

I. THEIL.

Gewichtsanalyse.

Einleitung.

Für die Gewichtsanalyse sind folgende Gegenstände nötig:

Ein analytischer Gewichtssatz.

Ein Platintiegel. Zur Reinigung wird er mit feuchtem Seesand abgescheuert, abgetrocknet und ausgeglüht.

Ein starker Platindraht von circa 20—30 cm Länge zum Verbrennen der Filter.

Platinconus. Dieser dient für die Saugpumpe und wird aus geglühtem Platinblech hergestellt, indem man in eine kreisrunde Scheibe, ungefähr von der Grösse eines Zehnpfennigstückes, einen Radius schneidet und es dann in dem sogenannten Conusdreher formt. Die Öffnung an der Spitze soll nicht zu klein gemacht werden. Vor dem Gebrauch muss er in den Conusdreher gebracht werden, wenn er verbogen erscheint.

Exsiccator. In denselben bringt man alle Gegenstände vor und nach der Wägung. Er wird benützt, um geglühte oder in der Wärme getrocknete hygroskopische Substanzen vor der Wägung erkalten zu lassen. Man bringt in den Exsiccator als feuchtigkeit-absorbirendes Mittel concentrirte Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium. Zur Aufnahme des zu wägenden Gefässes dient ein Dreifuss aus Glas oder aus mit Platinblech oder Thonröhren umkleidetem Eisendraht. Die im Exsiccator aufzubewahrenden Gegenstände dürfen mit dem Trockenmittel nicht in Berührung kommen.

Bunsen'sche Wasserluftpumpe. Sie hat den Zweck, durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes die Filtration von Flüssig-

keiten und das Auswaschen der Niederschläge zu beschleunigen. Dazu ist nötig ein

Filtrirkolben von starkem Glas mit doppelt durchbohrtem **Kautschukpfropf** und ein **dickwandiger Gummischlauch** nebst **Klemmschraube**, welch letztere zwischen Pumpe und Filtrirkolben angebracht zur Regulirung des Druckes dient.

2 kleine Porzellantiegel mit Deckel, sowie ein Goochtiiegel mit Vorstoss und Gummistopfen.

1—2 grosse Porzellantiegel, circa 8 cm hoch und 7 cm weit, mit 2 darauf passenden Uhrgläsern, zu Oxydationen.

2 mittelgrosse durchbohrte Uhrgläser.

Ein Verbrennungsteller.

Wäge- oder Substanz-Röhrchen. Sie dienen zur Aufnahme der abzuwägenden und zu analysirenden Substanz und sollen mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen sein.

Weite Gläschen mit eingeschliffenen Glasstopfen zum Wägen der Filter.

Gute Trichter. Sie sollen womöglich einen Winkel von 60° bilden und eben im Glase sein.

An beiden Enden rundgeschmolzene Glasstäbe.

Mit Platinblech oder Thonröhren versehene Eisendrahtdreiecke.

Messingpincette, zweckmässig mit Platinspitzen versehen, zum Anfassen von Platingefässen.

Gänsefedern. Man benützt sie in Form von sogenannten Federfahnen, um an Gefässen anhaftende Substanzteilchen auf das Filter zu bringen. Der ganze Kiel der Feder wird bis auf einen Teil an der Spitze sorgfältig entfedert und letztere gerade abgeschnitten.

Schwarzes und gelbes Glanzpapier. Es dient als Unterlage bei Überführung einer Substanz aus einem Gefässe in ein anderes, um etwa abgesprungene Partikelchen mittels der Federfahne leicht zu dem Übrigen spülen zu können.

Filter. Zur Ausführung quantitativer Analysen darf nur gereinigtes Filtrirpapier benützt werden. Auch das sogenannte schwedische Filtrirpapier muss gereinigt werden. Man schneidet zu diesem Zwecke Filtrirpapier in quadratische Stücke von circa 10 ccm Seitenlänge und lässt diese in einer grossen Porzellanschale mit angesäuertem Wasser bedeckt (1 Teil Salpetersäure auf 100 Teile Wasser) ungefähr einen Tag stehen. Nachdem sie dann auf das Sorgfältigste bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen worden sind, trocknet man sie bei 100° .

Filter, welche mangelhaft ausgewaschen sind, werden nach dem Trocknen brüchig und sind unbrauchbar.

Empfehlenswert sind die Filter von Schleicher & Schüll Nr. 589, 7 und 10 cm Durchmesser; das Gewicht ihrer Asche ist bekannt.

Bestimmung des Gewichtes der Filterasche. Es ist erforderlich, das Gewicht der Asche der bei quantitativen Analysen verwendeten Filter zu kennen, um dasselbe nach der Wägung in Abzug bringen zu können. Um dies ein für alle Mal festzustellen, verfährt man folgendermassen. Man glüht zunächst einen kleinen Platintiegel aus, wägt ihn, nachdem man ihn circa 20 Minuten im Exsiccator erkalten liess, stellt ihn auf eine Porzellanplatte (Verbrennungsteller), umwickelt ein rundgeschnittenes Filter von bestimmter Grösse spiralförmig mit einem Platindraht, verbrennt es in der Flamme und lässt die Asche in den Tiegel fallen. Auf diese Weise werden 5 Filter von derselben Grösse verbrannt, worauf man den Tiegel mit der Filterasche glüht, im Exsiccator erkalten lässt und wägt. Das Gewicht des leeren Tiegels von dem nunmehrigen abgezogen gibt das Gewicht der 5 Filteraschen; dieses durch 5 dividirt das Aschengewicht eines Filters. Die erhaltene Zahl wird bei den Analysen, bei welchen Filter derselben Grösse verascht werden, in Berechnung gezogen, indem man von der gefundenen Substanzmenge das Aschengewicht des Filters subtrahirt.

Allgemeine Regeln.

Gebrauch der Wage. Die Substanz kommt immer auf die linke Wagschale; sie wird nie unmittelbar auf die Wage gelegt, sondern immer in passenden Gefässen zur Wägung gebracht. In der Regel wägt man zuerst das Gefäss, bringt dann die Substanz hinein, wägt wieder und erhält das Gewicht der Substanz als Differenz der beiden Wägungen. — Die zu wägenden Objekte sowohl, als die Gewichte müssen nie mit der Hand, sondern immer mit einer Pincette angefasst werden. Die zu wägenden Gegenstände dürfen nie warm sein.

Man belaste die Wagschalen nie oder nehme nie eine Veränderung darauf vor, ohne die Wage vorher vollkommen arretirt

zu haben. Feine analytische Wagen dürfen mit nicht mehr als höchstens 80 g belastet werden. Man wägt bis zur vierten Decimale. — Die Aufschreibung der Gewichte wird zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorgenommen und beim Einlegen der Gewichte von der Wage in das Kästchen controlirt.

Anzuwendende Substanzmenge. Man wägt für die einzelne quantitative Analyse, wenn der zu bestimmende Körper in grösserer Menge in der Substanz enthalten ist, circa 0,5 g, für Chlorbestimmungen circa 0,3 g, für die Analyse von Mineralien dagegen, welche die einzelnen Bestandteile, die sämmtlich in einer Portion Substanz bestimmt werden sollen, nur in geringer Menge enthalten, circa 1 g ab. Die Abwägung geschieht meist im Wägeröhrchen. Man wägt Röhrchen + Substanz, entnimmt die nötige Menge der letzteren und wägt wieder; die Differenz entspricht der angewandten Substanz.

Fällung. Bei der Fällung eines Niederschlags halte man genau Temperatur, Concentration der Lösung etc. ein, wie es die betreffende Methode vorschreibt. Man überzeuge sich ferner stets durch einen Controlversuch, ob die Fällung eine vollständige ist; hat man z. B. Salzsäure durch Silbernitrat zu fällen, so muss man nach dem Absitzen des Niederschlags sich durch Zusatz einiger Tropfen Silberlösung zur klaren Flüssigkeit überzeugen, ob die zur vollständigen Ausfällung der Salzsäure nötige Menge des Reagenzes zugesetzt worden war.

Filtration. Beim Filtriren von Flüssigkeiten Sorge man vor allem für gut in die Trichter passende Filter, was sich in der Regel durch geeignetes Biegen der letzteren erreichen lässt. Das Filter darf unter keinen Umständen über den Rand des Trichters hinausragen, sondern soll ungefähr einen Centimeter unterhalb desselben endigen. Es muss einerseits möglichst klein, andererseits so gross gewählt werden, dass es der Niederschlag kaum mehr als zur Hälfte anfüllt. Das Filter muss ferner an den Trichter so anliegen, dass zwischen Filter und Trichter sich keine Luftblasen zeigen. Zu dem Zwecke presst man es mit dem linken Zeigefinger fest an den Trichter an, spritzt Wasser darauf und saugt es mit dem Munde fest.

Es gelte als Regel, Niederschläge erst dann abzufiltriren, wenn sie sich in der Flüssigkeit völlig abgesetzt haben.

Vor dem Filtriren bringe man an den Rand des Gefässes, in dem sich die zu filtrirende Flüssigkeit befindet, mittels des in den

Haaren angefetteten Fingers eine ganz dünne Fettschicht, vorausgesetzt, dass man wässrige Lösungen zu filtriren hat (?). Die Flüssigkeit giesse man, ohne den Niederschlag aufzurühren, an einem an den Enden rundgeschmolzenen Glasstabe auf den Rand des Filters. Ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit filtrirt, so bringe man den Niederschlag selbst aufs Filter und spüle etwa am Gefässe festhaltende Teilchen mittels der Spritzflasche und der Federfahne ebenfalls darauf.

Absaugen. Viele Niederschläge werden unter Anwendung der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt. Abgesaugt können nicht werden: Chlorsilber, Baryumsulfat, Calciumoxalat, Mangansulfür und einige andere; abzusaugen sind vor allem die schleimigen Niederschläge der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Wenn man absaugen will, so müssen Conus und Filter tadellos sein. Das Filter reisst nur, wenn der Conus verbogen ist und das Filter schlecht anliegt.

Auswaschen. Beim Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlags leite man stets den Wasserstrahl auf den Rand des Filters, der frei von Niederschlag ist, sonst läuft man Gefahr, dass Substanzteilchen über den Rand des Filters hinaufgezogen werden. Man überzeuge sich ferner stets von der Vollständigkeit des Auswaschens. Hiezu dient die Prüfung der Reaktion des Waschwassers oder Untersuchung desselben auf das Fällungsmittel.

Trocknen. Sollen Filter und Niederschlag getrocknet und nachher gegläht werden, so schliesst man den Trichter mit Filtrirpapier und setzt ihn in den Dampftrockenkasten. Wenn Filter und Niederschlag direkt gewogen werden sollen, so wird bei 105° im Toluolbad getrocknet.

Gebrauch von Platingefässen. Platingefässe dürfen nur auf Dreiecken gegläht werden, welche mit Platinblech oder Thonröhren umkleidet sind. Sie dürfen, namentlich glühend, nicht mit Eisenzangen, sondern nur mit Messingpincetten oder Pincetten mit Platinspitzen angefasst werden. Man erhitze so, dass der Boden des Tiegels glühend ist, und hüte sich, mit einer russenden Flamme zu erhitzen. Silber-, Blei-, Zinn-, Wismut-, Arsen-, Antimonverbindungen, Ätzalkalien, Ätzbaryt, Magnesiumphosphat und Manganphosphat u. a. dürfen nicht in Platingefässen gegläht oder geschmolzen werden, da sie dieselben zerstören; (?) die genannten Verbindungen werden in Porzellantiegeln, ätzende Alkalien in Silbertiegeln gegläht. —

Nach dem Glühen lässt man die Tiegel auf ca. 50—100° abkühlen und setzt sie dann in den Exsiccator. Man gewöhne sich daran, Platingefässe sofort nach dem Gebrauch zu reinigen und zu poliren; dies geschieht am besten durch Abreiben mit Seesand; Flecken entferne man durch Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Alkali(?).

Abdampfen. Hat man Flüssigkeiten abzdampfen, so nehme man diese Operation im allgemeinen nicht in Glasgefässen, sondern in Platin- oder Porzellanschalen vor. Das Abdampfen selbst soll auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden. Schwach saure Flüssigkeiten können indess auch in schief gestellten höchstens zur Hälfte gefüllten Glaskolben auf dem Drahtnetz über freier Flamme, oder auf einer Asbestplatte im Becherglase concentrirt werden. Die Flüssigkeiten sind durch grosse Trichter vor dem einfallenden Staub zu schützen.

Trocknen. Die meisten festen Körper müssen getrocknet werden, ehe man zur Analyse schreitet, um das mechanisch anhaftende Wasser zu entfernen. Dabei ist in jedem einzelnen Falle zu berücksichtigen, ob das chemisch gebundene Wasser beim Liegen an der Luft, im Exsiccator oder beim Erhitzen fortgeht.

Berechnung der Analysen.

Für die Berechnung der Analysen ist die Kenntniss der Atomgewichte der Elemente sowie der Zusammensetzung und der Molekulargewichte der Verbindungen nötig. Die Atomgewichte finden sich in der Tabelle Seite 9.

Hat man z. B. Chlornatrium (abgewogen z. B. 0,2862 g) analysirt und als Resultat der Chlorbestimmung 0,7012 Chlorsilber erhalten, so fragt es sich vor allem, wie viel Chlor in der gefundenen Menge Chlorsilber enthalten ist. Um dies zu erfahren, stellt man folgende Betrachtung an. In einem Molekül Chlorsilber ist ein Atom Chlor, also in je 143,5 g AgCl je 35,5 g Cl, enthalten. Diese Zahlen drücken das constante Verhältniss aus, in welchem beliebige Quantitäten Chlorsilber zu den darin enthaltenen Chlormengen stehen. Es muss daher auch die gefundene Menge Chlorsilber, d. i. 0,7012 g, zu der darin enthaltenen Menge, welche aufgesucht und vorläufig mit x bezeichnet werden

soll, in dem abgegebenen Verhältniss stehen. Aus diesem Grunde kann man folgende Proportion aufstellen:

$$143,5 : 35,5 = 0,7012 : x.$$

Die Auflösung dieser Proportion, d. h. die Berechnung des x , beruht auf dem Lehrsatz, dass das Produkt der äusseren Glieder gleich dem Produkte der inneren Glieder ist. Im vorliegenden Falle hat man also:

$$143,5 \cdot x = 35,5 \cdot 0,7012, \text{ also } x = \frac{35,5 \cdot 0,7012}{143,5} = \frac{24,8926}{143,5} = 0,1735 \text{ Chlor.}$$

Man hat demnach gefunden, dass in 0,7012 g Chlorsilber, und folglich auch in der zur Analyse angewendeten Menge Chlornatrium, 0,1735 g Chlor enthalten sind. Da es üblich ist, das Resultat der Analyse in Procenten auszudrücken, so stellt man folgende Proportion auf:

$$0,2862 \text{ (angewandte NaCl)} : 0,1735 \text{ (gefundenes Cl)} = 100 : x, \\ \text{und erhält als } x = 60,62 \text{ den Procentgehalt des Chlornatriums an Chlor.}$$

Behufs Bestimmung des Natriums wird das Chlornatrium durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt und letzteres gewogen. Die Berechnung gestaltet sich ganz wie oben.

Es seien z. B. angewendet worden 0,4124 g Kochsalz und gefunden worden 0,5002 Natriumsulfat. In dieser Menge Natriumsulfat sind nach der Gleichung:

$$142 \text{ (Molekül des Na}_2\text{SO}_4) : 46 \text{ (Na}_2) = 0,5002 : x, \\ x = 0,1620 \text{ g Natrium enthalten.}$$

Da diese Grösse aber gleich sein muss dem Natriumgehalt des angewandten Kochsalzes, so erhält man den Procentgehalt des letzteren nach der Gleichung:

$$0,4124 \text{ (angewandtes NaCl)} : 0,1620 \text{ (gefundenes Na)} = 100 : x, \\ x = 39,28\% \text{ Natrium.}$$

Die Procente werden bis auf 2 Decimalen ausgerechnet. Die Ergebnisse der Analyse werden übersichtlich zusammengestellt und zwar behufs Beurteilung ihrer Genauigkeit so, dass neben die gefundenen Procentzahlen die durch Rechnung ermittelten theoretischen Procentzahlen zu stehen kommen. Eine vollständige Analyse des Chlornatriums führt zu folgender Aufschreibung:

Berechnet für NaCl	Gefunden
Na 39,32	39,28 %
Cl 60,68	60,62 „
100,00	99,90 %

Bei der Analyse von Sauerstoffverbindungen berechnet man das Metall als Oxyd und die Säure als Anhydrid, z. B. bei Kupfervitriol das Kupfer als CuO, die Schwefelsäure als SO₃. Eine Analyse dieses Salzes mit gleichzeitiger Berücksichtigung des Krystallwassers (s. S. 13) führt zu folgender Tabelle:

Berechnet für CuSO ₄ .5H ₂ O	Gefunden
CuO 31,86	31,75 %
SO ₃ 32,10	32,15 "
4H ₂ O 28,83	28,80 "
H ₂ O 7,21	7,25 "
100,00	99,95 %

Berechnung der Formel aus dem Resultat der Analyse.

Hat man die procentische Zusammensetzung einer Substanz ermittelt, so kann man die empirische Formel derselben berechnen auf Grund folgender Erwägung:

Verhalten sich die Bestandteile A, B, C einer chemischen Verbindung x ihrem Gewichte nach wie a : b : c und sind ihre Atom- resp. Molekulargewichte m_a, m_b und m_c, so müssen sich die Quotienten $\frac{a}{m_a}$, $\frac{b}{m_b}$ und $\frac{c}{m_c}$ zu einander verhalten, wie die Anzahl der Atome resp. der Moleküle von A, B und C. Warum? Was versteht man unter dem Gesetz der constanten Proportionen? Was unter dem Gesetz der multiplen Proportionen?

Man dividire also die gefundenen Procentzahlen durch die entsprechenden Atom- resp. Molekulargewichte und sehe zu, in welchem einfachsten Verhältniss die Quotienten zu einander stehen. Diese Verhältnisszahlen ergeben ohne weiteres die Formel.

Beispiel. Kupferkies. Man habe gefunden

Cu	34,72 %
Fe	30,40 "
S	34,65 "

Nach Division durch die Atomgewichte (Cu = 63,5, Fe = 56, S = 32) erhält man die Quotienten 0,547, 0,543, 1,082. Diese Zahlen verhalten sich, wie man sieht, fast genau wie 1 : 1 : 2; die Formel der analysirten Verbindung ist demnach CuFeS₂.

Atomgewichte der häufiger vorkommenden Elemente.

0 = 16,00.

Namen	Symbol	Abgerundete Atom- gewichte	Atom- gewichte	Namen	Symbol	Abgerundete Atom- gewichte	Atom- gewichte
Aluminium	Al	27,0	27,08	Magnesium	Mg	24,0	24,37
Antimon	Sb	120,0	120,34	Mangan	Mn	55,0	55,09
Arsen	As	75,0	75,00	Molybdän	Mo	96,0	96,10
Baryum	Ba	137,0	137,04	Natrium	Na	23,0	23,06
Blei	Pb	207,0	206,91	Nickel	Ni	59,0	58,50
Bor	B	11,0	11,01	Phosphor	P	31,0	31,03
Brom	Br	80,0	79,96	Platin	Pt	195,0	194,83
Cadmium	Cd	112,0	112,08	Quecksilber	Hg	200,0	200,36
Calcium	Ca	40,0	40,00	Sauerstoff	O	16,0	16,00
Chlor	Cl	35,5	35,453	Schwefel	S	32,0	32,06
Chrom	Cr	52,0	52,15	Silber	Ag	108,0	107,938
Eisen	Fe	56,0	56,00	Silicium	Si	28,0	28,40
Fluor	Fl	19,0	19,00	Stickstoff	N	14,0	14,041
Gold	Au	197,0	197,25	Strontium	Sr	87,5	87,52
Jod	J	127,0	126,86	Uran	Ur	239,0	239,40
Kalium	K	39,0	39,14	Wasserstoff	H	1,0	1,00 ¹⁾
Kobalt	Co	59,0	59,00	Wismut	Bi	208,0	208,00
Kohlenstoff	C	12,0	12,00	Wolfram	W	184,0	184,00
Kupfer	Cu	63,5	63,44	Zink	Zn	65,0	65,38
Lithium	Li	7,0	7,03	Zinn	Sn	118,0	118,10

Zur Beachtung! Bei der Berechnung der Analysen bediene man sich der „abgerundeten Atomgewichte“.

¹⁾ Eigentlich 1,008.

Beispiele zur Gewichtsanalyse.

I. Abschnitt.

I. Chlornatrium, NaCl.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält stets etwas Natriumsulfat, Magnesiumchlorid und Calciumsulfat. Um reines, für die quantitative Analyse verwendbares Salz zu erhalten, stellt man eine concentrirte Lösung von Kochsalz her, filtrirt, wenn nötig, und sättigt sie dann in der Kälte mit Salzsäuregas. Letzteres stellt man in dem Apparate Fig. 1 durch langsames Zutropfeln von englischer

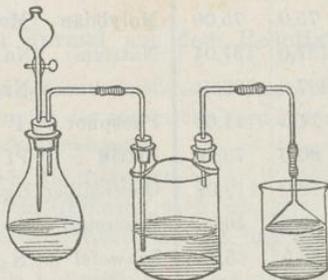


Fig. 1.

Schwefelsäure in concentrirte Salzsäure mittels eines Tropftrichters dar. Die Woulff'sche Flasche dient als Waschflasche und wird mit reiner concentrirter Salzsäure beschickt. Da das Chlornatrium in concentrirter Salzsäure fast unlöslich ist, so scheidet es sich nach und nach in kleinen Kryställchen ab. Nachdem die Ausfällung beendet ist, saugt man die Krystallmasse auf einen Trichter ohne Filter unter Anwendung eines Platinconus mittels der Pumpe ab, wäscht sie einigemal mit concentrirter Salzsäure, trocknet und erhitzt dann das Salz in einer Platinschale zu schwachem Glühen. Das gereinigte Salz wird in gut schliessenden Gefäßen aufbewahrt.

Chlor als AgCl. Man wäge ungefähr 0,3 g Substanz in ein Becherglas ab, löse in Wasser, säure mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure an, bringe tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Silber zu, so lange noch ein Niederschlag hervorgerufen

wird, und erwärme auf circa 70°. Der entstandene, weisse, käsige Niederschlag ballt sich bei längerem Umrühren mit dem Glasstab zu Klumpen zusammen. Durch Zusatz eines Tropfens Silberlösung muss man sich, wenn die Flüssigkeit durchsichtig genug geworden ist, von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen. Nun lässt man im Dunkeln (?) stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen geklärt ist, giesst dieselbe durch ein kleines Filter, bringt dann den Niederschlag darauf und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dem man ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, und schliesslich mit reinem, kochendem Wasser auf dem Filter völlig aus (Controle?). Man trocknet das Chlorsilber im Luftbad. Unterdessen setzt man einen kleinen Porzellantiegel sammt Deckel in ein auf einem Gestell befindliches Platin- oder Thondreieck, glüht ihn einige Minuten aus, so dass namentlich der Boden des Tiegels glühend ist, lässt auf 50—100° abkühlen und bringt dann mittels Pincette in den Exsiccator. Nach völligem Erkalten wird gewogen.

NB. Man muss geglühte Porzellangefässe etwa 30 bis 40 Minuten im Exsiccator erkalten lassen und darf sie erst dann wägen, sonst erleidet man durch Temperaturdifferenzen (?) Fehler in der Analyse. Geglühte Platingefässe können nach etwa 20 Minuten gewogen werden.

Das getrocknete Chlorsilber trennt man so gut als möglich durch Drücken von dem Filter und schüttet es in den auf schwarzem Glanzpapier stehenden Porzellantiegel. Das Filter faltet man mehrfach zusammen und verbrennt es auf dem umgekehrt auf einem Thondreieck liegenden Tiegeldeckel. Um das durch Reduktion entstandene metallische Silber wieder in Chlorsilber überzuführen, gibt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen Salpetersäure auf die Asche, hierauf einen Tropfen Salzsäure, verdampft die geringe Menge Flüssigkeit vorsichtig und erhitzt dann den bedeckten Tiegel, bis das Chlorsilber eben schmilzt. Nach dem Erkalten wägt man den Tiegel. Man vergesse nicht, hier wie in ähnlichen Fällen, die mitgewogene Filterasche in Abzug zu bringen. Berechnung s. S. 6. Besser filtrirt man das Chlorsilber in einen Goochtiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einem feinen Asbestfilz bedeckt ist, und trocknet bei ca. 130°. Man vermeidet auf diese Weise das Behandeln mit HNO_3 und HCl , sowie die Correction für das Gewicht der Filterasche.

Die Chlorbestimmung ist mindestens dreimal auszuführen.

Natrium als Na_2SO_4 . Man verwendet für diese Bestimmung einen sogenannten Fingertiegel aus Platin, welcher durch seine Länge einen durch etwaiges Spritzen möglichen Substanzverlust verhindert. Dieser wird in einem Stative befestigt, das mit einem Gehäuse (Muffel) zur Concentration der Wärme versehen ist.

NB. Statt des Fingertiegels kann man auch einen gewöhnlichen grösseren Platintiegel benützen. Man muss aber dann beim Verjagen der Schwefelsäure (siehe unten) sehr vorsichtig sein; mit bewegter Flamme erhitzen, oder den Tiegel auf ein doppeltes Drahtnetz stellen.

Nach dem Glühen und Wägen des Tiegels bringt man in denselben circa 0,2 g Chlornatrium, wägt wieder, setzt den Tiegel in die Muffel und benetzt nun die Substanz tropfenweise mit wenig reiner concentrirter Schwefelsäure, worauf man vorn ganz gelinde erwärmt (Vorgang ?). Man fährt mit dem gelinden Erwärmen fort, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entweichen (Prüfung auf dieselben?), dann erwärmt man stärker von vorn nach rückwärts, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen. Man glüht schliesslich heftig, wirft einige kleine Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel, um etwa noch vorhandenes primäres Natriumsulfat in secundäres überzuführen (Formulirung des Vorgangs?), lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Man glüht hierauf nochmals und wägt wieder; das Gewicht muss constant geblieben sein. — Die Bestimmung ist zweimal auszuführen.

II. Cuprisulfat, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt; die Krystalle werden zuerst zwischen Fließpapier abgepresst, dann in der Reibschale zerrieben und wieder zwischen Fließpapier gepresst, bis dieses ganz trocken bleibt und die Substanz auf dem Papier läuft, ohne an demselben festzuhalten.

Kupfer als CuO . (Zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen.) Man löst die abgewogene Menge Substanz in einer Porzellanschale in Wasser, erhitzt die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade und trägt tropfenweise verdünnte Natronlauge ein, bis die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigt. Wenn der Niederschlag (?) völlig schwarz geworden ist, hört man mit dem Kochen auf, lässt absitzen und decantirt sofort auf ein mit Conus versehenes, mit der Pumpe verbundenes, gut anliegendes feuchtes

Filter. Man erhitzt dann den Niederschlag in der Schale wieder mit Wasser, decantirt abermals auf das Filter, wiederholt dies mehreremale und bringt schliesslich den Niederschlag selbst aufs Filter, wo er mit heissem Wasser noch völlig ausgewaschen wird. Von den Wänden der Schale nicht loszubringendes Kupferoxyd löst man in ein paar Tropfen Salpetersäure, spült die Lösung in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft vorsichtig ein und glüht. Dann bringt man den auf der Pumpe abgesaugten Niederschlag sammt dem Filter noch feucht in den nämlichen Tiegel, trocknet bei 100° , verbrennt das Filter im Tiegel und glüht bis zum constanten Gewicht. Nach dem Wägen prüfe man auf etwaige alkalische Reaction des mit Wasser befeuchteten Glührückstandes; sollte er alkalisch reagiren, so muss im Tiegel mit heissem Wasser gewaschen und nochmals geglüht werden. Prüfung auf Gewichtskonstanz!

Schwefelsäure als BaSO_4 . (Zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen.) Man löst die abgewogene Substanz in einem Becherglas in Wasser, säuert stark mit Salzsäure an (?), erwärmt sodann fast bis zum Kochen und fügt aus einem Reagircyliner kochend heisse ebenfalls angesäuerte Chlorbaryumlösung zu. Man erhält die Flüssigkeit noch kurze Zeit nahe am Sieden und lässt dann das gebildete Baryumsulfat sich völlig absetzen.

Es ist absolut nötig, die Abscheidung von schwefelsaurem Baryum stets in der Siedehitze vorzunehmen, andernfalls geht der Niederschlag durchs Filter, da derselbe in der Kälte gefällt amorph und äusserst feinpulverig ist. Der ohne Anwendung der Pumpe abfiltrirte und auf dem Filter mit heissem Wasser völlig ausgewaschene Niederschlag (Controle?) wird mit dem Filter in einem gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis der Rückstand rein weiss ist. Baryumsulfat wird zwar durch Kohle partiell zu Schwefelbaryum reducirt, letzteres aber beim Glühen an der Luft wieder in Sulfat zurückverwandelt. Prüfung auf Gewichtskonstanz!

Wasser. Man wägt in einem vorher ausgeglühten und gewogenen kleinen Porzellantiegel circa 0,5 g des Salzes ab und bringt die Substanz 1—2 Stunden in ein auf 105° erwärmtes Luftbad, wobei das Salz 4 Moleküle Krystallwasser verliert. Man wiederholt diese Operationen je $\frac{1}{2}$ Stunde lang, bis zwei aufeinander-

folgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben. Alsdann erwärmt man auf circa 220 bis 240°, wobei das Salz ganz wasserfrei wird, indem es eine weisse Masse bildet, die sehr begierig Wasser anzieht und sich dadurch wieder bläut. Ist das Gewicht bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen constant, so ist die Bestimmung als beendet anzusehen. Es ist darauf zu achten, dass der Tiegel nach dem Erwärmen rasch in den Exsiccator gebracht wird wegen der grossen Hygroskopität des wasserärmeren, resp. wasserfreien Cuprisulfats.

III. Phosphorsaures Natrium, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Das gewöhnliche Salz ist häufig mit Glaubersalz verunreinigt; in diesem Falle Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Zerreiben der Krystalle etc. wie bei II.

Natrium als NaCl . Man löst die abgewogene Menge Substanz in einem Becherglase in Wasser, versetzt die Lösung mit Eisenchlorid in geringem Ueberschuss (man verwendet am besten eine Eisenlösung von bekanntem Gehalt), erhitzt nahezu zum Kochen und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss unter Zusatz von etwas Salmiak (Formulirung des Vorganges?). Sofort nach dem Absitzen des Niederschlags saugt man die farblose, heisse Flüssigkeit an der Pumpe auf einem mit Conus versehenen Filter ab und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus (Controle?). Das Filtrat dampft man zunächst in einer Porzellanschale ein, dann bei kleinerem Volumen der Flüssigkeit in einer vorher ausgeglühten und gewogenen Platinschale zur Trockene ab, verjagt durch vorsichtiges gelindes Erwärmen die Ammoniumsalze (?) (am besten bewegt man anfangs die Flamme beständig unter der Schale hin und her, um einseitige Erhitzung zu vermeiden) und erhitzt, wenn Dämpfe nicht mehr auftreten, etwas stärker, aber nur bis zur dunkelsten Rotglut der Schale, da Chlornatrium bei höherer Temperatur flüchtig ist. Nach dem Erkalten wägt man und berechnet das Natrium als wasserfreies Oxyd aus der erhaltenen Menge Kochsalz. Die Probe auf Gewichtconstanz ist auch hier anzustellen.

Phosphorsäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Man löst die abgewogene Salzmenge in einem Becherglase in Wasser, setzt in der Kälte etwas Chlorammonlösung und dann das sogenannte Magnesiagemisch zu,

so lange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Umrühren soll man die Gefässwände mit dem Glasstab nicht berühren. (Das Magnesiagemisch stellt man sich her durch Lösen von 10 g krystallisirtem Chlormagnesium und 14 g Salmiak in 130 cem Wasser, denen man 70 g concentrirtes Ammoniak zusetzte. Ein etwa entstehender Niederschlag ist abzufiltriren.) Man fügt alsdann noch ein Drittel des ganzen Volumens der Flüssigkeit Ammoniak zu und lässt circa 12 Stunden stehen. (Was bezweckt der Zusatz von Salmiak? Zusammensetzung des Niederschlags?) Der Niederschlag wird nach dem Abfiltriren mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Teil Ammoniak so lange gewaschen, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion mehr giebt (?). Länger setze man das Auswaschen nicht fort (?).

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 100° vom Filter möglichst losgemacht, in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und das Filter ebenso behandelt, wie es bei Chlorsilber geschehen. Hierauf wird der Tiegel vorsichtig gelinde erhitzt, bis Wasser und Ammoniak (?) entfernt sind, und dann 5 Minuten vor dem Gebläse geglüht. Das Endproduct ist pyrophosphorsaures Magnesium, das gewogen wird. (Vorgang beim Glühen?)

Wasser. Man wägt eine Portion Salz in einen ausgeglühten und gewogenen Platintiegel, erwärmt zuerst vorsichtig vom Griff des aufgelegten Deckels her und glüht später. Das Salz verliert hiebei zuerst alles Krystallwasser und schliesslich, indem es in Pyrophosphat übergeht, noch das Constitutionswasser (Formulirung?). Man glüht so lange, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen Gewichtsconstanz ergeben.

IV. Kupferkies, CuFeS_2 .

Hat man Mineralien zu analysiren, so müssen dieselben, um sie für die anzuwendenden Reagentien leicht angreifbar zu machen, sorgfältigst zerkleinert werden.

Zerkleinern. Man umwickelt einige Stückchen des Minerals mit Papier, zerkleinert sie im Stahlmörser und zerreibt sie dann in kleinen Portionen in einer Achatschale, so lange bis eine herausgenommene Probe der Substanz, zwischen den Fingern gerieben, sich mehlig anfühlt und zwischen den Zähnen nicht mehr

knirscht. In solcher Form werden Kupferkies und überhaupt alle Mineralien analysirt.

Am besten ist es, in einer Portion des Minerals den Schwefel, in einer zweiten Kupfer und Eisen zu bestimmen.

Kupfer, Eisen, Gangart. Das staubfeine Material wird in einen grossen Porzellantiegel (ungefähr 7 cm hoch, 8 cm weit) abgewogen und darin mit möglichst wenig Wasser eben befeuchtet. Ungefähr 15 Minuten später stellt man den Tiegel in ein mit kaltem Wasser gefülltes Schälchen, übergiesst auf einmal mit überschüssiger roter, rauchender Salpetersäure (15—20 ccm) und bedeckt sofort mit einem Uhrglas. Nachdem die unter Entwicklung roter Dämpfe vor sich gehende Reaktion vorüber ist, bringt man den bedeckten Tiegel auf das Wasserbad und digerirt so lange, bis der auf der Oberfläche schwimmende Schwefel oxydirt ist. So lange unoxydirter Schwefel vorhanden ist, muss durch Nachgiessen von rauchender Salpetersäure dafür gesorgt werden, dass der Inhalt des Tiegels nicht trocken wird. Dann nimmt man das Uhrglas ab, spritzt es in den Tiegel ab und verdampft vollständig bis zur Trockene. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in möglichst wenig Salzsäure gelöst, wobei man auch sieht, ob der Schwefel vollständig oxydirt ist. Die Flüssigkeit prüft man auf etwa vorhandene, ungelöste Gangart durch Umrühren mit einem Glasstab (Knirschen); ist solche vorhanden, so verdünnt man mit Wasser, wäscht das Unlösliche nach dem Abfiltriren sorgfältig aus, glüht und wägt.

In das in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben befindliche Filtrat oder, bei Abwesenheit von Gangart, in die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung des Abdampfungsrückstandes leitet man zur Fällung des Kupfers in der Wärme eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein (Vorgang?). Sofort nach dem Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser (?) gewaschen und bei 100° getrocknet.

Das so erhaltene Schwefelkupfer kann entweder in CuO oder in Cu_2S übergeführt und als solches gewogen werden.

Kupfer als CuO . In diesem Falle bringt man den getrockneten Niederschlag vom Filter in den früher zur Oxydation benutzten grossen Porzellantiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, fügt die Asche zum Niederschlag und führt die Oxydation mit Salpetersäure in ähnlicher Weise aus, wie es oben angegeben

wurde. Die Lösung des so entstandenen Kupfernitrats wird schliesslich mit reinem Aetzkali gefällt und das Kupfer als Oxyd gewogen (siehe II.).

Kupfer als Cu_2S . Bei der Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür, welche Methode vorzuziehen ist, verfährt man auf folgende Weise (vgl. Fig. 2). Man bringt das getrocknete Kupfersulfid in

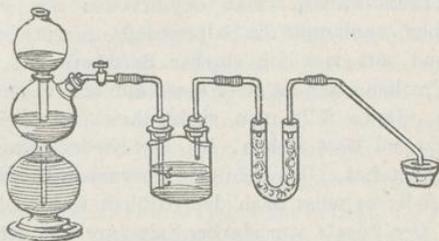


Fig. 2.

einen ausgeglühten und gewogenen sogenannten Rose'schen Tiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, wirft die Asche in den Tiegel, mengt die Substanz mittels eines Platindrahts mit reinen Schwefelblumen (sie dürfen beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen), bringt eine dünne Schicht Schwefel oben auf den Niederschlag und leitet nun durch Natronlauge gewaschenen und durch Chlorcalcium getrockneten Wasserstoff ohne zu erwärmen darüber, bis alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Man erhitzt dann mit einem guten Bunsen'schen Brenner zu schwacher Rotglut, lässt nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstoffstrom abkühlen, bringt in den Exsiccator und wägt (Vorgang?). Man wiederholt das Glühen im Wasserstoff, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen constantes Gewicht ergeben.

Eisen als Fe_2O_3 . Das eisenhaltige Filtrat vom Schwefelkupfer (in welcher Oxydationsstufe befindet sich das Eisen?) wird wenn nötig eingedampft oder mindestens zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs im Becherglase zum Sieden erhitzt und alsdann durch Zusatz von wenig Kaliumchlorat oder einigen Tropfen roter rauchender Salpetersäure oxydirt (?). Nach dem Verjagen des Chlors oder nachdem man bis zur Hellfärbung erwärmt hat, fällt man in der Hitze mit überschüssigem Ammoniak alles Eisen als Hydroxyd und filtrirt dasselbe noch heiss. Auf sorgfältiges

Auswaschen des Niederschlags hat man zu achten (Verhalten von Chlorammonium und Eisenoxyd beim Glühen?). Der Niederschlag wird sammt dem Filter noch feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht und hier ebenso getrocknet und geglüht, wie es in II. für Kupferoxyd angegeben wurde. Das Eisen wird schliesslich als Eisenoxyd gewogen.

Schwefel als BaSO_4 . Man oxydirt den Kupferkies genau ebenso wie oben, verdampft die Salpetersäure sorgfältig (?), nimmt den Rückstand mit ziemlich starker Salzsäure auf, verdampft wieder zur Trockene, nimmt in Wasser auf und säuert stark mit Salzsäure an. Dann fällt man siedendheiss mit heisser Chlorbaryumlösung und lässt stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Das gebildete Baryumsulfat wird nach II. weiter behandelt; es muss nach dem Glühen weiss sein (?).

NB. Der Zusatz von starker Salzsäure hat den Zweck, zu verhindern, dass mit dem schwefelsauren Baryum Eisensalze niederfallen.

Man kann auch Kupfer, Eisen und Schwefel in einer Portion des Minerals bestimmen; welches wäre dann der Gang der Analyse?

V. Dolomit.

(CaCO_3 , MgCO_3 und Gangart.)

Das nach IV. gepulverte und abgewogene Mineral (gegen 1 g) wird in einem mit Uhrglas bedeckten (?) Becherglase in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Etwa ungelöst bleibende Gangart ist wie bei IV. zu behandeln. Es ist nicht zu vergessen, das Uhrglas in das Becherglas abzuspritzen.

Calcium als CaO . Zu der warmen Lösung fügt man einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit darnach riecht. (Warum ist ein Zusatz von Salmiak nicht mehr nötig und weshalb muss solcher vorhanden sein?) Dann lässt man circa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt die Flüssigkeit ohne Anwendung der Saugpumpe ab und wäscht den aufs Filter gebrachten Niederschlag mit heissem Wasser gut aus (Controle?). Man giesse nicht eher wieder Wasser auf das Filter, als bis die Flüssigkeit vollständig abgetropft ist, sonst geht dieselbe leicht trüb durch. Der Niederschlag (Formel?) wird nach dem Trocknen in einem tarirten Platintiegel bei aufgelegtem Deckel zuerst über der einfachen

Gasflamme, dann circa 10 Minuten lang über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht (Endprodukt?).

NB. Da das Calciumoxalat bei der Fällung leicht etwas oxalsaures Ammonium-Magnesium mit niederreist, so empfiehlt es sich für genaue Analysen, den Niederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von neuem durch Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumoxalat zu fällen und dann wie oben zu behandeln. Die beiden Mg-haltigen Filtrate sind dann zu vereinigen.

Magnesium als $Mg_2P_2O_7$. Das Filtrat (resp. die Filtrate) vom Calciumoxalat, worin das Magnesium enthalten ist, wird wenn nötig auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Erkalten durch eine Lösung von gewöhnlichem, phosphorsaurem Natrium die Magnesia als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt. (Die Bedingungen der Fällung und die weitere Behandlung siehe III.)

Kohlensäure durch Gewichtsverlust.

1. Methode. (Bei allen Carbonaten anwendbar, welche in der Glühhitze dissociiren.) Die Kohlensäure wird, durch bis zur Gewichtskonstanz wiederholtes, 10 Minuten langes Glühen der im Platintiegel abgewogenen Substanz über dem Gebläse bestimmt. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des in dem Mineral enthaltenen Kohlendioxydes.

2. Methode.¹⁾ (Bei allen Carbonaten anwendbar, welche durch Salzsäure leicht zersetzt werden.) Hiezu ist, vgl. Fig. 3, Folgendes erforderlich:

1) Ein Apparat zur Kohlensäurebestimmung nach Bunsen. a, b und c sind trennbare Teile, die durch einfaches Einsetzen zusammengefügt werden können; die Dichtungen werden durch Stückchen dünnen Gummischlauchs bewirkt, welche mit etwas Olivenöl angefettet sind. a ist ein Rohr, welches mit Chlorcalcium gefüllt ist; zu dessen Fällung bringt man zuerst etwas Baumwolle in die Kugel und drückt dieselbe mit einem Glasstabe an, füllt dann mittels einer Pincette mit erbsengrossen Stückchen granulirten Chlorcalciums nahezu voll und setzt einen Baumwollenpfropf darauf. Zum Verschluss dient ein guter, durchbohrter Kork, der ein kurzes Glasröhrchen trägt und aussen mit Siegelack zu überziehen ist. Durch das so zubereitete Chlorcalciumrohr leitet man 10 bis 15 Minuten einen mässigen Strom Kohlensäure und verdrängt dann die Kohlensäure wieder durch Durch-

1 Nur für Chemiker.

saugen von Luft mittels der Pumpe (?). Dann ist es zum Gebrauche bereit. b ist ein Kölbchen, das zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz dient; c ist das Säurereservoir, welches zur Hälfte mit 5procentiger Salzsäure beschickt wird; d eine Platinschlinge zum Aufhängen des Apparates an der Wage.

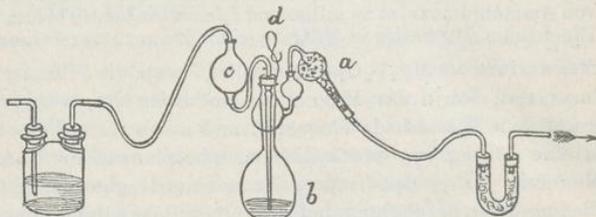


Fig. 3.

2) Eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Woulf'sche Flasche.

3) Ein Chlorcalciumrohr, welches wie eben beschrieben beschickt und nach dem Gebrauche durch zwei kurze Stückchen Gummischlauch, welche einerseits rund geschmolzene Glasstäbchen tragen, verschlossen wird (?).

4) Eine Bunsen'sche Pumpe nebst längerem Gummischlauch, der gut auf das Chlorcalciumrohr passt und mit einer Klemmschraube versehen ist, um später den Luftstrom reguliren zu können.

Beschickung des Apparates. Man entfernt den Teil c und bringt in das Kölbchen b aus einem längeren, engen Wägeböhrchen ungefähr 1 g des feinst gepulverten Dolomits, worauf der mit 5procentiger Salzsäure zur Hälfte gefüllte Teil c wieder eingesetzt wird. Alsdann lässt man den äusserlich sorgfältig gereinigten Apparat, welcher an beiden Enden mit Kautschukverschlüssen versehen ist, eine Stunde im Wägezimmer stehen, nimmt hierauf die Verschlüsse ab und wägt.

Ausführung der Analyse. Man befestigt an dem Ende des Chlorcalciumrohres a einen Kautschukschlauch und lässt durch Ansaugen Salzsäure aus der Kugel c in das Kölbchen b übersteigen. Die Kohlensäure entweicht durch a, wo durch das Chlorcalcium das mitgeführte Wasser zurückgehalten wird; die Wirkung der Salzsäure kann man durch gelindes Erwärmen unterstützen.

Sobald das Carbonat vollständig zersetzt ist, fasst man den Apparat an dem Halse mit der Hand und bewegt ihn vorsichtig über einer kleinen Gasflamme, so dass die Flüssigkeit in ganz gelindes Sieden kommt; man darf nur so lange erwärmen, als man den Apparat noch bequem mit den Fingern halten kann. Nachdem diese Operation in entsprechenden Pausen zwei bis dreimal wiederholt ist, lässt man den Apparat erkalten. Nun verbindet man ihn unter Einschaltung des Chlorcalciumrohres mit der Saugvorrichtung, wie es aus der Figur ersichtlich ist. Man lässt alsdann mittels der Pumpe einen langsamen Luftstrom, der eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Woulf'sche Flasche passirt hat (?), (man zähle 2—3 Blasen in der Sekunde) durch das ganze System 10—15 Minuten lang streichen; derselbe dient dazu, die im Gefässe b noch vorhandene Kohlensäure zu verdrängen. Nach Unterbrechung des Luftstromes erhitzt man die Flüssigkeit in b nochmals zum gelinden Sieden, lässt wieder erkalten und saugt abermals 10 Minuten Luft durch. Alsdann wird der Apparat ausgeschaltet, äusserlich sorgfältig gereinigt und nach einstündigem Stehen im Wägezimmer gewogen. Erwärmen und Durchsaugen von Luft ist bis zur Gewichtsconstanz zu wiederholen. Der Verlust entspricht der ausgetriebenen Kohlensäure.

VI. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$.

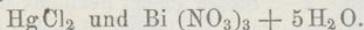
Blei als $PbSO_4$. I. Verfahren: In einem ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel wägt man reines, krystallisirtes Bleinitrat ab, löst das Salz in etwas Wasser, setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zu und verdampft zunächst auf dem Wasserbade. Später erwärmt man gelinde und sehr vorsichtig über der freien Flamme, indem man den Tiegel zweckmässig auf Asbest stellt, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist. Schliesslich erhitzt man etwas stärker, lässt den Tiegel erkalten, wägt das gebildete $PbSO_4$ und rechnet auf Bleinitrat um.

II. Verfahren: Die abgewogene Menge Bleinitrat wird in mässig viel Wasser gelöst und alsdann der Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach circa 12stündigem Stehen wird das gebildete Bleisulfat filtrirt, zuerst mit sehr verdünnter Schwefelsäure, dann mit einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol und schliesslich bis zur Verdrängung der Säure mit Alkohol aus-

gewaschen (?). Auf die vollständige Entfernung der Säure ist besonders zu achten, da sonst das Filter beim Trocknen verkohlt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird vom Filter möglichst vollständig losgelöst und in einen gewogenen Porzellan-tiegel gebracht; das Filter verbrennt man für sich am Platindraht und gibt dessen Asche in den Tiegel, worauf man zuletzt bei abgenommenem Deckel (?) mässig glüht. Der Rückstand ist Bleisulfat, das gewogen wird.

Am bequemsten bestimmt man das Blei elektrolytisch als Bleidioxyd (?).

VII. Quecksilberchlorid und Wismutnitrat.



Wismut als Bi_2S_3 . Man löst gegen 1 g des Gemenges in wenig Wasser, setzt Chlornatriumlösung zu und verdünnt stark mit Wasser, wodurch das Wismut als basisches Chlorwismut BiOCl gefällt wird. Nach einiger Zeit prüft man, ob ein weiterer Wasserzusatz noch eine Trübung hervorruft. Erkennt man die Fällung als beendet, so saugt man das gebildete Wismutoxychlorid ab und wäscht es mit kaltem Wasser völlig aus. Das noch feuchte Oxychlorid löst man alsdann auf dem Filter in warmer Salzsäure, wäscht das Filter sorgfältig mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und fällt das Wismut durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid (?). In der Zwischenzeit hat man ein Filter von geeigneter Grösse bei 105° getrocknet und gewogen.

NB. Zum Trocknen der Filter werden dieselben auf einem Uhrglas eine Stunde lang im Trockenkasten auf 105° erhitzt und dann mittels einer Pincette direkt aus dem Trockenkasten in ein mit Glasstopfen verschliessbares, weites Wägeröhrchen eingeführt. Nach kurzer Zeit kann gewogen werden. Das Trocknen muss bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt werden. Regel ist, dass zur Aufnahme der Filter, seien dieselben nun leer oder mit Substanz gefüllt, dienende Wägeröhrchen nicht zu erhitzen.

Zur Filtration von Niederschlägen, welche nicht über 150° erhitzt werden dürfen, eignet sich in vielen Fällen der Goochtiegel mehr als das getrocknete Filter. Solche Niederschläge sind beispielsweise Bi_2S_3 , HgS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_5 etc. Der Goochtiegel ist schneller auf constantes Gewicht zu bringen und gestattet schnellere Filtration als das getrocknete Papierfilter.

In das wie angegeben vorbereitete Filter wird nun das Schwefelwismut abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus-

gewaschen (?). Um etwa vorhandenen Schwefel zu entfernen, wäscht man dann den Niederschlag 3—4 mal mit Alkohol, füllt das Filter 4 mal mit Schwefelkohlenstoff an und verdrängt schliesslich letzteren wieder durch Alkohol; hierauf trocknet man den Niederschlag, ohne ihn aus dem Trichter zu nehmen, im Dampftrockenkasten, faltet dann das Filter paketartig zusammen, trocknet es auf einem Uhrglas bei $105^{\circ} \frac{1}{2}$ —1 Stunde und wägt im Wägeröhrchen. Es ist auf Procente krystallisirtes Wismutnitrat umzurechnen.

Quecksilber. 1. Methode. Das Filtrat von Wismutoxychlorid welches das Quecksilberchlorid enthält, wird, wenn es zu verdünnt ist, eingeengt und in der Kälte mit überschüssiger phosphoriger Säure versetzt (Vorgang?). Man lässt circa 12 Stunden stehen, sammelt dann das vollständig als Chlorür gefällte Quecksilber auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet bei 105° , wägt als $HgCl$ und berechnet auf $HgCl_2$.

2. Methode. Statt das Quecksilber als Chlorür abzuscheiden, kann man dasselbe auch durch Schwefelwasserstoff fällen, das gebildete Quecksilbersulfid auf einem bei 105° getrockneten Filter abfiltriren und mit Wasser auswaschen. Den dem Schwefelquecksilber etwa beigemengten Schwefel entfernt man genau ebenso, wie es bei Schwefelwismut angegeben ist, trocknet hierauf den Niederschlag bei 105° und wägt.

Diese Methode ist ebenso genau als die erste und hat überdies den Vorzug grosser Bequemlichkeit für sich.

VIII. Bestimmung des Arsens in arsensaurem Kalium (KH_2AsO_4) durch Destillation.

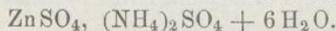
Das Arsen lässt sich nur in dem Falle, dass es als Trioxyd vorhanden ist, durch Destillation mit Salzsäure als Arsenrichlorid (?) abscheiden und im Destillat als Arsentrisulfid (oder jodometrisch, siehe im II. Teil) bestimmen. In den meisten Fällen aber erhält man Arsen als Arsensäure; um nun auch hier das Destillationsverfahren anwenden zu können, ist der Zusatz von Ferrochloridlösung nötig, wodurch die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird, welche dann durch Destillation mit Salzsäure als Trichlorid abgetrieben werden kann.

Man bringt die abgewogene Menge Substanz (circa 0,1—0,2 g) in einen Rundkolben von ungefähr 600 ccm Inhalt mit langem

Halse, welcher schräg unter einem Winkel von circa 45° gestellt und durch ein gebogenes Glasrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient ein Erlenmeyer'scher Kolben von circa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt. Zur Verbindung der Glasröhre mit dem Rundkolben verwendet man einen gut passenden Korkstopfen. Man löst die Substanz in Salzsäure, setzt 10 bis 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ferrochlorid und soviel circa 20 procentige Salzsäure (4 Teile rauchender Säure und 3—4 Teile Wasser) zu, dass die Flüssigkeit ein Volumen von circa 150 ccm einnimmt, und erhitzt zum Kochen, so dass in der Minute 2 bis 3 ccm übergehen. Wenn das Volumen des Kolbeninhalts auf circa 30 bis 35 ccm gesunken ist, so unterbricht man die Destillation. Die Punkte, bis zu welchen die Volumina 150 ccm resp. 30 bis 35 ccm reichen, hat man vorher durch auf den Kolben aufgeklebte Papierstreifen bezeichnet. Bei kleinen Mengen von Arsen (bis 0,01 g) genügt einmalige Destillation, bei grösseren Mengen fügt man zu dem abgekühlten Kolbeninhalt vom neuem 100 ccm 20 procentiger Salzsäure und etwas FeCl_2 -Lösung und destillirt wieder bis auf 30 ccm ab, nötigenfalls wird diese Operation wiederholt, auf alle Fälle aber so lange, als das Destillat noch eine Arsenreaktion gibt. Das im sauren Destillate enthaltene Arsen wird durch Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt (?), der Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen.

Die Bestimmung des Arsens neben sämtlichen Metallen kann nach dieser Methode bewerkstelligt werden und ist ausser bei Gegenwart von Zinn und Antimon eine vollständige. Sind grössere Mengen von diesen Metallen zugegen, so gehen sehr kleine Mengen derselben in das Destillat. Für die Bestimmung von Arsen allein ist dies gleichgültig, da die mit übergegangenen geringen Mengen der beiden anderen Metalle aus der stark sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

IX. Zink-Ammoniumsulfat.



Die Krystalle werden wie früher angegeben zerrieben, getrocknet und in ein Röhrchen gefüllt.

Ammoniak als Pt. Zur Bestimmung desselben bedient man sich desselben Destillationsapparates wie bei der Arsendestillation. Ein Rundkolben von mittlerer Grösse, der zur Aufnahme der Substanz dient, wird direkt mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Als Vorlage dient eine Volhard'sche Vorlage, welche mit verdünnter Salzsäure soweit gefüllt wird, dass die nach der Birne führende Oeffnung eben verschlossen ist. Das Kühlrohr ist mit der Vorlage durch einen dicht schliessenden Kautschukstopfen verbunden und endet etwas oberhalb des Flüssigkeits-Niveaus. Man bringt die abgewogene Substanz in den Rundkolben, setzt eine genügende Menge mässig concentrirter Natronlauge zu und erhitzt den Kolbeninhalt so lange zum gelinden Sieden, bis wenigstens $\frac{1}{3}$ der im Kolben anfänglich enthaltenen Flüssigkeit abdestillirt ist (Vorgang?). Man giesst dann den Inhalt der Vorlage in eine kleine Porzellanschale, spült die Vorlage wiederholt mit Wasser sorgfältig aus, setzt überschüssige reine Platinchloridlösung zu (die Lösung darf beim Abdampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser keinen Rückstand hinterlassen, näheres siehe XVI.) und verdampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene. Den Rückstand übergiesst man mit einem Gemisch von drei Volumen Alkohol und ein Volumen Aether, lässt kurze Zeit stehen, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung aus, trocknet bei 100° und glüht in einem gewogenen bedeckten Platintiegel vorsichtig, bis das Filter vollständig verkohlt ist, später bei Luftzutritt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Es bleibt metallisches Platin zurück, das gewogen und auf Ammoniak umgerechnet wird.

NB. Die Ammoniakbestimmung kann unter Anwendung desselben Apparates auch titrimetrisch ausgeführt werden, indem man in die Vorlage eine bestimmte Menge titrirter Säure gibt und nach dem Ueberdestilliren des Ammoniaks den Rest an freier Säure mittels Normalalkali bestimmt. Näheres siehe im II. Teil unter Alkalimetrie.

Zink als ZnO. Man löst die abgewogene Menge Salz in einem Erlenmeyerschen Kolben in Wasser und versetzt mit einer reichlichen Menge einer Lösung von Schwefelcyanammonium. Hierauf setzt man das Gefäss auf das Wasserbad, erwärmt auf circa $60-70^{\circ}$ und leitet in die Flüssigkeit 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, wobei nach und nach alles Metall als

weisses Schwefelzink ausfällt. Dasselbe wird nach dem vollständigen Absitzen, und nachdem man sich überzeugt hat, dass durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr bewirkt wird, abfiltrirt, mit Wasser, dem etwas Rhodanammonium zugesetzt ist, ausgewaschen und bei bedecktem Trichter in erwärmter Salzsäure gelöst. Die Lösung lässt man direkt in eine ausgeglühte und vorher gewogene Platinschale fließen, dampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ab, setzt überschüssiges, reines geschlämmtes Quecksilberoxyd zu, bis die Masse ein gelbes Aussehen hat, dampft wieder ab (der Abdampfungsrückstand muss gelb gefärbt sein durch überschüssiges Quecksilberoxyd) und glüht unter dem Abzuge. Das zurückbleibende Zinkoxyd wird als solches zur Wägung gebracht. Princip der Methode und Formulirung der einzelnen Phasen derselben?

Wasser. Die abgewogene Salzmenge wird in einem Porzellan- oder Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz bei 150° im Luftbade erhitzt.

X. Eisen und Aluminium.

Eisen als Fe_2O_3 . Die abgewogene Substanz, ein Gemenge von gewöhnlichem und Eisenalaun, wird in wenig Wasser aufgenommen und in kleinen Portionen in heisse Natronlauge (aus metallischem Natrium zu bereiten; Vorsicht!), welche sich in einer Platinschale auf dem Wasserbade befindet, eingetragen (Vorgang?). Man verdünnt mit Wasser, saugt das gefällte alkalihaltige Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit heissem Wasser und fällt es nach dem Lösen in Salzsäure nochmals durch Ammoniak in der Siedehitze. (Die weitere Behandlung des Niederschlags siehe IV.)

Aluminium als Al_2O_3 . Das alkalische Filtrat, welches die Thonerde enthält, wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt (Vorgang?). Nachdem das überschüssige Ammoniak weggekocht ist, wird der Niederschlag abgesaugt und nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, wo er bei aufgelegtem Deckel getrocknet, dann gelinde und später stark geglüht und gewogen wird. Der Glührückstand muss weiss sein (?).

Eisen und Aluminium werden am zweckmässigsten durch Combination von Gewichts- und Massanalyse bestimmt. Vgl. II. Teil, Permanganatmethoden.

XI. Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat.

KMnO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Chrom als Cr_2O_3 . Man löst das abgewogene Gemenge in einem Kölbchen, in welches ein Trichter gesetzt ist, in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und kocht, bis die Chlorentwicklung nachlässt; hierauf setzt man noch einige Tropfen Alkohol zu und kocht wieder, bis die Reduction beendet ist (Formulirung des Vorgangs?). Man verdampft dann den grössten Teil der freien Säure, neutralisirt den Rest derselben in der Wärme möglichst mit kohlensaurem Natrium (bei viel Säure nimmt man zweckmässig krystallisirtes Salz) und setzt zur völligerkalteten Flüssigkeit frisch bereitetes geschlämmtes Baryumcarbonat in geringem Ueberschuss, worauf man das Ganze einige Zeit in der Kälte stehen lässt, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Man saugt ab und wäscht hierauf den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, löst ihn vorsichtig in Salzsäure, entfernt das in Lösung befindliche Baryum durch Schwefelsäure in der Siedehitze und filtrirt nach dem Absetzen. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt zur Fällung des Chroms als Hydroxyd. Nun wird so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, dann wird der Niederschlag abgesaugt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, wo er bei aufgelegtem Deckel zuerst getrocknet, dann gelinde und zuletzt stark geglüht wird.

Mangan als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Aus dem Filtrate von der Fällung mittels Baryumcarbonats, welches Manganchlorür und Chlorbaryum enthält, wird zuerst das Baryum durch Schwefelsäure entfernt. Alsdann versetzt man die eventuell eingeengte und durch Ammoniak nahezu neutralisirte Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von Natriumphosphat, löst den entstandenen weissen Niederschlag (?), ohne ihn abfiltrirt zu haben, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, alsdann wird auf dem Wasserbade erwärmt,

bis der Niederschlag (?) in Form von krystallinischen Flittern sich abgesetzt hat, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem Porzellantiegel geglüht und gewogen, wie bei der Phosphorsäurebestimmung angegeben (siehe Nr. III.). Das Manganpyrophosphat $Mn_2P_2O_7$ ist auf Kaliumpermanganat $KMnO_4$ umzurechnen.

II. Abschnitt.

XII. Arsenige Säure und Brechweinstein.

Man bringt ca. 1 g des abgewogenen Gemenges in ein Becherglas, erwärmt mit einer verdünnten Lösung von reinem Aetzkali (?) und setzt dann überschüssige Salzsäure zu, wobei klare Lösung erfolgen soll. In letztere leitet man bis zur vollständigen Ausfällung der Metalle Schwefelwasserstoff ein, saugt den Niederschlag (?) ab und spült ihn nach dem Auswaschen mittels einer Federfahne in einen grossen Porzellantiegel (Grösse wie bei IV.). Den auf dem Filter verbleibenden Rest löst man im Trichter in verdünnter Kalilauge (?), welche man direkt in den Tiegel laufen lässt, und wäscht das Filter sorgfältig aus (Controle?). Ist der Tiegel über die Hälfte gefüllt, so muss die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingengt werden. Nachdem dies geschehen, löst man 8—10 g Stangenkali in derselben auf und leitet nun (siehe Fig. 4) in diese alkalische Flüssigkeit unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen lebhaften Strom von luftfreiem, mit Wasser gewaschenem Chlor, wobei der Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt zu halten ist. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die Flüssigkeit dauernd stark nach Chlor riecht; bleibt Schwefel ungelöst, so ist es nötig, von neuem Alkali zuzusetzen. (Was enthält schliesslich die alkalische Lösung?) Man nimmt dann das Zuleitungsrohr aus der Flüssigkeit und bringt an seine Stelle einen kleinen Trichter. Ersteres wird mit etwas Salzsäure in ein kleines Bechergläschen abgespült; diese Salzsäure fügt man hierauf allmählich durch den Trichter zur alkalischen Lösung und fährt mit dem vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade fort, bis die Lösung stark sauer ist (Vorgang?). Man wartet, bis die Chlorentwicklung sehr schwach geworden ist, nimmt dann das Uhrglas vom Tiegel ab und dampft die Lösung auf dem Wasser-

bad
neu
cent
kan
Kol

gies
Flü.
wob
abs
sof
Luf
dur
auf
zuer
Sch
und

bade bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein. Man setzt von neuem das gleiche Volumen concentrirter Salzsäure zu und concentrirt wie oben, bis kein freies Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Endlich spült man die Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben von circa 1 Liter Inhalt.

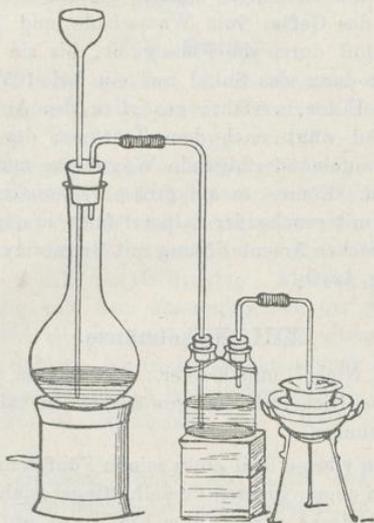


Fig. 4.

Antimon als Sb_2S_5 . Zu der völlig erkalteten Lösung giesst man frischgesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht (auf 0,1 Antimon etwa 130 ccm), wobei sich das Antimon rasch in roten Flocken als Pentasulfid abscheiden muss. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird sofort durch einen lebhaften, mittels der Saugpumpe erzeugten Luftstrom völlig verjagt, wovon man sich überzeugen muss (wodurch?). Das gefällte Antimonpentasulfid wird an der Saugpumpe auf ein bei 105^0 getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, zuerst mit Wasser, dann 3–4mal mit Alkohol, ebenso oft mit Schwefelkohlenstoff, schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen und dann bei 105^0 im Luftbade bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

Arsen als As_2S_5 . Das Filtrat, welches das Arsen enthält, bringt man in ein grosses Becherglas, welches nur zur Hälfte gefüllt sein darf, bedeckt mit einem durchbohrten Uhrglas, erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade bei 70° und leitet dann 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, wodurch alles Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Kann man keine weitere Fällung mehr beobachten, so nimmt man das Gefäss vom Wasserbade und leitet langsam Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, bis sie völlig erkaltet ist. Man saugt dann das Sulfid auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter, verfährt bezüglich des Auswaschens wie bei Antimon und wägt nach dem Trocknen des Niederschlags bei 105° ; zwei aufeinanderfolgende Wägungen müssen Gewichtskonstanz ergeben. Kommt es auf grosse Genauigkeit an, so pflegt man das As_2S_5 mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren und aus der ammoniakalischen Arseniatlösung mit Magnesiamixtur zu fällen. Wägung als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

XIII. Nickelmünze.

Sie enthält Nickel und Kupfer. Auf Spuren von Eisen und Zink, welche die Nickelmünzen gewöhnlich enthalten, ist keine Rücksicht zu nehmen.

Man löst den vierten Teil eines reinen Fünfpennigstücks nach dem Abwägen in einem grossen Porzellantiegel (siehe IV.), der mit einem Uhrglas bedeckt wird, unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockene ein, spült den Rückstand mit Wasser vollständig in ein Becherglas, säuert schwach mit Salzsäure an (?) und fällt in der Kälte das Kupfer durch halbständiges Einleiten von Schwefelwasserstoff aus (Controle?).

Kupfer als Cu_2S . Das gefällte Kupfersulfid werde als Cu_2S zur Wägung gebracht. Man verfare nach IV.

Nickel als NiO . Das Filtrat vom Schwefelkupfer, welches das Nickel enthält, wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs zum Kochen erhitzt und der eventuell abgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Die erhaltene Lösung erhitzt man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zum Sieden und versetzt mit reinem Aetzkalk im Ueberschuss. Das hiedurch gefällte Nickelhydroxydul wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit durch

Decantation auf ein Filter, dann auf dem Filter noch einigemal mit heissem Wasser gewaschen, feucht mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, getrocknet, geglüht und als Nickeloxyd gewogen. Das geglühte und gewogene Nickeloxydul muss mit Wasser befeuchtet und auf einen etwaigen Gehalt an Alkali mit Curcumapapier geprüft werden (?).

XIV. Granat.

Das Mineral wird zunächst im Stahlmörser zerkleinert, und dann in der Achatschale zu einem äusserst feinen, unfühlbaren Pulver zerrieben. Von diesem wäge man 0,5—1,0 g in einen geräumigen Platintiegel, bringe die sechsfache Menge eines trockenen, gepulverten Gemisches von Kaliumcarbonat (7 Teile) und Natriumcarbonat (5 Teile) hinzu, und bewirke durch vorsichtiges Umrühren mit einem dünnen Glasstabe eine gleichförmige Mischung des Silicatpulvers mit den Carbonaten. Alsdann erhitze man zunächst vorsichtig mit dem Bunsenbrenner bis zum Zusammensintern der Masse, und schliesslich bei aufgelegtem Deckel längere Zeit über dem Gebläse, bis in der geschmolzenen Masse kein Auftreten von Gasblasen mehr zu beobachten ist (?). Hatte man fein genug gepulvert, so ist alsdann das Silicat vollständig aufgeschlossen (?).

Man lasse erkalten, bringe den Tiegel und den Deckel in ein möglichst hohes Becherglas, giesse Wasser zu, bis der Tiegel gerade bedeckt ist, und füge dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen Salzsäure hinzu, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr stattfindet. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas zu bedecken.

Kieselsäure. Man bringe die salzsaure Lösung mit der darin suspendirten Kieselsäure in eine Porzellan- oder besser in eine Platinschale; Tiegel und Deckel sind natürlich sorgfältig abzuspülen. Dann dampfe man auf dem Wasserbade ein und erhitze den Rückstand auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange, bis derselbe staubig trocken geworden ist, befeuchte alsdann mit 10—15 Tropfen verdünnter Salzsäure und wiederhole das Eintrocknen. Erst nach zweimaligem, vollständigem Eintrocknen kann man sicher sein, dass die Kieselsäure ganz unlöslich geworden ist. Sodann digerire man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure, filtrire die Lösung von der Kieselsäure ab,

wasche gut aus (Controle auf Cl!), bringe das Filter feucht in einen Platintiegel, trockne durch vorsichtiges Erhitzen vom Deckelgriff aus, verbrenne, glühe und wäge.¹⁾

Eisen und Aluminium. Das Filtrat von der Kieselsäure wird in einer Porzellan- oder Platinschale mit kohlenstofffreiem (?) Ammoniak²⁾ in geringem Ueberschuss versetzt, erwärmt und das Gemenge von Aluminium- und Eisenoxydhydrat abgesaugt. Auf das Auswaschen ist grosse Sorgfalt zu verwenden. Den Niederschlag bringt man durch Abklatschen möglichst vollständig in eine Porzellanschale, wäscht das wieder zusammengelegte und in den Trichter eingesetzte Filter mit warmer, verdünnter HCl völlig aus (die salzsaure Lösung lässt man gleich in die Schale mit dem Niederschlag eintropfen), fügt eventuell noch etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zur völligen Lösung und dampft die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum ein. Man verdünnt mit etwas Wasser und gießt die Lösung in kochend heisse, in einer Porzellanschale befindliche Natronlauge (1 g metallisches Na auf 100 cem Wasser). Das gefällte Eisenoxydhydrat wird abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, mit dem Filter feucht in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, verbrannt, geblüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das Filtrat versetze man mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, fälle das Aluminium mit Ammoniak, filtrirte ab und bestimme als Al_2O_3 .

Anmerkung. Sowohl der Eisen-, als auch der Aluminiumniederschlag lässt sich von Alkali nur sehr schwierig durch Auswaschen völlig befreien; bei genauen Analysen muss man daher beide Niederschläge in Salzsäure lösen und nochmals mit Ammoniak fällen. Das Eisenoxydhydrat kann man auf dem Filter lösen, die Thonerde muss durch Abklatschen vom Filter möglichst entfernt werden, bevor man in Salzsäure löst.

1) Meist enthält die Kieselsäure geringe Mengen Eisen, das sich durch Auswaschen nicht ganz entfernen lässt. Bei genauen Analysen übergiesst man daher das SiO_2 nach dem Wägen mit etwa 1 cem Flusssäure, fügt 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, dampft zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand bis zu eben beginnender Rotglut (?). Dann wägt man wieder und bringt das zurückgebliebene Fe_2O_3 von dem SiO_2 in Abzug. Dasselbe ist sodann in einigen Tropfen conc. Salzsäure zu lösen und mit dem Filtrat von der Kieselsäure zu vereinigen.

2) Nötigenfalls ist eine kleine Quantität Ammoniak durch Destilliren über Kalk von Kohlensäure zu befreien.

Mangan. Die meisten Granaten enthalten kleine Mengen (bis zu 1% Mangan,¹⁾ welches sich fast vollständig in dem Filtrat von Eisen und Aluminium vorfindet. Um dasselbe zu bestimmen, versetzt man die ammoniakalische Lösung mit circa $\frac{1}{2}$ ccm reinem Wasserstoffsuperoxyd, lässt 24 Stunden bei mässiger Wärme stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag (?) ab und bestimmt das Mangan entweder als Pyrophosphat (siehe Nr. XI.) oder als Sulfat (durch Lösung in Salzsäure, Eindampfen nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und schwaches Glühen).

Calcium und Magnesium werden im Filtrat nach der bei Dolomit (Nr. V.) gegebenen Vorschrift getrennt und bestimmt.

Man berechne aus dem Resultat der Analyse die Formel des Minerals! (Siehe S. 8.)

XV. Kohlensäurebestimmung.

Bestimmungsweisen der Kohlensäure durch Glühen oder Behandlung mit Salzsäure zersetzbarer Substanzen nach den sogenannten Verlustmethoden sind schon früher (V.) angeführt worden.

Die Methode der direkten Wägung ist allgemein anwendbar bei den Carbonaten. Folgende Apparate sind erforderlich:

1) Ein Kaliapparat, welcher zur Absorption der Kohlensäure dient. Derselbe wird mit concentrirter Kalilauge (1 Teil Aetzkali auf 2 Teile Wasser) gefüllt und zwar saugt man so viel davon in den Apparat, dass die drei unteren Kugeln etwas mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Man befestigt ferner an ihm mittels eines durchbohrten Korkstopfens ein kleines Röhrchen, das in eine verengte offene Spitze ausläuft und auf folgende Weise beschickt wird. Zunächst an die Spitze bringt man etwas Glaswolle, auf diese eine Schicht von grobkörnigem Natronkalk, wieder etwas Glaswolle, dann schliesst man mit einem durchbohrten Stopfen, verbindet das Röhrchen mit der kleineren Kugel des Kaliapparates und verstreicht den Kork mit einer dünnen Schichte feinen Siegelacks. Bei Nichtgebrauch des Kaliapparates verschliesst man seine Enden mit Stückchen Gummischlauch, in die man gut passende rundgeschmolzene Glasstäbchen steckt. Am (Liebig'schen) Apparat

¹⁾ Erkennbar an der grünen Farbe der nach dem Aufschliessen erhaltenen Schmelze.

wird ferner ein Platindraht in Form einer Schlinge angebracht, mittels deren er am Wagbalken aufgehängt werden kann.

2) Zwei Chlorcalciumröhren zum Trocknen von Kohlensäure und Luft. Herstellung und Handhabung siehe unter V.: Sättigen mit Kohlensäure und Entfernen der nicht absorbierten Kohlensäure durch einen Luftstrom.

3) Eine Bunsen'sche Pumpe mit einem längeren Kautschukschlauch, welcher gut auf das Chlorcalciumrohr passt und an dem sich eine Klemmschraube befindet, um später den Luftstrom regulieren zu können. Die Pumpe wird vor dem Versuch mit dem Kaliapparat verbunden und die Klemmschraube so gestellt, dass beim Saugen der Pumpe ein langsamer Luftstrom (man zähle höchstens 2 Blasen in der Sekunde) den Kaliapparat passirt.

4) Ein Verbrennungsrohr von ca. 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Dieses muss innerlich vollkommen von Staub und Feuchtigkeit befreit werden. Die Kanten der beiden Enden sind rund zu schmelzen.

5) Ein Porzellanschiffchen zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz und des zur Zersetzung dieser dienenden Kaliumdichromates.

6) Eine Woulf'sche Flasche mit Natronlauge, mittels welcher der später durch den Apparat zu saugende Luftstrom von Kohlensäure befreit werden soll.

Ausführung der Analyse.

Wägung des Kaliapparates. Nachdem derselbe äusserlich sorgfältig gereinigt worden ist und zur Ausgleichung der Temperatur eine Stunde im Wägezimmer gestanden hat, wird er nach Entfernung der Verschlüsse gewogen.

Beschickung der Röhre und des Schiffchens. Man vermischt die zu analysirende Substanz in einer kleinen Achatreischale mit etwa dem 4fachen Gewicht trockenen Kaliumdichromates und verreibt zu einem feinen Pulver. Dieses füllt man in das Schiffchen und entfernt die in der Reibschale noch haftenden Teilchen durch gepulvertes Dichromat, das man zuoberst auf das Schiffchen verteilt. Dieses wird dann bis in die Mitte des Verbrennungsrohres eingeschoben, ohne dass von der Beschickung etwas im Rohre verstreut wird.

Zusammenstellung des Apparates. (Fig. 5.) Man legt das Verbrennungsrohr in einen kleinen Verbrennungssofen und verbindet es mittels eines Kautschukstopfens mit einem Chlorcalciumrohr, welches weiter mit dem gewogenen Kaliapparat durch einen Kautschukschlauch in Verbindung gebracht wird, und zwar so, dass die grössere Kugel dem Chlorcalciumrohr benachbart ist. An das Röhrchen des Kaliapparates befestigt man das zweite Chlorcalciumrohr, damit während des Versuches keine Feuchtigkeit in den Kaliapparat dringen kann. Alle Verschlüsse müssen luftdicht sein. Prüfung darauf vor Beginn der Operation. Das andere Ende des Verbrennungsrohres wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem ein durch Kautschukschlauch mit der Woulf'schen Flasche verbundener Glashahn steckt.

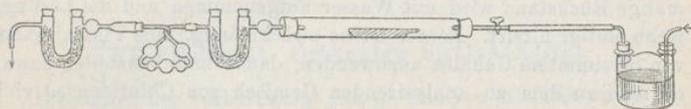


Fig. 5.

Ausführung. Nachdem man den Glashahn geschlossen hat, wird das Verbrennungsrohr an dem dem Kaliapparat zugekehrten Ende beginnend langsam erhitzt, bis schliesslich der Inhalt des Schiffchens zusammenschmilzt und die Gasentwicklung nachgelassen hat. Dies erkennt man daran, dass keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat getrieben werden. Nun befestigt man das zweite Chlorcalciumrohr (s. o.) an der vorher regulirten, schwach saugenden Pumpe, öffnet den Glashahn langsam und lässt pro Sekunde ungefähr eine Gasblase durch den Kaliapparat treten. Nach 30 Minuten unterbricht man die Operation, nimmt den Kaliapparat ab, verschliesst und wägt ihn nach Ablauf einer Stunde, genau wie oben angegeben wurde.

NB. Nach der vorstehenden Methode kann man in wasserhaltigen Carbonaten Wasser und Kohlensäure gleichzeitig bestimmen, nur muss dann ausser dem Kaliapparat auch das erste Chlorcalciumrohr, welches das Wasser aufzunehmen hat, gewogen und zwischen den Glashahn und die Woulf'sche Flasche eine zweite Flasche mit concentrirter Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet werden (?). Im Uebrigen

verfährt man wie oben angegeben. Das zur Verwendung kommende Kaliumbichromat muss in diesem Falle vor dem Versuche natürlich sorgfältig getrocknet worden sein.

XVI. Seignettesalz $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Trennung von Kalium und Natrium. Das durch Umkrystallisiren gereinigte, vollständig trockene, abgewogene Salz (0,5 bis 0,7 g) wird in einem bedeckten Platintiegel verascht und der Glührückstand nach dem Erkalten völlig mit Wasser ausgezogen. Die filtrirte Lösung wird in einer mit einem Uhrglas bedeckten (?) Platinschale vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und mit einer 10procentigen Platinchloridlösung im Ueberschuss (?) versetzt.

Die anzuwendende Platinchloridlösung muss rein sein. Eventuell muss sie zur Entfernung von Oxyden des Stickstoffes (Prüfung?) wiederholt zur Trockene abgedampft werden; der jedesmalige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung, wenn nötig, filtrirt. Ferner ist es zweckmässig, eine Platinlösung von bestimmtem Gehalte anzuwenden, damit man beurteilen kann, ob man zu dem zu analysirenden Gemisch von Chloriden so viel Platinchlorid zugesetzt hat, dass nicht nur das Chlorkalium, sondern auch alles Chlornatrium in das Platindoppelsalz übergeführt worden ist (?).

Kalium als K_2PtCl_6 . Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, bis eine reichliche Krystallabscheidung stattgefunden hat, gibt dann das 4—5fache Volumen Alkohol hinzu, lässt einige Zeit stehen (die über den Krystallen stehende Flüssigkeit muss deutlich gelb gefärbt sein) und decantirt auf ein gewogenes, bei 105° getrocknetes Filter, das mit Alkohol befeuchtet ist. Nun wäscht man in der Schale mit Alkohol, alsbald mit einem Gemenge gleicher Teile Alkohol und Aether, sammelt den Niederschlag auf dem Filter und wäscht noch einige Male mit Alkohol-Aether. Filter und Niederschlag werden schliesslich bei 105° 1—2 Stunden lang getrocknet und gewogen. Um genaue Resultate zu erhalten, muss das Salz nach dem Wägen durch Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt (?) und aus der erhaltenen Menge Platin die in der analysirten Mischung vorhandene Menge Kalium berechnet werden ($1 \text{ Pt} = 2 \text{ K}$).

Natrium als NaCl oder Na_2SO_4 . Das Filtrat, welches Natriumplatinchlorid, Alkohol und Aether enthält, wird in ein mit einem

Kühler verbundenes Kölbchen gebracht und auf dem Wasserbade anfangs gelinde, später stärker so lange erwärmt, bis Alkohol und Aether abdestillirt sind (Aether siedet bei 35° , Alkohol bei 78°). Alsdann leitet man durch die Flüssigkeit im direkten Sonnenlichte so lange Wasserstoffgas, bis dieselbe farblos geworden ist, worauf man sie 3 Stunden verstopft stehen lässt. Durch diese Behandlung wird alles Platin als Metall aus der Flüssigkeit abgetrennt und kann abfiltrirt werden. (Das Platin kann auch dadurch entfernt werden, dass man die Flüssigkeit mit wenig Ameisensäure so lange in das heisse Wasserbad stellt, bis sie entfärbt ist.) Das Filtrat verdampft man in einer geglühten und gewogenen Platinschale zur Trockene, erhitzt gelinde (?) und wägt das zurückbleibende Chlornatrium (vergleiche III.), oder man führt das Chlornatrium durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure in das Natriumsulfat über und wägt (nach I.).

XVII. Feldspat, Orthoklas $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}[\text{Na}]$.

Bezüglich der Vorbereitung für die Analyse gilt das unter IV. und XIV. Gesagte. Zunächst hat man das Mineral qualitativ zu untersuchen. Auch hier ist die Substanz zu äusserst feinem, zwischen den Zähnen nicht mehr knirschendem Pulver zu zerreiben.

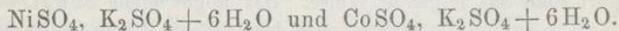
Kieselsäure, Aluminium, Eisen, sowie etwa vorhandenes Calcium und Magnesium sind in derselben Weise zu bestimmen, wie bei Granat (Nr. XIV.) angegeben.

Alkalien. Um in Silicaten die Alkalien bestimmen zu können, verfährt man auf folgende Weise. Das abgewogene Silicat wird in einem grösseren Platintiegel mit der 7fachen Menge von reinem Fluorammonium (welches beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen darf) gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt und sehr wenig Wasser hinzugefügt, so dass sich das Ganze, während es warm ist, zu einem Brei anrühren lässt. Wenn nach weiterem Erwärmen und zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht die Masse trocken geworden ist, erhitzt man gelinde über einer kleinen Gasflamme und steigert nach einigen Stunden schliesslich die Temperatur bis zur dunkelsten Rotglühhitze. Wenn sich keine Dämpfe (?) mehr entwickeln, wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. (Man hüte sich vor der äusserst schädlichen Wirkung der entweichenden Dämpfe

und operire immer unter einem Abzuge.) Der Rückstand wird längere Zeit mit warmer Salzsäure behandelt, wodurch eine klare Lösung entstehen muss, andernfalls muss der unlösliche Rückstand abfiltrirt und nochmals der Einwirkung von Fluorammonium unterworfen werden. Aus der erhaltenen Lösung fällt man die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum in der Siedehitze, fügt, ohne das Baryumsulfat zu entfernen, Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu (was enthält der Niederschlag?), filtrirt und wäscht völlig aus. Nachdem das Filtrat in einer grossen Platinschale eingedampft und durch gelindes Erhitzen die Ammoniumsalze verjagt sind, nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und bestimmt die als Chlorid vorhandenen Alkalien nach XVI., vorausgesetzt, dass Kalium und Natrium zugleich zugegen sind; wenn nicht, so bestimmt man das Kalium als Chlorid oder besser als Sulfat. Enthält das Filtrat auch Magnesia, so verfährt man ebenso, wie zur Trennung von Kalium und Natrium angegeben ist. Man erhält dann das Magnesium zusammen mit Natrium als Chlorid. Zur quantitativen Bestimmung wägt man $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, nimmt mit Wasser auf, bestimmt letzteres durch Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat nach V. und berechnet das Natrium aus der Differenz.

Andere Aufschliessungsmethoden von Silicaten zum Zwecke der Bestimmung von Alkalien mittels freier Fluorwasserstoffsäure oder Borsäure siehe in den Handbüchern der quantitativen Analyse.

XVIII. Nickel- und Kobalt-Kaliumsulfat.



Liebig'sche Methode.

Nickel als NiO . Die abgewogene Substanz wird in einer Platin- oder Porzellanschale in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit so viel reiner Kalilauge versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dann setzt man unter fortwährendem Erwärmen eine Lösung von reinem Cyankalium zu, bis die zuerst entstandene Fällung sich wieder gelöst hat und die Flüssigkeit nach Blausäure riecht. Nachdem man noch 45 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt hat (?) (das verdampfte Wasser muss ersetzt werden), fügt man zu der warmen Lösung so viel reines, geschlammtes Quecksilberoxyd, dass der Niederschlag (?) gelb gefärbt

ist. Nun erwärmt man noch eine Stunde, lässt erkalten, filtrirt und wäscht aus; nach dem Trocknen wird unter dem Abzug (?) bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Kobalt als Co. Das Filtrat (?) wird mit Salpetersäure sorgfältig neutralisirt und mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercuronitrat versetzt. Der Niederschlag (?) wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einen gewogenen und ausgeglühten Rose'schen Tiegel gebracht, unter dem Abzug geglüht und das Produkt (?) schliesslich im Wasserstoffstrom über einem Bunsen'schen Brenner bei starker Glühhitze zu Metall reducirt.

Nach dem Wägen prüft man das Metall auf etwaige alkalische Reaktion (?), wäscht es, im Falle eine solche zu beobachten ist, mit siedendem Wasser, trocknet es wieder, glüht von Neuem im Wasserstoffstrom und wägt.

Eine andere Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel mittels salpetrigsauren Kali's nach Fischer und Stromeyer siehe die Handbücher der quantitativen Analyse.

XIX. Fahlerz.

1. Methode von Berzelius und Rose.

Die Fahlerze enthalten Arsen, Antimon, Schwefel, Eisen, Kupfer und ausserdem häufig wechselnde Mengen von Quecksilber, Silber, Blei, Wismut und Zink. Die qualitative Zusammensetzung des Minerals, welches sehr häufig auch Gangart enthält, muss zum Zwecke der quantitativen Analyse bekannt sein.

Metalle. Von dem möglichst fein gepulverten Mineral (ca. 5 g) wird mittels eines Wägeröhrchens in eine schwer schmelzbare Kugelröhre¹⁾ (Fig. 6) circa 1 g abgewogen, worauf letztere mit einer mit Glaswolle gefüllten, horizontalen Röhre verbunden wird. Die Glaswolle ist mit einer Mischung von 4 Theilen verdünnter Salzsäure (1:4) und 1 Teil 10 procentiger Weinsäure getränkt. Das enge Ende der zweiten Röhre steht mittels eines Kautschukschlauches mit einem Natronlauge enthaltenden Gefässe in Verbindung, das zur Absorption des überschüssigen Chlors dient.

¹⁾ Es ist ebenso zweckmässig, statt der Kugelröhre ein kurzes, beiderseits rundgeschmolzenes Verbrennungsrohr anzuwenden, in welches die in einem Porzellanschiffchen befindliche und vorher darin abgewogene Substanz eingeschoben wird.

Am andern Ende schliesst sich an die Kugelhöhren ein mit Wasch- und Trockenapparaten verbundener Chlorentwicklungsapparat. Man leitet, nachdem man sich von der Dichte der Verschlüsse überzeugt hat, einen langsamen Strom völlig getrockneten Chlors durch die Kugelhöhre, welche sich durch die Einwirkung des Chlors auf das Fahlerz anfangs von selbst erhitzt. Es ist gut, die Substanz in der Kugelhöhre während der Operation von Zeit zu Zeit etwas zu schütteln, damit das Fahlerz allseitig mit Chlor in Berührung kommt. Hat sie sich wieder abgekühlt, so erwärmt man die Kugel mit einer Flamme gelinde, wobei die flüchtigen Chloride von den nicht flüchtigen durch Sublimation geschieden werden.

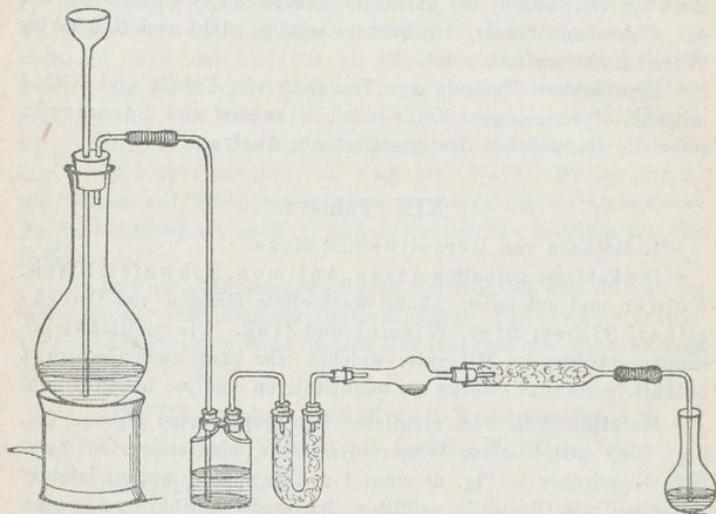


Fig. 6.

Verflüchtigt werden: S, As, Sb, Hg, ein Teil des Fe, bei sehr starkem Erhitzen der Kugel auch etwas Zn.

Nicht verflüchtigt werden: Cu, Ag und der grössere Teil von Fe und Zn.

Erkennt man die Sublimation als beendet, so schneidet man die Kugelhöhre an ihrem kurzen Ende an einer Stelle, welche durch Erwärmen vorher frei von Sublimat zu machen ist, ab,

bringt das Sublimat durch Salzsäure und Weinsäure in Lösung und wäscht die mit Glaswolle gefüllte Röhre unter Zuhilfenahme der Saugpumpe wiederholt mit Wasser, wenn nötig unter Zusatz von Salzsäure, sorgfältig aus. (Controle, Vorgang bei der Einwirkung des Chlors auf das Fahlerz?)

Analyse des sublimirten Theils des Minerals. Man erhitzt die Lösung (was enthält sie?), bis sie gänzlich chlorfrei ist, und fällt in gelinder Wärme mittels Schwefelwasserstoff As und Sb als Sulfide, saugt den Niederschlag nach dem Absitzen ab, wäscht ihn gut aus und verfährt dann bezüglich der Bestimmung des As und Sb so, wie es in XII. ausführlich beschrieben wurde.

Enthält das zu analysirende Fahlerz auch Quecksilber, so fällt dieses mit As und Sb als Schwefelquecksilber nieder. In diesem Falle bringt man den ausgewaschenen und trocken gesaugten Niederschlag mittels einer Federfahne in ein Becherglas, gibt reine Kalilauge in genügender Menge zu (Vorgang?) und filtrirt von dem ungelöst bleibenden HgS ab. Nach dem Auswaschen löst man letzteres in Salzsäure unter Zusatz von chlor-saurem Kalium (?) und bestimmt das Hg schliesslich als Sulfid nach VII.

Das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag, in welchem sich ein Teil des im Fahlerz enthaltenen Eisens befindet, bringt man später zu dem Filtrat von dem aus dem nicht sublimirten Teil des Fahlerzes stammenden Schwefelwasserstoffniederschlag.

Analyse des in der Kugelhöhre zurückgebliebenen Theils. Man stellt die Kugelhöhre in ein Becherglas, bringt Salzsäure dazu und lässt sie längere Zeit unter Erwärmen damit in Berührung. Enthält das Fahlerz Silber, so bleibt dieses hiebei als unlösliches AgCl zurück und wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen nach I. bestimmt. Enthält das Mineral Gangart, so bleibt dieselbe ebenfalls ungelöst und wird nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen im Platintiegel geglüht und gewogen. Sind Silber und Gangart gleichzeitig vorhanden, so trennt man dieselben durch Ausziehen mit Ammoniak oder Cyankalium etc.

Die von dem Chlorsilber und der Gangart abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch das Kupfer als CuS abgeschieden wird, das man dann nach XIII. weiter be-

handelt. Das erhaltene Schwefelkupfer ist auf seine Reinheit zu prüfen, vor Allem auf einen etwaigen Arsengehalt, da ein solcher auf unvollständige Zersetzung des Fahlerzes schliessen lassen würde.

Im Filtrate von CuS sind Eisen und Zink enthalten. Man bringt zu demselben noch obiges eisenhaltige Filtrat (aus dem sublimirten Teil des Fahlerzes), concentrirt die Flüssigkeit wenn nötig und fällt in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Ammoniak und Schwefelammonium (?). Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nachdem die erhaltene Lösung durch chlorsaures Kalium oxydirt (?) und das freie Chlor wieder verjagt ist, wird das Eisen durch Baryumcarbonat gefällt, wie es in XI. für Chrom angegeben ist.

Das zinkhaltige Filtrat wird durch Schwefelsäure barytfrei gemacht und das Zink alsdann durch Natriumcarbonat am besten in einer Platinschale in der Siedehitze als basisches Zinkcarbonat (?) gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schliesslich bringt man ihn möglichst vollständig vom Filter in einen gewogenen Platintiegel und glüht ihn; das Filter wird für sich verbrannt (?) (Vorgang?).

Schwefel. Die Schwefelbestimmung im Fahlerz führt man durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium, besser gelbem Quecksilberoxyd, in einer schwer schmelzbaren, an einem Ende zugeschmolzenen Röhre (Fig. 7) aus. Bei der Anwendung von Queck-

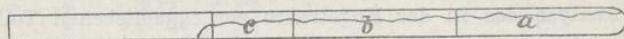


Fig. 7.

silberoxyd soll sie eine Länge von 40 cm haben. Das nötige Quecksilberoxyd (20 g) wird in einer Schale auf dem Wasserbad völlig getrocknet und einen Tag in den Exsiccator gestellt. Ferner ist reines wasserfreies Natriumcarbonat (40 g) erforderlich, welches man vor dem Gebrauch in einen Tiegel über der freien Flamme gelinde erhitzt und im Exsiccator erkalten lässt. Das getrocknete Quecksilberoxyd wird mit ungefähr der nämlichen Gewichtsmenge des Carbonates in einer Reibschale innig gemengt, worauf die Röhre mit einer gegen 20 cm langen Schicht dieser Mischung

(a+b) beschickt wird. Man bringt jetzt mittels eines längeren, engen Wägeröhrchens das zu analysirende Fahlerz darauf, mischt es mittels eines kupfernen Drahtes aufs Innigste mit dem Oxydationsgemenge und zwar in der Weise, dass schliesslich das Oxydationsgemenge (a) und dessen Mischung (b) mit dem Fahlerz je eine circa 10 cm lange Schicht bilden. Nun wird der Mischdraht mit einer geringen Quantität des Oxydationsgemenges abgespült und endlich eine 5 cm lange Schicht (c) Natriumcarbonat daraufgebracht, so dass circa 15 cm des Rohres leer bleiben.

Es wird jetzt ein Kanal geklopft, das Rohr in einen kleinen, unter dem Abzug aufgestellten Verbrennungsofen gebracht und ein Kolben zum Auffangen des abdestillirenden Quecksilbers vorgelegt. Dann erhitzt man das Rohr auf der offenen Seite beginnend allmählich gegen das geschlossene Ende zu, worin sich das reine Oxydationsgemisch befindet (Vorgang?). Schliesslich erhitzt man die ganze Röhre zum Rotglühen. Nach 15 Minuten ist der Versuch beendet. Nun dreht man die Flammen allmählich aus, so dass das Rohr langsam abkühlt, ohne zu zerspringen. Dann schüttet man den Inhalt des Rohres in ein Becherglas, löst ihn in Wasser auf, filtrirt und säuert bei bedecktem Glase vorsichtig mit Salzsäure an. Hierauf fällt man die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum unter Beobachtung der früher angegebenen Bedingungen (II.). Man prüfe das geglühte und gewogene Baryumsulfat auf seine Reinheit (?); es muss weiss sein. Ist es stark durch Metalloxyd verunreinigt, so wird es durch Schmelzen mit Natrium, Kaliumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen und die Schwefelsäure aus der filtrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wieder durch Chlorbaryum abgeschieden.— Droht das Rohr beim Abkühlen zu springen, so bringt man es heiss in eine grosse mit Wasser gefüllte Porzellanschale, wodurch es in kleine Teile zerspringt.

2. Methode von Bunsen.

Metalle ausser Quecksilber; Gangart. 1,0—1,5 g des feinst gepulverten Minerals werden in einem nicht zu kleinen Platintiegel gewogen und auf dem Wasserbade mit Schwefelkalium digerirt.

Die Schwefelkaliumlösung wird dargestellt, indem man etwa 10—20 g reines Aetzkali in der 8—10fachen Menge Wasser

auflöst, die Lösung in zwei gleiche Teile teilt, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigt (?) und die andere Hälfte dazugibt (?). Haben sich in der Flüssigkeit schwarze Flocken (?) abgeschieden, so muss sie filtrirt werden.

Das Fahlerz wird im Platintiegel mit so viel Schwefelkaliumlösung übergossen, dass der Tiegel höchstens zu zwei Drittel gefüllt ist, und unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht 20—30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dann lässt man absitzen und decantirt direkt in ein grosses, 1—2 Liter fassendes Becherglas. Die Aussenwand des Tiegels muss mit Wasser abgespritzt werden. Diese Behandlung des Erzes mit Schwefelkalium wird 6 mal ausgeführt. Dann verdünnt man den Inhalt des Becherglases auf 1—1½ Liter, lässt stehen, bis das abgesetzene Schwefeleisen (?) sich abgesetzt hat, und filtrirt durch ein kleines Filter. Das Filter wird ausgewaschen. Aus dem Filtrat werden durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelarsen und Schwefelantimon gefällt: Portion I.

Das Schwefeleisen enthaltende Filter wird getrocknet, eingeschert und sammt dem im Schwefelkalium ungelöst gebliebenen, vorher getrockneten Rückstand in einen grossen Porzellantiegel gebracht, darin mit 30—40 ccm rauchender Salpetersäure übergossen, mit einem Uhrglas bedeckt und nach Beendigung der lebhaften Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen aufgeschlossen. Dann wird zur Trockene verdampft, der Rückstand ½ Stunde mit Schwefelkalium erwärmt und dann in einem grossen Becherglase auf 1—1½ Liter verdünnt. Die geklärte Flüssigkeit wird abfiltrirt.

Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das gefällte Schwefelarsen und Schwefelantimon (Portion II) sammt Portion I abgesaugt. Die Sulfide werden noch feucht in einen grossen Porzellantiegel gebracht, ohne das Filter aus dem Trichter zu nehmen oder zu zerreißen, in reiner, nicht zu concentrirter Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit durch das alte Filter gegossen, letzteres mit heissem Wasser ausgewaschen und die Lösung (?) nach eventuellem Einengen im Porzellantiegel nach Zusatz von 8—10 g reinem Aetzkali durch Einleiten eines raschen Chlorstromes oxydirt. Weitere Behandlung nach XII.

Der Niederschlag, d. h. der auch bei der zweiten Behandlung mit Schwefelkalium darin unlösliche Teil des Minerals wird

nach dem Trocknen sammt dem eingeäscherten Filter in einem grossen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure übergossen, zur Trockene eingedampft, dann zweimal mit verdünnter Schwefelsäure stark eingedampft, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter bleiben Gangart und eventuell Bleisulfat. Dieselben werden geglüht und gewogen. Nach der Wägung wird — soferne Blei vorhanden ist — alles in ein Becherglas gebracht und durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salpetersäure das Bleisulfat extrahirt. Die als Rückstand bleibende Gangart wird abermals geglüht und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des Bleisulfates. (Zur Controle kann die mit Schwefelsäure versetzte salpetersaure Lösung des Bleisulfates eingetrocknet und letzteres direkt zur Wägung gebracht werden.)

Im Filtrat von Gangart und Bleisulfat sind alle übrigen Metalle enthalten. Man versetzt mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt 12 Stunden stehen, wodurch das Silber ausgefällt wird.

Aus dem Filtrat von Silber wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer abgeschieden und nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Sulfür gewogen. (Die Bestimmung des Quecksilbers geschieht in einer besonderen Portion?)

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs heiss mit Soda neutralisirt und mit bernsteinsaurem Natrium versetzt, wodurch Eisen gefällt wird (?). Das Filtrat wird concentrirt, sich ausscheidendes Eisen am nächsten Tag abfiltrirt, mit der ersten Portion vereinigt und nach dem Glühen an der Luft (?) zur Wägung gebracht. Der Glührückstand darf nicht alkalisch reagiren (?).

Aus dem Filtrat vom Eisen fällt man durch Natriumcarbonat die geringen Mengen der übrigen Metalle (Zn, Ni, Ca etc.) zusammen aus und wägt nach dem Glühen ohne weitere Trennung.

Quecksilber. Die Bestimmung des Quecksilbers wird auf trockenem Wege durch Glühen der Substanz mit vollkommen entwässertem Aetzkalk oder besser Bleioxyd ausgeführt. In eine schwer schmelzbare, einerseits zugeschmolzene Glasröhre von 50 bis 55 cm Länge wird eine circa 5 cm lange Schicht Magnesit, eine 10—12 cm lange Schicht Bleioxyd, hierauf aus einem längeren,

engen Wägeröhrchen die Substanz gebracht und mittels eines kupfernen Mischdrahtes innig mit dem Metalloxyd gemischt. Schliesslich bringt man noch eine 10—15 cm lange Schicht Oxyd in die Röhre, klopft einen Kanal und verschliesst mit einem lockeren Asbestpfropfen. Das Rohr wird in einem kleinen Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt; ihr gereinigtes, leeres Ende muss mindestens 20 cm aus dem Ofen hervorragen. Das Quecksilber condensirt sich im kalten Teil des Rohres (?); derselbe wird zuletzt durch einen Tropfen Wasser abgesprengt, gewogen und nach Entfernung des Metalls durch Erhitzen zurückgewogen.

Schwefel. Siehe S. 42.

XX. Legirung von Antimon und Zinn.

Man bringt die abgewogene Menge der zerkleinerten Legirung in einen grossen Porzellantiegel (siehe IV.) und setzt nach und nach reine Salpetersäure (circa 1,4 sp. G.) zu, wobei man sich vor Verlusten durch Bedecken des Tiegels mit einem Uhrglas schützt (Vorgang?). Nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, nimmt, nachdem man die Oxydation als beendet erkannt hat, das Uhrglas ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein.

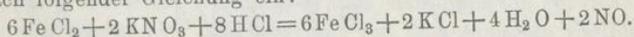
Antimon als Sb_2S_6 . Der Rückstand wird in einen Silbertiegel gebracht, der Porzellantiegel mit Natronlauge ausgespült, die Flüssigkeit ebenfalls in den Silbertiegel übergeführt und dann zur Trockene abgedampft. Hierauf gibt man in den Tiegel die achtfache Menge festes Aetznatron und hält durch Erhitzen über der kleinen Flamme eines Bunsen'schen Brenners die Masse einige Zeit im Schmelzen (Vorgang?). Die erkaltete Schmelze behandelt man so lange mit heissem Wasser, bis der ungelöste Teil feinkörnig erscheint, und setzt dann zur Verdünnung eine Mischung von einem Volumen Alkohol und drei Volumen Wasser zu, worauf man 24 Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen lässt. Der ungelöst bleibende Teil wird abfiltrirt und mit obiger Mischung, der man noch einige Tropfen Sodalösung zugesetzt hat, ausgewaschen (Controle?). Nachdem man den Niederschlag vom Filter in ein Bechergläschen gespült hat, lässt man heisse Salzsäure durch das ursprüngliche Filter in das Gläschen fliessen und fällt, eventuell nach dem Verdünnen

der erhaltenen Lösung mit Wasser in der Kälte das Sb durch Schwefelwasserstoff als Sulfid (?), welches weiter nach XII. behandelt wird.

Zinn als SnO_2 . In das Filtrat vom sauren pyroantimonsauren Natrium, welches das Zinn enthält (in welcher Form?), wird nach dem Uebersättigen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet und der erhaltene Niederschlag bei bedecktem Glas an einem warmen Ort circa 24 Stunden absitzen gelassen. Man filtrirt dann das Schwefelzinn (?) ab, wäscht es mit Wasser aus und trocknet es. Hierauf bringt man den Niederschlag vom Filter in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel von mittlerer Grösse, wärmt zuerst bei bedecktem Tiegel an und erhitzt hierauf nach Abnahme des Deckels stärker (Rösten?). Das Filter wird für sich verbrannt und die Asche zu dem Uebrigen gegeben. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, setzt man vorsichtig (?) etwa Salpetersäure (1,4 sp. G.) zu, erwärmt auf dem Wasserbade, dampft später zur Trockene ab und glüht schliesslich den Rückstand mittels des Gebläses unter zeitweiser Zugabe kleiner Stücken Ammoniumcarbonates (Grund?), worauf man erkalten lässt und wägt. Bleibt nach wiederholtem Glühen unter Zusatz von Ammoniumcarbonat das Gewicht constant, so ist die Bestimmung als beendet anzusehen.

XXI. Gasometrische Bestimmung der Salpetersäure in Kaliumnitrat.

Salpetersaure Salze wirken in saurer Lösung auf Ferrochlorid nach folgender Gleichung ein:



Auf diese Reaktion gründet sich eine Methode zur Bestimmung von Salpetersäure und von Nitraten, indem man die Menge des gebildeten Stickoxydes volumetrisch bestimmt und daraus den Salpetersäuregehalt der zu analysirenden Substanz berechnet.

Für diese Methode ist der Apparat Fig. 8 nötig.¹⁾ A ist ein circa 150 ccm fassendes Kölbchen, welches zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz dient und mit einem doppelt durchbohrten

1) Einfachere Form vgl. Kratschmer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 26, 208.

Kautschukstopfen verschlossen wird, der die beiden gebogenen Röhren *bc* und *fg* enthält. Erstere ist unterhalb des Stopfens zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen, letztere ragt nicht unter der Oeffnung des Stopfens heraus. Die Röhren sind bei *c* und *g* mit den Röhren *id* und *kh* durch enge Kautschukschläuche verbunden und an diesen Stellen durch Klemmschrauben verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *kh* ist ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10procentiger Natronlauge oder gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist. *C* ein in $\frac{1}{10}$ ccm getheiltes, enges, mit ausgekochter Natronlauge oder Kochsalzlösung gefülltes Eudiometer. Man bezeichnet an dem Kölbchen *A* durch aufgeklebte Papierstreifen, wie weit das Volumen von 10 ccm reicht.

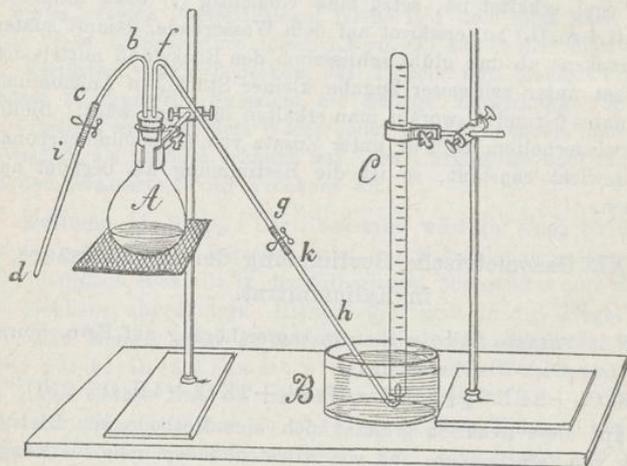


Fig. 8.

Die zu analysirende Substanz (höchstens 0,15 bis 0,2 g) wird in das Kölbchen *A* gewogen und hier in einer ausgemessenen Menge Wasser aufgelöst. Hierauf kocht man bei offenen Röhren, um durch die Wasserdämpfe die atmosphärische Luft zu verdrängen (Grund?), und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des

En
lös
mü
ber
lan
k h
Kle
ent
me
un
Wa
ein
bei
des
lös
Pap
sin
hab
wie
sch
Qu
Eud
vol
säu
wo
stä

Ap
Wa
3)

das
in
gef
Ueb
Nac
Wa
aus
der

Entwicklungsrohres fgkh in die Natronlauge resp. Chlornatriumlösung, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen müssen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei g mit den Fingern zusammen, wodurch, falls das Kochen schon lange genug fortgesetzt war, die Natronlauge rasch in dem Teil kh emporsteigen muss. Ist dies der Fall, so schliesst man die Klemmschraube bei g und lässt die Wasserdämpfe durch beid entweichen, bis das Volumen der Flüssigkeit im Kölbchen nur mehr circa 10 ccm beträgt, worauf man die Flamme wegnimmt und die Klemmschraube bei c schliesst. Man füllt jetzt di mit Wasser, bringt das gefüllte Eudiometer über hk und wartet einige Minuten, bis sich durch Zusammenziehung der Schläuche bei g und c die Bildung eines Vacuums zu erkennen gibt. Unterdessen giesst man nahezu gesättigte, stark saure Ferrochloridlösung in ein kleines Becherglas, auf welchem durch aufgeklebte Papierstreifen die Volumina von je 25 ccm Flüssigkeit bezeichnet sind, taucht dann die Röhre di in dieselbe, öffnet den Quetschhahn bei c, lässt circa 25 ccm der Lösung entfließen und schliesst c wieder. Man erwärmt jetzt A zuerst gelinde, bis die Kautschukschläuche bei c und g sich etwas aufblähen, dann öffnet man den Quetschhahn bei g und treibt das entwickelte Stickoxydul in das Eudiometer über. Später erhitzt man stärker, bis sich das Gasvolumen in C nicht mehr vermehrt. Es destillirt zuletzt Salzsäure über, die mit Begierde von der Natronlauge absorbirt wird, wodurch ein knatterndes Geräusch entsteht. Unter keinen Umständen darf Eisenlösung in das Eudiometer kommen.

Bedingungen für das Gelingen der Methode sind: 1) dass der Apparat vollständig schliesst; 2) dass man durch die entwickelten Wasserdämpfe jede Spur von Luft aus dem Apparate verdrängt; 3) dass nichts überspritzt.

Nach vollständigem Uebertreiben des Stickoxydes nimmt man das Einleitungsrohr kh aus dem Eudiometer und stellt letzteres in einen grossen Glaszylinder, welcher so weit mit kaltem Wasser gefüllt ist, dass es darin völlig untergetaucht werden kann; das Ueberführen geschieht mit Hilfe eines kleinen Porzellanschälchens. Nach ungefähr einer Stunde bestimmt man die Temperatur des Wassers, notirt den Barometerstand, zieht das Eudiometer so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre gleich hoch steht, und liest das Volumen des Gases ab.

Letzteres wird auf 0° C. und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel reducirt:

$$V_1 = \frac{V (b-h)}{760 (1 + \alpha t)}$$

V_1 = reducirtes Volum.

V = abgelesenes Volum.

b = beobachteter Barometerstand in Millimetern.

h = Tension (?) des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t in Millimetern Quecksilber.

t = Temperatur des Wassers in Centigraden.

α = 0,00366 ist der Ausdehnungscoëfficient für Gase (?).

Tabelle für die Tension des Wasserdampfes von 10—23° C.

Temp. = t	Tens. = h	Temp. = t	Tens. = h
10° C.	9,1 mm	17° C.	14,4 mm
11 "	9,8 "	18 "	15,4 "
12 "	10,4 "	19 "	16,3 "
13 "	11,1 "	20 "	17,4 "
14 "	11,9 "	21 "	18,5 "
15 "	12,7 "	22 "	19,7 "
16 "	13,5 "	23 "	20,9 "

Multiplicirt man die durch V_1 ausgedrückte Anzahl Cubikcentimeter Stickoxyd mit $0,0896 \cdot 15 = 1,344$ (0,0896 mg ist das Gewicht von 1 cem H, und NO ist 15 mal so schwer, warum?), so erhält man das Gewicht des entwickelten NO in mg. Die entsprechende Gewichtsmenge Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) erhält

man daraus durch Multiplication mit $\frac{54}{30} = 1,8$ (warum?), dem-

nach aus V_1 durch Multiplication mit $\frac{0,0896 \cdot 15 \cdot 54}{30} = 2,419$.

XXII. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfat.

Leitet man durch eine nicht zu stark saure Kupfersalzlösung einen elektrischen Strom, so wird an der negativen Elektrode das Metall abgeschieden, während die mit letzterem verbundenen Bestandteile des Salzes an die positive Elektrode gehen (?). Dieser

Vorgang, Elektrolyse, lässt sich zur quantitativen Bestimmung vieler Metalle verwerten.

Es sind hiezu folgende Gegenstände erforderlich:

- 1) Eine 9 cm weite, ungefähr 150—180 ccm fassende Platinschale als negative Elektrode.
- 2) Eine als positive Elektrode dienende Platinscheibe.
- 3) Ein in der Mitte fein durchbohrtes Uhrglas zur Bedeckung der Platinschale.
- 4) Ein zum Tragen der Elektroden geeignetes Stativ mit metallischen Contacten.
- 5) Ein Bunsen'scher Brenner, dessen Röhre abgeschraubt wird.
- 6) Ein oder zwei Bunsen'sche Elemente mit zwei nicht zu dünnen Leitungsdrähten. Behufs Füllung der Elemente wird zuerst die Schwefelsäure (1:20) und dann die Salpetersäure eingegossen. Für die folgende Kupferbestimmung werden 2 Bunsen'sche Elemente zu einem Elemente verbunden.

Die Ausführung der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers gestaltet sich folgendermassen. Etwa 0,4 g reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in die mit Alkohol gewaschene, im Luftbade getrocknete und gewogene Platinschale eingewogen, in wenig Wasser aufgenommen und mit so viel einer kalt gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium versetzt (?), dass das Gesamtvolum der Flüssigkeit 120—150 ccm beträgt. Hierauf wird die Schale auf den für sie bestimmten Ring des Statives gesetzt, die elektropositive Elektrode in die Flüssigkeit eingeführt und letztere gleichzeitig mit dem durchbohrten Uhrglas bedeckt. Nun erwärmt man mittels eines einige Millimeter hohen Gasflämmchens, wie man es erhält, wenn man von einem Bunsen'schen Brenner die Röhre abschraubt, auf 40—50° und bewerkstelligt durch einen sehr schwachen (?) Strom die elektrolytische Zersetzung des Salzes. Die Schale wird zu diesem Zwecke mittels der Leitungsdrähte mit dem Zink, die Scheibe mit der Kohle der combinirten Bunsen'schen Elemente verbunden.

Das Kupfer scheidet sich allmählich als roter, glänzender festhaftender Ueberzug in der Platinschale ab. Das während der 4—6 Stunden in Anspruch nehmenden Operation verdampfende Wasser ist vorsichtig wieder zu ersetzen. Setzt man, nachdem

die ursprüngliche, tiefblaue Farbe der Lösung abgenommen hat, 15—20 ccm gesättigte Oxalsäurelösung zu, so erfolgt die Abscheidung noch rascher. Man unterbricht den Strom, wenn sich in einem herausgenommenen Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium kein Kupfer mehr nachweisen lässt, entleert die Schale, spült dreimal mit kaltem Wasser, dann ebenso oft mit Alkohol aus, trocknet im Luftbade und wägt. Die Differenz der beiden Wägungen ist als metallisches Kupfer in Rechnung zu ziehen.