche der Brombestimmung zu Grunde liegt, genaue Resultate nicht liefern. — Zur directen Brombestimmung kann man auch, nachdem durch Zusatz genügenden Chlorwassers die violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwunden und JCl_5 , beziehungsweise JBr_5 gebildet ist (6 Aeq. Chlor = 1 Aeq. Jod), weiteres Chlorwasser zusetzen, bis alles Brom in $BrCl$ verwandelt ist. 2 Aeq. des weiter verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Brom (A. Reimann). Die Einzelheiten siehe §. 143. I. b. Zur Erklärung wähle ich den Fall, in welchem auf 1 Aeq. KJ 5 Aeq. KBr vorhanden sind. $KJ + 5 KBr + 6 Cl = 6 KCl + JBr_5$, — und $JBr_5 + 10 Cl = JCl_5 + 5 BrCl$.

e. Man verfährt im Allgemeinen wie in d., bestimmt aber das Jod 257 nach der in (249) angeführten Methode von Pisani. Diese Methode ist ebenfalls, namentlich aber bei Gegenwart grösserer Jodmengen, zu empfehlen. Die Anwesenheit von Brommetall beeinträchtigt die Genauigkeit der Jodbestimmung nicht (Analytische Belege, Nr. 103).

4. Analyse chlorhaltigen Jods.

a. Man löst eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter 258 schwefliger Säure, fällt mit Silberlösung, digerirt die Fällung zur Entfernung des möglicher Weise mit niedergeschlagenen schwefligsauren Silberoxyds mit Salpetersäure und bestimmt alsdann das Gewicht des Silberniederschlags. Die Berechnung des Jods und Chlors geschieht nach folgenden Formeln, worin A die angewandte Jodmenge, x das darin enthaltene Jod, y das darin enthaltene Chlor und B das gefundene Chlor-Jodsilber:

$$x + y = A \text{ und} \\ \frac{Ag + J}{J} x + \frac{Ag + Cl}{Cl} y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = 1,851,$$

und

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = 4,045,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1,851A}{2,194}.$$

b. Befindet sich freies Chlor und freies Jod in Lösung, so bestimmt 259 man in einer Portion, nach Erwärmen mit schwefliger Säure, das Jod als Jodpalladium (§. 145. I. b.), eine zweite behandelt man nach §. 146. 1. Zieht man von dem scheinbaren Jodgehalte, den die letzte Bestimmung ergab, den aus dem Palladium berechneten wirklichen ab, so erhält man als Differenz die dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Jod.

5. Analyse chlorhaltigen Broms.

a. Man verfährt genau wie in (258). Das Brom ist in einem Glas- 260
kügelchen abzuwägen. Ist A gleich dem geprüften Brom, B gleich dem
Brom-Chlorsilber, x gleich dem in A enthaltenen Brom und y gleich dem
darin enthaltenen Chlor, so erhält man folgende Gleichungen zur Be-
rechnung:

$$x + y = A$$

und

$$y = \frac{B - 2,35 A}{1,695}$$

b. Man bringt das abgewogene wasserfreie Brom mit überschüssi- 261
ger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt nach §. 146. 1. das abge-
schiedene Jod.

Aus diesen Daten findet man durch folgende Gleichungen die Men-
gen des Broms und Chlors.

A sei das abgewogene Brom, j das gefundene Jod, y das in A ent-
haltene Chlor, x das darin enthaltene Brom:

$$x + y = A$$

$$y = \frac{j - 1,5866 A}{1,991}$$

Bunsen, von welchem die in 4. und 5. angegebenen Methoden her-
rühren, hat ihre Genauigkeit durch Belege erwiesen*).

6. Cyan von Chlor, Brom, Jod.

a. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sam- 26
melt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so
lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt; alsdann
bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Me-
thode der Elementaranalyse organischer Körper. Das Chlor, Brom oder
Jod ergibt sich aus der Differenz.

b. Man fällt mit Silberlösung wie in a., trocknet bei 100° C., wägt, 26
erhitzt den Silberniederschlag, oder einen aliquoten Theil desselben, im
Porzellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum voll-
ständigen Schmelzen, reducirt denselben dann nach Zusatz verdünnter
Schwefelsäure durch Zink, filtrirt die Lösung vom metallischen Silber
und Paracyansilber ab und bestimmt darin das Chlor, Jod oder Brom
nach gewöhnlicher Art durch Silberlösung. Die Differenz der Silbernie-
derschläge ist gleich dem Cyansilber. Neubauer und Kerner**) er-
hielten in dieser Weise sehr genaue Resultate.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 274. 276.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 344.

c. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt den Niederschlag im Ganzen, in einer zweiten ermittelt man das Cyan volumetrisch (§. 147. I. b. oder c.). 264

7. Ferro- oder Ferridcyan von Chlorwasserstoff. — Soll etwa Ferrocyan- oder Ferridcyanalkalium, denen ein Chloralkalimetall beigemischt ist, analysirt werden, so bestimmt man in einer Portion das Ferro- oder Ferridcyan nach §. 147. II. g., eine zweite säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung, wäscht den Niederschlag aus, schmelzt ihn mit 4 Thln. kohlen-saurem Natron und 1 Thl. Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chlor nach §. 141. 265

8. Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff. — Trennt man beide, wie dies früher oft vorgeschlagen wurde, durch ein Metallsalz, so erhält man leicht falsche Resultate, weil sich mit dem Schwefelmetall Chlormetall niederschlagen kann. Man fällt daher beide als Silberverbindungen und bestimmt in einer abgewogenen Menge des bei 100° C. getrockneten Niederschlages den Schwefel, wenn man es — wie dies gewöhnlich der Fall sein wird — nicht vorzieht, in einer Portion der Lösung den Schwefelwasserstoff nach §. 148. I. a. b. oder c., in einer andern Schwefel + Chlor in Form der Silberverbindungen zu bestimmen. Wendet man zum Behufe der Schwefelwasserstoffbestimmung eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd an, so kann man nach Abfiltriren des Schwefelsilbers das Chlor direct als Chlorsilber bestimmen, indem man Salpetersäure und wenn erforderlich noch neutrale Silberlösung zusetzt. — Soll Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung weggeschafft werden, damit in derselben ein Gehalt an Chlor durch Silber direct bestimmbar wird, so setzt man, nach H. Rose, am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man, wenn er sich abgesetzt hat, abfiltrirt. 266

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 170.

a. Enthält eine Flüssigkeit Salpetersäure oder Chlorsäure neben einer andern freien Säure und ist dieselbe frei von Basen, so kann man in einer Portion die Gesamtmenge freier Säure acidimetrisch (s. specieller Theil), dann in einer zweiten die andere Säure bestimmen, und aus der Differenz die Menge der Salpetersäure oder Chlorsäure berechnen. 267

b. Hat man mit Salzgemengen zu thun, so bestimmt man in einer 268
Portion die Salpetersäure oder Chlorsäure volumetrisch (§. 149. II. d. α .
oder β ., oder II. e. und §. 150), oder auch, was die Salpetersäure betrifft,
nach (§. 149. II. a. β .), in einer zweiten die andere Säure. Dass hierbei
stets überlegt werden muss, ob keine Substanzen zugegen sind, welche
die Anwendung der genannten Methoden unsicher machen, bedarf kaum
der Erwähnung.

c. Von denjenigen Chlormetallen, deren entsprechende dreibasisch 269
phosphorsaure Salze unlöslich sind, lassen sich chlorsaure und salpeter-
saure Salze auch auf die Art trennen, dass man die Lösung mit über-
schüssigem, frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem dreibasisch phos-
phorsauren Silberoxyd digerirt und kocht. Es setzen sich hierdurch die
Chlormetalle in der Art um, dass Chlorsilber und phosphorsaures Salz
entstehen, welche sich mit dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd
abscheiden, während die chlorsauren und salpetersauren Salze gelöst blei-
ben (Chenevix, Lassaigne*).

d. Hat man ein chlorsaures Alkali neben einem Chlormetall, so kann 270
man auch einen Theil der ungeglühten, sodann einen anderen der vor-
sichtig geglühten Verbindung in wässriger Lösung mit salpetersaurem
Silberoxyd fällen und aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Quan-
tität der Chlorsäure berechnen; oder man bestimmt in einer Portion den
Gehalt an Chlor mittelst Silberlösung geradezu, in einer zweiten nach
vorhergegangener Reduction der Chlorsäure durch nascirenden Wasser-
stoff (§. 150. II. c.).

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure 271
ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffenden-
falls damit begnügen müssen, in einer Portion beide Säuren zusammen
zu bestimmen, was am besten nach der Methode gelingt, welche für Sal-
petersäure in §. 149. II. d. β . (Seite 426), für Chlorsäure §. 150. II. b.
(Seite 432) beschrieben ist. In einer zweiten Portion bestimmt man als-
dann die Chlorsäure, indem man mit überschüssigem kohlensauren Nat-
ron zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur vollständigen Um-
wandlung des chlorsauren Salzes in Chlormetall schmelzt und darin
schliesslich den Chlorgehalt bestimmt. 1 Aeq. daraus erhaltenes Chlor-
silber entspricht, vorausgesetzt dass kein Chlormetall von Anfang an vor-
handen war, einem Aequivalent Chlorsäure.

*) Journ. d. Pharm. 16. 289. — **) Pharm. Centralbl. 1850. 121.