

F. P. Treadwell,

Analytische Chemie

II. Band

Quantitative Analyse

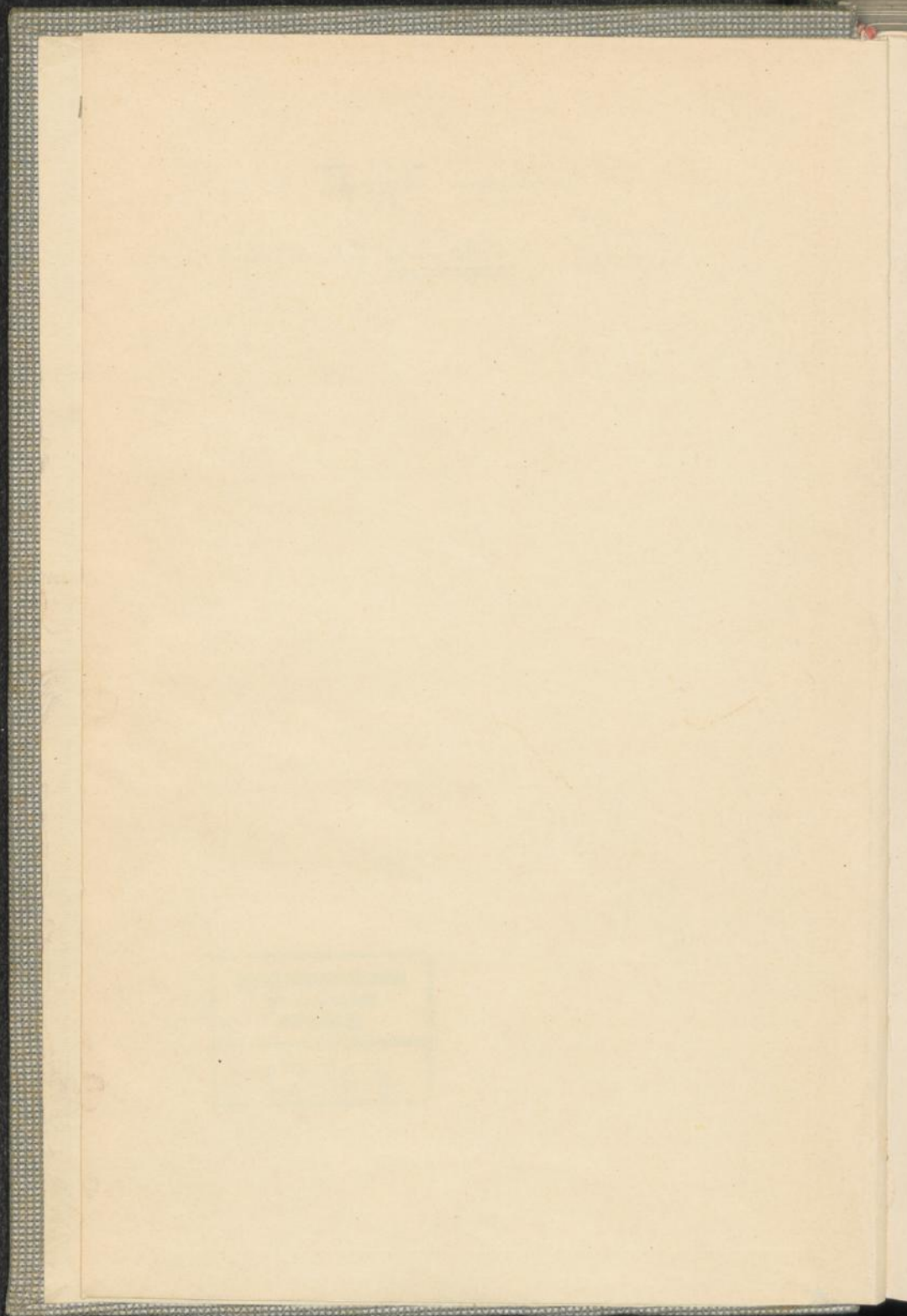
12 -

DV 4506  $\frac{4}{2}$

card. chem. Weigel F!

Killerburg (Zufm. & Stoffm.).





KURZES LEHRBUCH  
DER  
ANALYTISCHEN CHEMIE

IN ZWEI BÄNDEN.

VON

**DR. F. P. TREADWELL,**  
PROFESSOR DER ANALYTISCHEN CHEMIE AM EIDGENÖSSISCHEN  
POLYTECHNIKUM ZÜRICH.

II. BAND.

QUANTITATIVE ANALYSE.

MIT 109 ABBILDUNGEN IM TEXT  
UND 2 TABELLEN IM ANHANG.

VIERTE, VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.  
(Doppelaufgabe.)

---

LEIPZIG UND WIEN.  
FRANZ DEUTICKE.  
1907.

KURSES LEHRBUCH  
ANALYTISSCHER CHEMIE  
IN ZWEI BÄNDEN

Verlags-Nr. 1009.

QUANTITATIVE ANALYSE

K. u. K. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen.

## Vorwort zur ersten Auflage des zweiten Bandes.

Mit dem Erscheinen des zweiten Bandes ist das „Kurze Lebrbuch der analytischen Chemie“ beendet. Ich hatte mir vorgenommen, nur solche Methoden zu beschreiben, die ich aus eigener Erfahrung kenne, und dies ist auch bei der Mehrzahl derselben der Fall. Einige bedürfen der Nachprüfung, eine Arbeit, die ich für eine eventuelle spätere Auflage aufsparen muß.

Für die mühevollen Korrekturen bin ich meiner lieben Frau und meinem Assistenten Herrn O. Brunner zu großem Danke verpflichtet. Die Zeichnungen zu den meisten der im Texte vorkommenden Figuren verdanke ich Herrn Dr. A. Hill. Auch meinem Verleger Herrn Franz Deuticke sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er größere Veränderungen, die durch Untersuchungen während des Druckes erforderlich wurden, vornehmen ließ.

Ich erneuere die im Vorworte des ersten Bandes ausgesprochene Bitte an die Herren Kollegen und Fachgenossen, mich auf Mängel und Irrtümer gütigst aufmerksam machen zu wollen.

Zürich, im September 1901.

Der Verfasser.

## Vorwort zur zweiten Auflage des zweiten Bandes.

Die Anordnung des Stoffes ist dieselbe geblieben wie in der ersten Auflage. Auf vielseitigen Wunsch habe ich der neuen Auflage eine Tabelle zur Berechnung der Analysen, nebst den Quinckeschen vierstelligen Logarithmen und Antilogarithmen beigegeben. Letztere wurden mit Einwilligung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Quincke aufgenommen und ich spreche ihm für dieselbe auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Meinem Assistenten Herrn O. Brunner bin ich wiederum zu großem Danke verpflichtet für seine Hilfe bei den Korrekturen und dem Nachrechnen der Tabellen.

Die im Buche mit \* bezeichneten Methoden sind dem Verfasser aus eigener Erfahrung nur wenig bekannt. Da sie aber alle von zuverlässigen Analytikern stammen, so glaubt er, sie empfehlen zu können.

Zürich, im Oktober 1902.

Der Verfasser.



## Vorwort zur dritten Auflage des zweiten Bandes.

Die dritte Auflage ist durch Aufnahme von neuen Methoden und Abbildungen vermehrt worden. Auch wurde überall statt des „Mohrschen“ das wahre Liter eingesetzt. Im übrigen ist die Anordnung des Stoffes unverändert.

Bei der Durchsicht der Korrekturen, ebenso beim Nachrechnen der Tabellen, wozu die internationalen Atomgewichte ( $0 = 16$ ) von 1904 benützt wurden, unterstützte mich Herr Dr. F. Henz, Chemiker in Kalk bei Köln a. R., in tatkräftigster Weise.

Die Zeichnungen zu den neu hinzugekommenen Abbildungen wurden von meinem Sohne W. D. Treadwell und zum Teil von meinem Assistenten Herrn P. Joshua entworfen. Allen diesen Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Zürich, im Oktober 1904.

Der Verfasser.

## Vorwort zur vierten Auflage des zweiten Bandes.

Die vierte Auflage ist durch einige Methoden, die in der Zwischenzeit geprüft wurden, bereichert worden. Ferner wurde die Tabelle zur Berechnung der Analysen auf Grund der internationalen Atomgewichte für das Jahr 1905 ( $O = 16$ ) neu berechnet. Nur für Stickstoff ist man hiervon abgewichen, indem sämtliche Stickstoffverbindungen mittels des Atomgewichts  $N = 14.01$ , wie es im Einklang mit den Messungen von Lord Rayleigh, Leduc, P. A. Guye (B. B. 39 [1906], S. 1470) berechnet worden.

Bei der Durchsicht der Bogen wurde ich von meinem Sohne W. D. Treadwell, cand. chem., in dankenswerter Weise unterstützt.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn W. Schlösser, Mitglied der kaiserl. Normal-Eichungskommission in Berlin, verpflichtet, der mir nicht nur viele wertvolle Vorschläge bei der Bearbeitung des Kapitels über Justierung der Meßgefäße machte, sondern auch die große Freundlichkeit hatte, die Korrektur dieses Kapitels zu übernehmen. Ebenso stellte mir Herr W. Schlösser einen Auszug des Manuskriptes zu seiner demnächst in der Chemiker-Zeitung erscheinenden Arbeit über die Abweichungen des Ausflusses von konzentrierten Flüssigkeiten und Wasser aus Pipetten (vergl. S. 415) zur freien Benützung zur Verfügung.

Zürich, im Oktober 1906.

Der Verfasser.

## Inhaltsbericht des II. Bandes.

### Allgemeines.

	Seite
Gewichts- und Maßanalyse . . . . .	1
Direkte und indirekte Analyse . . . . .	2
Das Wägen . . . . .	6
Reduktion der Wägung auf den leeren Raum . . . . .	11
Prüfen der Gewichte . . . . .	12
Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen . . . . .	16
Trocknen und Verbrennen von Niederschlägen . . . . .	18
Eindampfen von Flüssigkeiten . . . . .	25
Trocknen von Substanzen im Gasstrom . . . . .	28
Vorbereiten der Substanz zur Analyse . . . . .	30
Umkristallisieren . . . . .	30

### I. Teil.

### Gewichtsanalyse.

#### A. Gravimetrische Bestimmung der Metalle.

##### Gruppe V. (Alkalien.)

Kalium . . . . .	33
Natrium . . . . .	37
Trennung des Kaliums von Natrium . . . . .	37, 44
Lithium . . . . .	46
Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium . . . . .	46
Ammonium . . . . .	49
Magnesium . . . . .	55
Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Magnesium . . . . .	59

##### Gruppe IV. (Alkalische Erden.)

Kalzium . . . . .	60
Strontium . . . . .	62
Baryum . . . . .	63
Trennung des Kalziums von Magnesium . . . . .	65
Trennung des Strontiums von Magnesium . . . . .	67
Trennung des Baryums von Magnesium . . . . .	67
Trennung der alkalischen Erden voneinander . . . . .	67

## VIII

	Seite
Gruppe III.	
Aluminium . . . . .	69
Eisen . . . . .	72
Titan . . . . .	83
Chrom . . . . .	84
Uran . . . . .	87
Trennung der Gruppe III von Gruppe IV . . . . .	88, 110
Trennung des Eisens von Aluminium . . . . .	88
Trennung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure . . . . .	90
Trennung des Eisens von Chrom . . . . .	92
Trennung des Aluminiums von Chrom . . . . .	93
Trennung des Eisens von Titan . . . . .	93
Trennung des Aluminiums von Titan . . . . .	94
Trennung des Urans von Eisen und Aluminium . . . . .	96
Mangan . . . . .	96
Nickel . . . . .	103
Kobalt . . . . .	107
Zink . . . . .	108
Trennung des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks von den alkalischen Erden . . . . .	110
Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe . . . . .	112
Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt und Mangan . . . . .	114
Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt . . . . .	119
Trennung des Kobalts von Nickel . . . . .	120
Gruppe II, a) Sulfobasen.	
Quecksilber . . . . .	122
Blei . . . . .	128
Wismut . . . . .	131
Kupfer . . . . .	134
Kadmium . . . . .	139
Trennung von Gruppe II von den vorhergehenden Gruppen . . . . .	142
Analyse des Messings . . . . .	142
Trennung der Metalle von Gruppe II voneinander . . . . .	144
b) Sulfosäuren.	
Arsen . . . . .	153
Antimon . . . . .	157
Zinn . . . . .	164
Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe . . . . .	170
Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen . . . . .	170
Analyse der Bronzen . . . . .	171
Trennung der Sulfosäuren voneinander . . . . .	174
Analyse von Lagermetall . . . . .	184
Gold . . . . .	187
Platin . . . . .	197
Trennung des Goldes von Platin . . . . .	200
Analyse des käuflichen Platins . . . . .	200
Selen . . . . .	205
Tellur . . . . .	207

	Seite
Trennung des Selen und Tellurs von den vorhergehenden Gruppen . . .	207
Trennung des Selen von Tellur . . . . .	209
Molybdän . . . . .	211
Wolfram . . . . .	214
Trennung des Wolframs von Molybdän . . . . .	216
Analyse des Wolframits . . . . .	219
Analyse der Wolframbronzen . . . . .	220
Trennung des Wolframs von Zinn . . . . .	222
Trennung des Wolframs von Kieselsäure . . . . .	223
Vanadin . . . . .	224
Trennung des Vanadins von Arsensäure . . . . .	227
Trennung des Vanadins von Phosphorsäure . . . . .	227
Trennung des Vanadins von Molybdän . . . . .	228
Analyse des Vanadinit . . . . .	229
Bestimmung von Vanadin in Eisenerzen und Gesteinen . . . . .	230
Bestimmung des Vanadins in Roheisen . . . . .	231

## Gruppe I.

Silber . . . . .	233
------------------	-----

## B. Gravimetrische Bestimmung der Metalloide.

Gruppe I.<sup>1)</sup>

Chlorwasserstoffsäure . . . . .	234
Freies Chlor . . . . .	238
Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen . . . . .	239
Bromwasserstoffsäure . . . . .	243
Freies Brom . . . . .	243
Jodwasserstoffsäure . . . . .	243
Trennung der Halogene voneinander . . . . .	244
Cyanwasserstoffsäure . . . . .	249
Bestimmung des Cyanwasserstoffs neben Halogenwasserstoff . . . . .	250
Rhodianwasserstoffsäure . . . . .	251
Bestimmung des Rhodianwasserstoffs neben Cyanwasserstoffsäure . . . . .	253
Bestimmung des Rhodianwasserstoffs neben Halogenwasserstoffsäuren . . . . .	253
Ferrocyanwasserstoffsäure . . . . .	253
Ferriocyanwasserstoffsäure . . . . .	255
Unterchlorige Säure . . . . .	255

## Gruppe II.

Salpetrige Säure . . . . .	255
Schwefelwasserstoffsäure . . . . .	257
Fehleranalyse . . . . .	267
Essigsäure . . . . .	277
Cyansäure . . . . .	277
Unterphosphorige Säure . . . . .	278

## Gruppe III.

Schweflige Säure . . . . .	279
Selenige und tellurige Säure . . . . .	280
Phosphorige Säure . . . . .	280

<sup>1)</sup> Für die Einteilung der Säuren vergleiche Band I, 4. Aufl., S. 236.

## X

	Seite
Kohlensäure . . . . .	281
Kohlenstoff . . . . .	300
Elementaranalyse . . . . .	310
Oxalsäure . . . . .	320
Borsäure . . . . .	321
Molybdänsäure . . . . .	325
Weinsäure . . . . .	326
Meta- und Pyrophosphorsäure . . . . .	326
Jodsäure . . . . .	326

### Gruppe IV.

Phosphorsäure . . . . .	326
Phosphor (Bestimmung in Eisen und Stahl) . . . . .	332
Trennung der Phosphorsäure von den Metallen . . . . .	338
Thioschwefelsäure . . . . .	339

### Gruppe V.

Salpetersäure . . . . .	340
Chlorsäure . . . . .	349
Perchlorsäure . . . . .	350

### Gruppe VI.

Schwefelsäure . . . . .	352
Fluorwasserstoffsäure . . . . .	357
Kieselfluorwasserstoffsäure . . . . .	368

### Gruppe VII.

Kieselsäure . . . . .	369
Silikatanalyse . . . . .	375
Lepidolithanalyse . . . . .	384
Chrom Eisensteinanalyse . . . . .	390

## II. Teil.

### Maßanalyse.

Meßgefäße . . . . .	395
Normalvolum und Normaltemperatur . . . . .	397
Justierung der Meßkolben . . . . .	402
Justierung der Vollpipetten . . . . .	404
Kalibrierung der Büretten . . . . .	407
Normallösungen . . . . .	409 u. 425

### A. Alkalimetrie und Azidimetrie.

Indikatoren . . . . .	416
Aufgaben der Alkalimetrie . . . . .	434
Aufgaben der Azidimetrie . . . . .	445

## B. Oxydations- und Reduktionsmethoden.

Permanganatmethoden . . . . .	463
Jodometrie . . . . .	495
Reduktionsanalysen . . . . .	527

## C. Fällungsanalysen.

Bestimmung des Silbers . . . . .	531 u.	534
Bestimmung der Halogene . . . . .		536
Bestimmung des Cyans . . . . .		537
Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure . . . . .		539
Bestimmung der Schwefelsäure . . . . .		540
Bestimmung der Phosphorsäure . . . . .		543

## III. Teil.

## Gasanalyse.

Das Auffangen und Aufbewahren von Gasen . . . . .	547
Bestimmung des Kohlendioxyds . . . . .	558
Bestimmung des Äthylens . . . . .	558
Bestimmung des Benzols . . . . .	560
Bestimmung des Azetylens . . . . .	561
Bestimmung des Sauerstoffs . . . . .	563
Bestimmung des Kohlenoxyds . . . . .	567
Verbrennungsanalyse . . . . .	569
Bestimmung von Wasserstoff . . . . .	574
Bestimmung des Methans . . . . .	576
Analyse von Leucht-, Dowson-, Wasser- und Generatorgas . . . . .	577
Technische Analyse . . . . .	586
Apparat von Hempel . . . . .	586
Apparat von Orsat . . . . .	593
Apparat von Bunte . . . . .	594
Analyse von Gasen, welche von Wasser stark absorbiert werden . . . . .	596
Stickoxydul . . . . .	596
Stickoxyd . . . . .	597
Stickstoff . . . . .	601
Chlor . . . . .	602
Chlorwasserstoff . . . . .	607
Schwefeldioxyd . . . . .	607
Schwefelwasserstoff . . . . .	608
Äthylen . . . . .	610
Gasvolumetrische Methoden . . . . .	612
Bestimmung des Ammoniaks . . . . .	612
Bestimmung der salpetrigen Säure . . . . .	614
Bestimmung des Fluors als Siliziumfluorid . . . . .	617
Tabellen . . . . .	624





## Allgemeines.

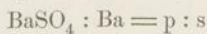
Die quantitative Analyse hat den Zweck, die Quantität der Bestandteile einer Verbindung oder eines Gemisches zu ermitteln. Die anzuwendenden Methoden richten sich nach der Qualität der zu bestimmenden Körper; es muß daher jeder quantitativen Analyse stets eine qualitative vorangehen. Wir unterscheiden bei der quantitativen Analyse zwei wesentlich verschiedene Verfahren:

- I. Die Gewichtsanalyse (Gravimetrie).
- II. Die Maßanalyse (Volumetrie).

Bei der gravimetrischen Methode scheidet man den zu bestimmenden Körper in Form einer möglichst schwerlöslichen Verbindung von bekannter chemischer Zusammensetzung ab und ermittelt deren Gewicht, woraus sich dann leicht die Menge des fraglichen Körpers berechnen läßt.

Liegt z. B. ein Baryumchlorid von unbekannter quantitativer Zusammensetzung vor, so findet man die Menge des Baryums, indem man eine gewogene Probe des Chlorids in Wasser löst, das Baryum durch Zusatz von Schwefelsäure als Baryumsulfat ausfällt und letzteres wägt.

Hat man aus  $a$  g Baryumchlorid  $p$  g Baryumsulfat erhalten, so berechnet sich der Baryumgehalt wie folgt:



$$s = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = \text{Gramm Baryum in } a \text{ g Baryumchlorid.}$$

Nun pflegt man die Resultate in Prozenten auszudrücken, wir haben daher:

$$a : \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Baryum.}$$

Bei der volumetrischen Methode werden die Bestandteile nicht gewogen, sondern durch Reagenzien von bekannter Stärke gemessen.

Es sei ein durch Natriumchlorid etc. verunreinigtes Ätznatron vorhanden, von welchem wir wissen wollen, wieviel Ätznatron sich in 100 *g* des Gemisches befinden. Man wägt eine Probe (*a g*) ab, löst in Wasser, fügt ein wenig Methylorange hinzu und läßt aus einem geeigneten Meßgefäße Salzsäure von bekanntem Gehalt zufließen bis eben zur Neutralisation des Alkali, die erkennbar ist an dem Umschlag der Gelbfärbung der Lösung in Rosa. Waren hierzu *t ccm* der Salzsäure nötig, wovon 1 *ccm* genau  $\alpha$  *g* HCl enthält, so sind zur Neutralisation des in *a g* des Gemisches enthaltenen Ätznatron  $\alpha \cdot t$  *g* HCl verbraucht worden und diese entsprechen:

$$\text{HCl} : \text{NaOH} = \alpha \cdot t : s$$

$$s = \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \alpha t = \text{Gramm NaOH in } a \text{ } g$$

Gemisch; in 100 *g* sind daher enthalten:

$$a : \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \alpha t = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \frac{\alpha t}{a} = \% \text{ NaOH}$$

Wir besprechen zunächst

### die gravimetrischen Methoden.

Diese zerfallen in:

- a) die direkten und
- b) die indirekten Analysen.

Bei der direkten Analyse wird der zu bestimmende Bestandteil in unlöslicher Form abgeschieden und gewogen.

Ein Beispiel hiezu bietet die Bestimmung des Baryums in Baryumchlorid.

Die indirekte Methode beruht darauf, daß zwei oder mehrere Körper durch die gleiche chemische Behandlung eine verschiedene Gewichtsänderung erleiden.

Beispiel: Es soll in einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium das Verhältnis beider Körper ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wägt man eine Probe (*a g*) ab, löst sie in Wasser, fällt das Chlor als Chlorsilber und bestimmt dessen Gewicht (*p g*).

Aus diesen beiden Daten läßt sich die Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums berechnen:

Bezeichnet man die Menge des Chlornatriums mit  $x$ , die des Chlorkaliums mit  $y$ , die aus  $x$  g Chlornatrium entstandene Menge Chlorsilber mit  $\alpha$  und die aus  $y$  g Chlorkalium entstandene Menge Chlorsilber mit  $\beta$ , so hat man:

$$\begin{array}{r} \text{NaCl} \quad \text{KCl} \\ x \quad + \quad y = a \\ \text{AgCl} \quad \text{AgCl} \\ \alpha \quad + \quad \beta = p \end{array}$$

Wir haben nun zwei Gleichungen mit vier Unbekannten, können aber  $\alpha$  und  $\beta$  leicht durch  $x$  und  $y$  ausdrücken:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} : \text{AgCl} = x : \alpha \quad \text{KCl} : \text{AgCl} = y : \beta \\ \alpha = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x \quad \beta = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} \cdot y \end{array}$$

$\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$  und  $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$  sind aber bekannte Zahlen; es sind die Quotienten aus den betreffenden Molekulargewichten.

Bezeichnet man  $\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$  mit  $m$  und  $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$  mit  $n$ , so haben wir:

$$\begin{array}{l} x + y = a \\ mx + ny = p \end{array}$$

und hieraus berechnet sich:

$$x = \frac{p - n \cdot a}{m - n} \quad \text{und} \quad y = a - x$$

oder:

$$x = \frac{1}{m - n} \cdot p - \frac{n}{m - n} \cdot a$$

Nach dieser allgemeinen Gleichung lassen sich alle indirekten Analysen berechnen.

In obigem Beispiel ist:

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} = \frac{143.38}{58.5} = 2.4509, \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} = \frac{143.38}{74.6} = 1.9220$$

und  $m - n = 0.5289$

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$x = 1.8907 \cdot p - 3.6340 \cdot a$$

Wir haben also, um die Menge des Chlornatriums in dem fraglichen Gemisch zu bestimmen, nur die Summen  $a$  und  $p$  zu ermitteln und die beiden gefundenen Zahlen mit den Koeffizienten  $3.6340$  und  $1.8907$  zu multiplizieren und von letzterem Produkt das erstere abzuziehen.

So einfach und verlockend diese Methode auf dem Papier erscheint, so liefert sie doch in Wirklichkeit oft ganz unbrauchbare Zahlen, und man muß daher äußerst vorsichtig sein bei ihrer Anwendung.

Die bei jeder derartigen Analyse mitunterlaufenden Fehler werden in obiger Gleichung um die Größe der Koeffizienten vervielfacht: der Wägungsfehler bei der Ermittlung der Summe  $a$  um  $3.63 \dots$  und der Fehler bei der Bestimmung des Chlorsilbers ( $p$ ) um  $1.89 \dots$ .

Es ist daher klar, daß die indirekte Analyse um so genauer ausfallen wird, je kleiner die Koeffizienten und je geringer die Fehler bei der Bestimmung von  $a$  und  $p$  sind.

In obigem Beispiel sind die Koeffizienten relativ klein, so daß man recht genaue Resultate erwarten kann, was auch in der Tat durch den Versuch bestätigt wird.

Beleg: Ein Gemisch von  $0.5480 \text{ g}$  ( $a$ ) bestehend aus  $0.4966 \text{ g}$  Chlornatrium ( $x$ ) und  $0.0514 \text{ g}$  Chlorkalium ( $y$ ) gab  $1.3161 \text{ g}$  Chlorsilber ( $p$ ), woraus sich berechnet:

$$x = 1.8907 \cdot 1.3161 - 3.6340 \cdot 0.5480$$

$$x = 0.4969 \text{ g Chlornatrium}$$

$$y = 0.0511 \text{ g Chlorkalium.}$$

Man fand daher von den ursprünglich vorhandenen Mengen:

$$\text{Chlornatrium} = 100.06\%$$

$$\text{Chlorkalium} = 99.42\%$$

Ogleich diese Resultate recht günstig sind, so ist zu bedenken, daß die Analyse mit chemisch reinen Substanzen ausgeführt wurde. Wäre das nicht der Fall, wie es meistens in der Praxis zutrifft, so würden die Resultate weit ungünstiger ausfallen.

Dieselbe Analyse ließe sich in noch einfacherer Weise ausführen, als oben geschildert, indem man das Gemisch der Chloride in einem Platintiegel wägt, dasselbe (durch Behandeln mit Schwefelsäure und Abrauchen des Überschusses der letzteren) in Sulfate verwandelt und wieder wägt. Hier sind die Versuchsfehler fast Null; man sollte besonders gute Resultate erwarten.

Wir haben:

$$\begin{array}{rcc} \text{NaCl} & & \text{KCl} \\ x & + & y = a \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & & \text{K}_2\text{SO}_4 \\ \alpha & + & \beta = p \\ \alpha = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2 \text{NaCl}} \cdot x & \text{und} & \beta = \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2 \text{KCl}} \cdot y \end{array}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2\text{NaCl}} = 1.2150 = m \quad \text{und} \quad \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2\text{KCl}} = 1.1686 = n$$

$$m - n = 0.0464$$

nun ist:

$$\begin{array}{l} x + y = a \\ mx + ny = p \end{array}$$

und

$$x = \frac{1}{m-n} \cdot p - \frac{n}{m-n} \cdot a$$

Setzen wir obige Werte für  $m$  und  $n$  in die Gleichung ein, so erhalten wir:

$$x = 21.5517 \cdot p - 25.1853 \cdot a$$

Hier sind die Koeffizienten sehr groß, so daß jeder Fehler sich bei der Ausrechnung ungeheuer vervielfacht, so sehr, daß es unmöglich ist, annähernd richtige Zahlen zu erhalten, ausgenommen wenn sowohl Chlornatrium als Chlorkalium in ungefähr gleicher Menge in dem Gemisch vorhanden sind.

Belege:

Bei ungefähr gleicher Menge beider Salze wurde gefunden:

99.64% des vorhandenen Chlornatriums,  
100.76% des vorhandenen Chlorkaliums.

Bei viel Chlornatrium und wenig Chlorkalium wurde gefunden:

- a) 95.0% des vorhandenen Chlornatriums,  
148.0% des vorhandenen Chlorkaliums;
- b) 96.8% des vorhandenen Chlornatriums,  
129.9% des vorhandenen Chlorkaliums.

Also ganz unbrauchbare Zahlen!

Bei der direkten Analyse üben die kleinen unvermeidlichen Fehler einen viel geringeren Einfluß auf das Resultat aus, so daß die direkte Bestimmung immer vorzuziehen ist.

Nur in Fällen, für welche eine direkte Methode nicht bekannt ist, nehme man seine Zuflucht zu der indirekten Analyse!

### Operationen.

Die Hauptoperationen bei der gravimetrischen Analyse sind das Wägen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Verbrennen der Niederschläge.

### 1. Das Wägen.

Die Wage, wie sie zu analytischen Zwecken dient, ist in Fig. 1 abgebildet.

Sie stellt einen zwei- und gleicharmigen Hebel dar.

Damit eine Wage brauchbar sei, muß sie richtig und empfindlich sein.

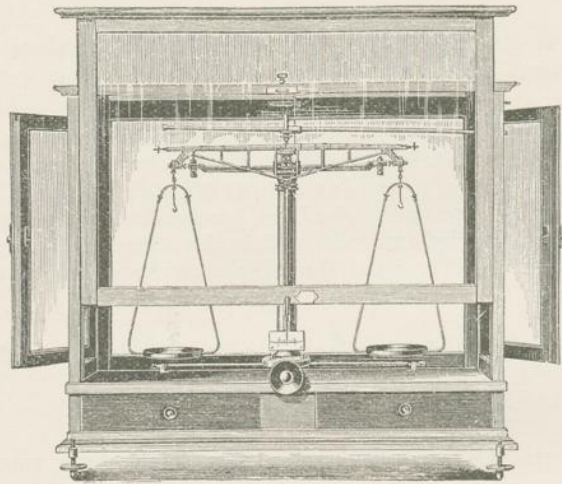


Fig. 1.

Sie erfüllt die erste Bedingung, wenn

1. die Wagebalken gleich lang sind,
2. der Unterstützungspunkt oberhalb des Schwerpunktes liegt,
3. der Unterstützungspunkt (Schneide) und die Aufhängungspunkte (Schneiden) in einer Ebene liegen und die Schneiden einander parallel sind.

Eine Wage ist um so empfindlicher, je größer der Ausschlag aus der Gleichgewichtslage ist, der durch ein Übergewicht, z. B. durch 1 mg erzeugt wird.

Die Empfindlichkeit läßt sich durch die kleine Formel ausdrücken:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$$

in welcher  $p$  das Übergewicht,  $l$  die Länge des Wagebalkens,  $q$  das Gewicht des Balkens und  $d$  die Entfernung des Schwerpunktes vom Unterstützungspunkt bedeuten.

Die Empfindlichkeit ist also um so größer, je länger der Wagebalken, je geringer dessen Gewicht und je kleiner der Abstand des Schwerpunktes vom Unterstützungspunkt ist.

Um die Einstellung einer Wage bequem zu ermöglichen, ist am Wagebalken ein Zeiger befestigt, der, sobald Gleichgewicht hergestellt ist, auf den Nullpunkt der auf einer Elfenbeinplatte angebrachten Skala zeigt.

Bei der Wägung legt man den Gegenstand auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wageschale, löst die Arretierung und versetzt die Wage in leichte Schwingung, indem man mit der Hand einen leisen Luftzug gegen die eine Schale erzeugt. Bei richtiger Belastung wird der Ausschlag rechts und links vom Nullpunkt gleich groß sein, vorausgesetzt, daß dies auch bei unbelasteter Wage der Fall ist, was selten vorkommt. Selbst wenn es doch zutreffen sollte, so ändert sich der Nullpunkt oft im Laufe des Tages, so daß bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes recht bedenkliche Wägungsfehler vorkommen können.

Die Verschiebung des Nullpunktes kommt daher, daß die erste Bedingung für die Richtigkeit der Wage nicht erfüllt bleibt, daß nämlich durch ungleichmäßige Erwärmung die Hebelarme ungleich lang werden.

Wir müssen uns bei unseren Wägungen von der Ungleicharmigkeit der Hebelarme unabhängig machen und dies kann, wie folgende Überlegung zeigt, leicht geschehen. Gleichgewicht ist beim Hebel vorhanden, wenn die statischen Momente gleich sind.

Unter statischem Moment versteht man das Produkt aus Kraft und Hebelarm und unter Hebelarm die senkrechte Entfernung vom Umdrehungspunkt auf die Richtung der Kraft.

Legt man den zu wägenden Gegenstand, dessen Gewicht  $Q$  (Fig. 2) ermittelt werden soll, auf die linke Wageschale und bringt ihn in die Gleichgewichtslage (Zeiger zeigt auf Null)

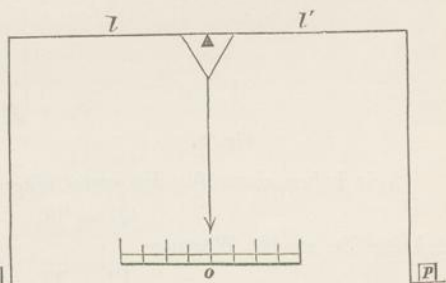


Fig. 2.

durch Auflegen von  $P g$  auf die rechte Wageschale, so ist:

$$1. Ql = Pl_1$$

Legt man nun den Gegenstand  $Q$  auf die rechte Schale und bringt ihn in dieselbe Gleichgewichtslage wie vorher, durch Auflegen von Gewichten auf die linke Schale, so wird man nicht das

Gewicht  $P$ , sondern ein Gewicht  $P_1$  erhalten. Da aber Gleichgewicht vorhanden ist, so haben wir:

$$2. Ql_1 = P_1l$$

Multipliziert man Gleichung 1 mit Gleichung 2, so erhält man

$$\begin{aligned} Q^2 l_1 &= P_1 P l_1 \\ Q^2 &= P_1 P \\ Q &= \sqrt{P_1 P} \end{aligned}$$

Das wahre Gewicht erhält man daher, indem man das geometrische Mittel beider Wägungen nimmt. Nun ist es für alle praktischen Fälle hinlänglich genau, wenn man das arithmetische Mittel der beiden Wägungen nimmt; es ist daher das wahre Gewicht des Gegenstandes:

$$Q = \frac{P + P_1}{2}$$

Man bezeichnet diese Methode, sich von der Ungleicharmigkeit der Hebelarme unabhängig zu machen, als die der doppelten Wägung.

Dasselbe Ziel wird erreicht durch die Methode der Substitution von Borda.

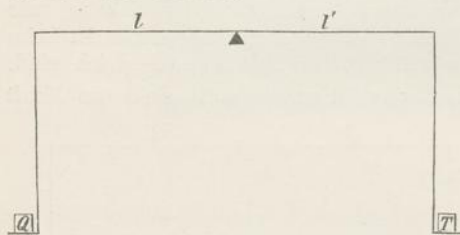


Fig. 3.

Nach dieser Methode tariert man den zu wägenden Gegenstand  $Q$  (Fig. 3) mit irgend einem Körper  $T$  (Schrot, Sand, Gewichte etc.), entfernt dann den Körper  $Q$  und stellt durch Auflegen von Gewichten  $P$  Gleichgewicht mit der Tara her.

Wir haben dann für die erste Wägung:

$$Ql = Tl_1$$

und für die zweite Wägung:

$$Pl = Tl_1$$

woraus folgt:

$$Ql = Pl$$

$$Q = P$$

Letztere Methode findet hauptsächlich bei der Wägung von größeren Gegenständen Anwendung.

Für gewöhnliche analytische Arbeiten aber führt man die Wägung nach der Schwingungsmethode aus.



Man ermittelt zunächst den Nullpunkt der Wage, indem man sie in unbelastetem Zustande in Schwingung versetzt, eine ungerade Anzahl Schwingungen (5)<sup>1)</sup> beobachtet und hieraus das Mittel nimmt. Um Zahlen mit gleichem Vorzeichen zu erhalten, numeriert man die Skala von links nach rechts mit 0—20, so daß der Nullpunkt bei gleich langen Hebelarmen bei Teilstrich 10 sein würde.

Hierauf bestimmt man die Empfindlichkeit der Wage für den zu wägenden Gegenstand. Zu diesem Zwecke bringt man den Gegenstand auf die linke Wageschale, stellt durch Auflegen von Gewichten auf die rechte Schale möglichst genau Gleichgewicht her und notiert den Einstellungspunkt. Nun legt man 1 mg zu den Gewichten und bestimmt von neuem den Einstellungspunkt.

Die Differenz (d) zwischen diesem und dem vorhergehenden Einstellungspunkt ergibt die Empfindlichkeit der Wage. Angenommen, der Nullpunkt sei bei 10·22, die erste Einstellung beim Wägen des Körpers, bei einer Belastung von 19·723 g, sei bei 9·80 und die Einstellung nach Minderbelastung um 1 mg, also bei der Belastung von 19·722 g, sei bei 12·32 gefunden worden, so ergibt sich die Empfindlichkeit der Wage zu  $12·32 - 9·80 = 2·52$  Skalenteilen.

Da nun der Nullpunkt bei 10·22 und der Einstellungspunkt bei der Belastung 19·723 g bei 9·80 ermittelt wurde, so ergibt sich, daß der Körper zu leicht war, d. h., daß sich auf der rechten Schale zu viel Gewicht befand, und zwar um so viel zu viel, als nötig ist, um den Einstellungspunkt von 9·80 auf den Nullpunkt zu verschieben; also um  $10·22 - 9·80 = 0·42$  Skalenteile. Diesen Betrag ermitteln wir aus der Empfindlichkeitsbestimmung wie folgt:

Da 2·52 Skalenteile 1 mg entsprechen, so entsprechen 0·42 Skalenteile demjenigen Gewichte, das wir von 19·723 g abzuziehen haben, um zum Nullpunkt zu gelangen, also

$$2·52 : 1 = 0·42 : x$$

$$x = \frac{0·42}{2·52} = 0·17 \text{ mg oder rund } 0·2 \text{ mg}$$

Das wahre Gewicht des Körpers in der Luft ist daher

$$19·723 - 0·0002 = 19·9228 \text{ } ^2) \text{ g}$$

Beim Wägen gewöhne man sich daran, die Beobachtungen stets in gleicher Weise zu notieren, etwa wie folgt:

<sup>1)</sup> Die zwei ersten Schwingungen sind wegen der Erschütterung, verursacht durch das Schließen der Wagetür etc., ungenau und werden daher nicht mitgezählt.

<sup>2)</sup> Da die meisten analytischen Wagen kaum mehr als  $\frac{1}{10}$  mg mit Sicherheit angeben, so gibt man die Wägungen nur bis zur 4. Dezimale an. Sollte bei der Ausrechnung die 5. Dezimale 6 oder mehr betragen, so erhöht man die 4. Stelle um 1.

Es soll ein Platintiegel gewogen werden.

	Nullpunkt		I. Einstellung bei Belastung 12·052 g		II. Einstellung bei Belastung 12·053 g	
	links	rechts	links	rechts	links	rechts
	4·2	17·6	5·8	18·7	3·5	15·8
	4·6	17·1	6·2	18·3	3·8	15·4
	5·1		6·6		4·2	
Summe =	13·9	34·7	18·6	37·0	11·5	31·2
Mittel =	4·63	17·35	6·2	18·5	3·83	15·60
		4·63		6·2		3·83
Summe beider Mittel =	21·98			24·7		19·43
Mittel =	10·99			12·35		9·71

$$\text{Empfindlichkeit} = 12·35 - 9·71 = 2·64 \text{ Skalenteile}$$

$$12·35 - 10·99 = 1·36 \text{ Skalenteile}$$

$$1·36 : 2·64 = 0·5 \text{ mg}$$

$$\text{Gewicht des Tiegels} = 12·052 + 0·5 \text{ mg} = 12·0525 \text{ g.}$$

Die Empfindlichkeit einer Wage variiert ein wenig mit der Belastung.

Am einfachsten bestimmt man ein- für allemal die Empfindlichkeit für 50 g — 20 g — 10 g — 5 g und 2 g, legt einen Zettel mit den erhaltenen Resultaten in die Wage und benützt die Zahlen nach Bedarf.

Es wurde die Empfindlichkeit einer Wage

bei einer Belastung von:	gefunden zu:
50 g	2·23 Skalenteile
20 g	2·28 "
10 g	2·64 "
5 g	2·66 "
2 g	2·66 "

Die Bestimmung des Nullpunktes muß bei jeder Wägung ausgeführt werden. Hat man mehrere Wägungen nacheinander auszuführen, so genügt es, zu Anfang und zu Ende den Nullpunkt zu ermitteln und das Mittel beider Bestimmungen zu benützen. Bei sehr starker Belastung der Wage sollte man vor und nach jeder Wägung den Nullpunkt bestimmen und den Mittelwert den Wägungen zu Grunde legen.

**Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum.**

Da wir meistens unsere Wägungen in der Luft mit Messinggewichten ausführen, so begehen wir einen Fehler, bedingt durch den Auftrieb der Luft. Dieser Fehler ist so klein, daß er für gewöhnliche Analysen vernachlässigt werden kann; bei feineren Arbeiten aber, wie Atomgewichtsbestimmungen, Kalibrierungen von Meßgefäßen etc., darf er nicht außer acht gelassen werden. In diesen Fällen muß das Gewicht auf den leeren Raum wie folgt reduziert werden:

1 *ccm* Luft wiegt bei 15° C und 760 *mm* Druck 0·0012 *g*

Dichte des Messings <sup>1)</sup> = 8·0 = *s'*

Dichte des zu wägenden Körpers = *s*

Der Körper werde in der Luft durch *p g* im Gleichgewicht gehalten.

Der Gewichtsverlust des Körpers ist  $\frac{p}{s} \cdot 0\cdot0012 \text{ g}$

Der Gewichtsverlust des *p*-Grammstückes ist  $\frac{p}{s'} \cdot 0\cdot0012 \text{ g}$

Der Gesamtverlust ist daher =  $p \left( \frac{0\cdot0012}{s} - \frac{0\cdot0012}{s'} \right)$ ; mithin würde der Körper im luftleeren Raum um diesen Betrag mehr wiegen, also:

$$p_0 = p + p \cdot 0\cdot0012 \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{s'} \right)$$

Um die Rechnung zu ersparen benützt man die folgende Reduktionstabelle von Kohlrausch.

**Reduktion einer mit Messinggewichten ausgeführten Wägung auf den leeren Raum nach F. Kohlrausch.**

s	k	s	k	s	k
0·7	+ 1·56	2·0	+ 0·45	8	+ 0·000
0·8	1·35	2·5	0·33	9	— 0·017
0·9	1·18	3·0	0·25	10	— 0·030
1·0	1·05	3·5	0·19	11	— 0·041
1·1	0·94	4·0	0·15	12	— 0·050
1·2	0·85	4·5	0·12	13	— 0·058
1·3	0·77	5·0	0·09	14	— 0·064
1·4	0·71	5·5	0·07	15	— 0·070
1·5	0·65	6·0	0·05	16	— 0·075
1·6	0·60	6·5	0·03	17	— 0·079
1·7	0·56	7·0	0·02	18	— 0·083
1·8	0·52	7·5	0·01	19	— 0·087
1·9	0·48	8·0	+ 0·00	20	— 0·090
2·0	+ 0·45			21	— 0·093

<sup>1)</sup> Messing hat eine Dichte von 8·4, aber Messinggewichte mit eingeschraubten Köpfen die Dichte 8·0.

$$k = 1.20 \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{8.0} \right) mg$$

Wiegt ein Körper von der Dichtigkeit  $s$  in der Luft  $g$  Gramm, so sind  $gk$  Milligramm hinzuzufügen, um die Wägung auf den leeren Raum zu reduzieren.

### Prüfung der Gewichte.

Obgleich heutzutage die Gewichte in einem hohen Grade von Vollkommenheit hergestellt werden, so darf man nie unterlassen, sie auf Genauigkeit zu prüfen.

Es kommt für die meisten analytischen Arbeiten nicht darauf an, daß das 50-Grammstück wirklich 50  $g$  sei, als vielmehr darauf, daß die einzelnen Stücke in richtigem Verhältnis zu einander stehen.

In den meisten Gewichtssätzen kommen folgende Gewichte vor:

50  $g$  — 20  $g$  — 10  $g$  — 10'  $g$  — 5  $g$  — 2  $g$  — 1  $g$  — 1'  $g$  — 1''  $g$  — 0.5  $g$  — 0.2  $g$  — 0.1  $g$  — 0.1'  $g$  — 0.05  $g$  — 0.02  $g$  — 0.01  $g$  — 0.01'  $g$  — Reiter = 0.01  $g$ ; außerdem 5, 2, 1, 1, 1 Milligrammstücke.

Die Prüfung wird wie folgt vorgenommen:<sup>1)</sup>

Man geht von der Voraussetzung aus, daß die großen Stücke zusammen gleich 100  $g$  sind, und vergleicht das durch doppelte Wägung ermittelte Gewicht der einzelnen Stücke miteinander. Z. B.

50  $g$  gegen 20 + 10 + 10' + 5 + 2 + 1 + 1' + 1'' und findet:

	links	rechts
1.	50 $g$ + 0.31 $mg$	= (20 + 10 + 10' + .....)
2.	(20 + 10 + 10' + .....)	= 50 $g$ + 0.61 $mg$ ,

woraus folgt:

$$50 g + \frac{0.31 mg + 0.61 mg}{2} = 50 g + 0.46 mg =$$
$$= (20 g + 10 + 10' + .....)$$

oder 50  $g$  = (20  $g$  + 10 + 10' + .....) — 0.46  $mg$

In gleicher Weise vergleicht man die übrigen Stücke und habe z. B. gefunden:

50 $g$	= (20 + 10 + 10' + .....)	$g$ + A $mg$
20 $g$	= 10 + 10'	+ B $mg$
10' $g$	= 10 $g$	+ C $mg^2$ )
(5 + 2 + 1 + .....)	= 10 $g$	+ D $mg$

wo A, B, C und D positiv oder negat v sein können.

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Phys. 5. Auflage, S. 34.

<sup>2)</sup> Um die gleichnamigen Gewichtsstücke voneinander zu unterscheiden, versieht man sie mittels eines Messers mit besonderen Zeichen.

Nun setzt man  $(50 + 20 + 10 + 10' + \dots) = 100 g$  und drückt alle Gewichte in 10 (ohne Strich) aus, so ist:

$$10 \times 10 + A + 2B + 4C + 2D = (50 + 20 + 10 + \dots) = 100 g$$

und das 10 g-Stück (ohne Strich) ist gleich:

$$10 = 10 - \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10}$$

Setzt man  $\frac{A + 2B + 4C + 2D}{10} = S$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} 10 &= 10 g - S \\ 10' &= 10 g - S + C \\ 5 + 2 + 1 + 1' + 1'' &= 10 g - S + D \\ 20 &= 20 g - 2S + B + C \\ 50 &= 50 g - 5S + A + B + 2C + D = \\ &= 50 g + \frac{1}{2} A \end{aligned}$$

Die Summe  $\frac{1}{2} A + B + 2C + D - 5S$  muß gleich Null sein. Dies ist die Probe für die Richtigkeit der Beobachtungen.

Nun vergleicht man das 5 g-Stück mit  $2 + 1 + 1' + 1''$  in gleicher Weise und findet:

$$\begin{array}{r} 5 = 2 + 1 + 1' + 1'' + a \\ 2 = 1 + 1' \quad \quad \quad + b \\ 1' = 1 \quad \quad \quad \quad \quad + c \\ 1'' = 1 \quad \quad \quad \quad \quad + d \end{array}$$

Nach der obigen Bestimmung ist  $5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = 10 - S + D$ ; daher ist:

$$10 \times 1 + a + 2b + 4c + 2d = 10 - S + D$$

und  $1 = 1 - \frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10}$ .

Setzt man  $\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = s$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} 1 &= 1 g - s \\ 1' &= 1 g - s + c \\ 1'' &= 1 g - s + d \\ 2 &= 2 g - 2s + b + c \\ 5 &= 5 g - 5s + a + b + 2c + d \end{aligned}$$

Nun vergleicht man das 1 Grammstück mit

$$\begin{aligned} 0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta^1) \text{ und findet:} \\ 0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta = 1 + a = 1 - s + a \end{aligned}$$

Ferner findet man:

<sup>1)</sup>  $\Delta = 0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + \text{Reiter.}$

$$\begin{array}{r} 0\cdot5 = 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta + \beta \\ 0\cdot2 = 0\cdot1 + 0\cdot1' \quad \quad \quad + \gamma \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad + \delta \\ \Delta = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad + \sigma \end{array}$$

daher ist:

$$0\cdot5 + 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta + 10\cdot0\cdot1 + \beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma = 1 - s + \alpha$$

und  $0\cdot1 = 0\cdot1 - \frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10}$

setzt man  $\frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10} = s'$ ,

so ist:

$$\begin{array}{r} 0\cdot1 = 0\cdot1 g - s' \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 g - s' + \delta \\ 0\cdot2 = 0\cdot2 g - 2s' + \delta + \gamma \\ 0\cdot5 = 0\cdot5 g - 5s' + \beta + \gamma + 2\delta + \sigma \\ \Delta = 0\cdot1 g - s' + \sigma \end{array}$$

Jetzt folgen die Zentigrammstücke und der Reiter, deren Summe

$$\Delta = 0\cdot1 - s' + \sigma, \text{ also:}$$

$$0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} = 0\cdot1 - s' + \sigma$$

Nun findet man:

$$\begin{array}{r} 0\cdot05 = 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} + 1 \\ 0\cdot02 = 0\cdot01 + 0\cdot01' \quad \quad \quad + m \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + n \\ \text{Reiter} = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + o \end{array}$$

daher ist:

$$0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} = 10\cdot0\cdot01 + 1 + 2m + 4n + 2o = 100 - s' + \sigma$$

und  $0\cdot01 = 0\cdot01 - \frac{1 + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10}$

setzt man  $\frac{1 + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10} = s''$

so ist:

$$\begin{array}{r} 0\cdot01 = 0\cdot01 g - s'' \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 g - s'' + n \\ 0\cdot02 = 0\cdot02 g - 2s'' + m + n \\ 0\cdot05 = 0\cdot05 g - 5s'' + 1 + m + 2n + o \\ \text{Reiter} = 0\cdot01 g - s'' + o \end{array}$$

Mit den Milligrammstücken kann man in ähnlicher Weise verfahren. Bequemer und mit fast derselben Genauigkeit arbeitet man mit dem Reiter, indem man diesen auf ganze Teilstriche des

Korrektionstabelle der Gewichte.

50 = 50 g + $\frac{1}{2}$ A			
20 = 20 g - 2 S + B + C			
10 = 10 g - S			
10' = 10 g - S + C			
	$5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = \frac{10}{10} g - S + D$	$0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta^1) = \frac{1}{1} g - s + \alpha$	$\Delta = 0.1 g - s' + \sigma$
	$5 = 5 g - 5s + a + b + 2c + d$	$0.5 = 0.5 g - 5s' + \beta + \gamma + 2\delta + \sigma$	$0.05 = 0.05 g - 5s'' + 1 + m + 2n + o$
	$2 = 2 g - 2s + b + c$	$0.2 = 0.2 g - 2s' + \gamma + \delta$	$0.02 = 0.02 g - 2s'' + m + n$
	$1 = 1 g - s$	$0.1 = 0.1 g - s'$	$0.01 = 0.01 g - s''$
	$1' = 1 g - s + c$	$0.1' = 0.1 g - s' + \delta$	$0.01' = 0.01 g - s'' + n$
	$1'' = 1 g - s + d$	$\Delta = 0.1 g - s' + \sigma$	$\text{Reiter} = 0.01 g - s'' + o$
Summe = 100 g	10 g - S + D	1 g - s + \alpha	0.1 g - s' + \sigma

<sup>1)</sup>  $\Delta = 0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + \text{Reiter} (0.01 g)$ .

Wagebalkens hängt und dadurch die ganzen Milligramme erhält; die  $\frac{1}{10}$ -Milligramme aber berechne man stets aus der Empfindlichkeit.

Niemals fasse man die Gewichte mit den Fingern an, sondern mit der dazu bestimmten Pinzette, und niemals belaste oder entlaste man die Wage, ohne sie vorher arretiert zu haben.

## 2. Das Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen.

Wie groß soll das Filter sein und wie oft muß der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit ausgewaschen werden?

Wir wollen zunächst die letztere Frage erörtern. Das Auswaschen sollte so lange fortgesetzt werden, bis der auszuwaschende lösliche Körper vollständig entfernt ist. Es ist aber klar, daß man diesen Punkt nie erreicht, weil stets ein Teil der Lösung im Filter verbleibt, und es ist auch für die Praxis gar nicht nötig. Haben wir den löslichen Körper so weit entfernt, daß der übrig bleibende Teil durch unsere Wage nicht mehr angezeigt wird, so betrachten wir den Niederschlag als ausgewaschen.

Man soll aber nicht nur den löslichen Stoff beim Auswaschen möglichst vollständig entfernen, sondern dies mit möglichst wenig Waschflüssigkeit zu erreichen suchen.

Kein Niederschlag ist vollständig unlöslich und somit ist es klar, daß jeder unnötige Überschuß an Waschflüssigkeit schädlich wirkt, indem Bruchteile des zu wägenden Niederschlages entfernt werden, und zwar um so mehr, je größer der Überschuß an Waschflüssigkeit ist.

Die Menge der zu verwendenden Waschflüssigkeit hängt wesentlich von der Natur des zu waschenden Niederschlages ab. Amorphe, gelatinöse Niederschläge erfordern stets mehr Waschflüssigkeit als kristallinische, pulverige.<sup>1)</sup> In der Regel, können wir sagen, muß das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis der auszuwaschende Körper nicht mehr im letzten Filtrat qualitativ nachgewiesen werden kann. Wenn man aber das Filtrat zu weiteren Bestimmungen nötig hat, so ist es einleuchtend, daß man nicht zu früh mit der qualitativen Prüfung beginnen soll. Wann soll dies geschehen?

Nehmen wir an, der Niederschlag befinde sich auf einem Filter von 10 *ccm* Inhalt, die Lösung sei bis auf den letzten Tropfen abgeflossen und die von Niederschlag und Filter zurückgehaltene Menge derselben sei 1 *ccm* und enthalte 0.1 *g* feste Substanz gelöst, die durch Auswaschen entfernt werden soll.

<sup>1)</sup> Daß manche Niederschläge sich schwerer auswaschen lassen als andere, liegt darin, daß der Adsorptionsgrad (Ostwald, Die wissenschaftl. Grundl. der analyt. Chem. 19) bei verschiedenen Niederschlägen ein verschiedener ist.



Man füllt das Filter bis zum obersten Rand mit der Waschflüssigkeit und läßt n-mal bis zum letzten Tropfen abfließen, bis nur noch  $\frac{5}{1000}$  mg des zu entfernenden Körpers, oder besser noch weniger, zurückbleibt.

Es fließen jedesmal 9 *cem* ab und 1 *cem* bleibt zurück; wir haben daher:

Entfernt nach dem		Es bleiben zurück nach dem	
1 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{9}{10} g$	1 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{1}{10} g$
2 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot \frac{1}{10} g$	2 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10} g$
3 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^2 g$	3 <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot (\frac{1}{10})^2 g$
⋮		⋮	
n <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^{n-1} g$	n <sup>ten</sup> Mal	$0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot (\frac{1}{10})^{n-1} g$

Wir haben also entfernt nach n-maligem Auswaschen die Summe der abnehmenden geometrischen Reihe, wovon das Anfangsglied =  $0.1 \cdot \frac{9}{10}$ , der konstante Faktor =  $\frac{1}{10}$  ist.

Setzen wir  $n = 4$ , so ist die Summe:

$$\Sigma = \frac{0.1 \cdot \frac{9}{10} [(\frac{1}{10})^4 - 1]}{\frac{1}{10} - 1} = 0.09999 g$$

Nach viermaligem Auswaschen hätten wir 0.09999 g des unreinigenden Körpers entfernt. Da nach der Annahme ursprünglich 0.1 g vorhanden war, so bleibt im Niederschlag zurück = 0.00001 g, also eine unwägbare Menge.

Wir würden daher erst nach viermaligem Auswaschen damit beginnen, das nun folgende Washwasser qualitativ auf den zu entfernenden Körper zu prüfen.

Häufig wird das Auswaschen nach viermaligem Aufgießen der Waschflüssigkeit beendet sein, oft aber muß man weit häufiger, ja sogar 10—20mal, auswaschen, bis der Zweck erreicht ist. Es wird dies im nachfolgenden bei jedem einzelnen Fall angegeben werden.

Nun zu dem zweiten Punkte. Wie bewirkt man, daß der Niederschlag mit einem Minimum der Waschflüssigkeit gewaschen werde. Da wir nach obiger Betrachtung jeden Niederschlag mindestens viermal waschen müssen und man dabei das Filter ganz anfüllen muß,

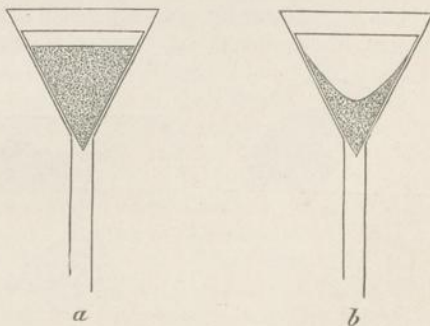


Fig. 4.

so muß mit der Größe des Filters auch die Menge der Waschflüssigkeit zunehmen.

Man wähle daher das Filter möglichst klein, einerlei ob viel Flüssigkeit vorhanden ist oder nicht. Die Größe des Filters richtet sich nach der Größe des Niederschlages und nicht nach der Menge der Flüssigkeit. Aber auch zu klein darf das Filter nicht sein. Man lasse den Niederschlag nie bis zum obersten Rande reichen; es müssen ca. 5 mm frei bleiben und auch dann darf das Filter nicht bis zur erlaubten Höhe angefüllt werden, etwa wie in Fig. 4a dargestellt, sondern so wie in Fig. 4b angedeutet, damit man Platz für genügend Waschflüssigkeit erhält.

Die Verwendung zu großer Filter gehört zu den größten analytischen Fehlern.

### 3. Das Trocknen und Verbrennen von Niederschlägen.

Bevor ein Niederschlag gewogen werden darf, muß er vollständig trocken sein. Bei Niederschlägen, welche ein Glühen ohne Gewichtsänderung vertragen, wird nach einer der folgenden Methoden verfahren:

#### a) Der Niederschlag wird trocken verbrannt.

Diese Methode, bei welcher man das vom Niederschlag befreite Filter für sich verbrennt, die Asche zu der Hauptmenge hinzufügt und dann bis zum konstanten Gewicht glüht, wird angewendet, wenn der zu glühende Körper durch die Verbrennungsprodukte des Papiers reduziert wird, wie z. B. Chlorsilber, Bleisulfat, Wismutoxyd etc.

Zur Ausführung dieser Operation muß der Niederschlag zunächst bei 100° C vollständig getrocknet sein. Zu diesem Zwecke stellt man den Niederschlag enthaltenden Trichter, welcher mit Filtrier-

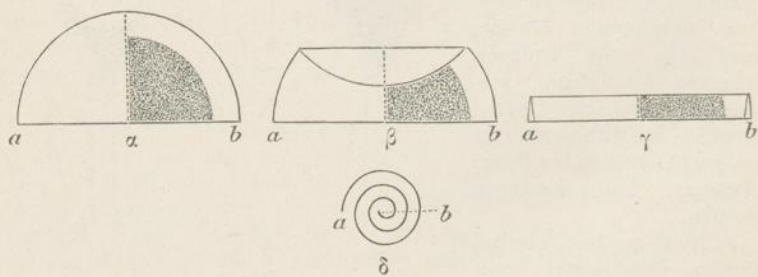


Fig. 5.

papier sorgfältig bedeckt ist, in einen Trockenschrank, am bequemsten in einen Dampftrockenschrank, und trocknet bei 100°. Nun stellt

man den zur Aufnahme bestimmten gewogenen Tiegel auf ein 400 *gem* großes Stück Glanzpapier (Fig. 6 links), schüttet den trockenen Niederschlag sorgfältig in den Tiegel und so viel von dem am Filter hängenden Niederschlag, wie durch leises Reiben mit einem Platinspatel gewonnen werden kann. Etwa auf das Papier fallende Teilchen wischt man mit einer Federfahne (Fig. 6 vorn) in den Tiegel hinein. Am Filter haften immer noch kleine Anteile des Niederschlages, die gewogen werden müssen. Um diese zu gewinnen, verbrennt man das Filter, wobei die zurückbleibende Asche, aus Niederschlag und Filterasche bestehend, entweder für sich oder mit der Hauptmenge des Niederschlages gewogen wird.<sup>1)</sup>

Die Veraschung des Filters, an welchem kleine Teile des Niederschlages haften, geschieht am besten (nach Bunsen) wie folgt: Man faltet das Filter so zusammen, daß der Niederschlag auf die in Fig. 5 *a* punktierte Hälfte zu liegen kommt, und weiter, wie  $\beta$  und  $\gamma$  zeigen, zu einem Streifen. Dann rollt man diesen, bei *b* be-

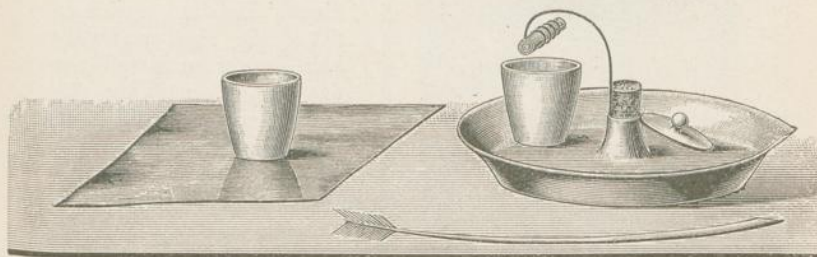


Fig. 6.

ginnend, zwischen den Fingern, so daß der niederschlagfreie Teil des Filters nach außen zu liegen kommt, wie dies Fig. 5 *d* zeigt. Die Rolle wird nun mit einem dicken, ausgeglühten Platindraht umwickelt und, wie in Fig. 6, mittels eines Korkes in der Öffnung des Porzellantellers befestigt, der Tiegel darunter gestellt und das eingerollte Filter mit der Gasflamme angezündet. Man entfernt hierauf die Flamme und läßt das Papier ruhig abbrennen und ausglimmen. Sollten verkohlte Partien des Filters zurückbleiben, so berühre man sie sorgfältig mit der Flamme mehrmals hintereinander, bis kein Weiterglimmen mehr zu konstatieren ist. (Man hüte sich vor zu starkem Erhitzen.) Nun bringt man die Asche in den Tiegel (durch leises Schütteln, eventuell mit der Federfahne), setzt den Deckel auf,

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von Schleicher und Schüllschem Filtrierpapier kann das Gewicht der Asche meistens vernachlässigt werden. Bei Papier von unbekannter Provenienz, muß der Aschengehalt in einem besonderen Versuch ermittelt und dessen Menge von dem Gewichte des Niederschlages + Asche in Abzug gebracht werden.

erhitzt zunächst über ganz kleiner Flamme und steigert ganz allmählich bis zu der jeweiligen vorgeschriebenen Temperatur. Hierauf entfernt man die Flamme, läßt den Tiegel etwas abkühlen und bringt ihn noch warm, aber nicht glühend, in einen Eksikkator (Fig. 7).

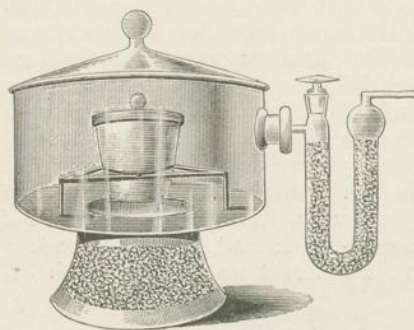


Fig. 7.

Nach dem Erkalten ( $\frac{3}{4}$  Stunde mindestens für Porzellantiegel, 20 Minuten für Platintiegel) wird der Tiegel gewogen.

Viele Niederschläge erleiden bei obiger Behandlung eine Reduktion; Silberchlorid und Bleisulfat u. a. m. werden zu Metall reduziert. Da aber diese Metalle schwer flüchtig sind, so entsteht kein Verlust an Metall, nur das Anion, im Falle des

Silberchlorids das Chlor, im Falle des Bleisulfats das  $\text{SO}_4$ , geht verloren. Dieses läßt sich aber wieder hinzufügen. Man befeuchtet daher das Metall im Tiegel mit einigen Salpetersäure und fügt zu dem entstandenen Silbernitrat Chlorwasserstoffsäure oder zu dem Bleinitrat Schwefelsäure, vertreibt durch sorgfältiges Erhitzen den Überschuß an Säure und wägt. Die einzige Gefahr bei dieser Methode ist das Zuhoherhitzen beim Veraschen des Filters, wobei das reduzierte Metall schmilzt und sich mit dem Platindraht legiert. Wickelt man aber das Filter, wie oben angeben, so befindet sich stets zwischen Platindraht und Niederschlag niederschlagfreies Papier, das beim Einäschern eine nicht wägbare, aber dennoch schützende Aschenschicht liefert, so daß das Metall nicht mit dem Platin in Berührung kommt, vorausgesetzt daß man nicht stark genug erhitzt, um das Metall zu schmelzen.

Viele Niederschläge würden bei dieser Methode der Veraschung so verändert, daß es unmöglich wäre, richtige Resultate zu erhalten, z. B.  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  etc. In solchen Fällen darf das Filter nicht verbrannt werden, sondern der Niederschlag wird auf ein vorher bei der vorgeschriebenen Temperatur getrocknetes und gewogenes Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und dann gewogen.

<sup>3)</sup> Der in Fig. 8 abgebildete Trockenschrank ist (nach der Angabe des Verfassers) innen mit 6 herausnehmbaren Porzellanplatten ausgekleidet, wodurch jede Verunreinigung der zu trocknenden Substanz durch Herabfallen von Oxydteilchen der Metallwandung völlig ausgeschlossen ist. Die

Um das Filter zu trocknen, legt man es in einen Trockenschrank <sup>1)</sup> (Fig. 8 a) auf ein Uhrglas und stellt daneben ein offenes, weithalsiges Wägeschälchen, bringt die Temperatur unter Anwendung eines Thermoregulators T auf die gewünschte Höhe und erhält sie  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde konstant; alsdann bringt man das Filter mit einer Zange schnell in das Wägeschälchen, stellt dieses offen in einen mit Chlorkalziumrohr versehenen Exsikkator (Fig. 7) und läßt darin erkalten, Nach genau 1 Stunde verschließt man das Wägeschälchen, nimmt es aus dem Exsikkator, läßt es 20 Minuten an der Luft neben der Wage stehen und wägt erst dann. Hierauf wiederholt man das Erhitzen und Wägen, genau wie oben geschildert, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen nicht mehr als 0.0002—3 g Gewichtsunterschied aufweisen.

Nun erst wird der Niederschlag auf das Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° im Trichter sorgfältig samt Filter aus letzterem entfernt, auf ein Uhrglas gebracht und genau so getrocknet wie das Filter.

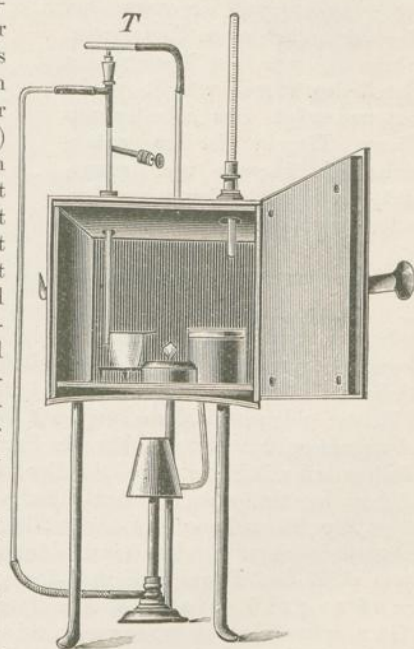


Fig. 8 a.

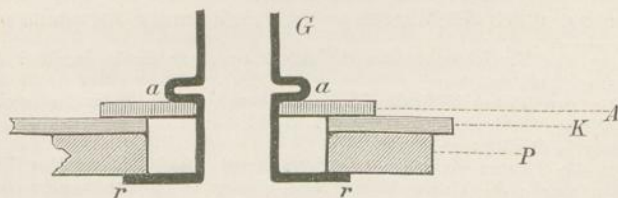


Fig. 8 b.

oberste Platte trägt 2 Bohrungen, durch welche das Thermometer und der Thermoregulator gehen. Diese oberste Platte wird an der Decke wie folgt befestigt: Durch die Öffnung der Porzellanplatte P (Fig. 8 b) schiebt man die mit breitem Rand r r und Ausbuchtung a a versehene Glasröhre G von unten und befestigt sie, indem man zwischen der Ausbuchtung a a und der oberen

Viel bequemer und genauer kommt man zum Ziele durch Anwendung der **Gooch'schen Tiegel**.

Diese sind, wie die Abbildung zeigt (Fig. 9), Tiegel mit perforiertem Boden. Man versieht den Tiegel mit einem Asbestfilter, wägt nach dem Trocknen bei der vorgeschriebenen Temperatur, filtriert hierauf den Niederschlag durch den Tiegel, wäscht, trocknet und wägt. Das Arbeiten mit diesen Tiegeln ist so außerordentlich bequem und genau, daß ich hier die Benützung derselben ausführlich schildern will.

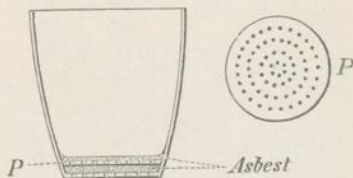


Fig. 9.

#### Herstellung des Asbestfilters.<sup>1)</sup>

Langfaseriger, weicher Asbest wird in  $\frac{1}{2}$  cm lange Stücke geschnitten und eine Stunde lang in bedeckter Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade digeriert. Hierauf wird die Salzsäure abgegossen, der Asbest in einen mit Platinkonus versehenen Trichter gebracht und so lange mit heißem Wasser gewaschen (unter Anwendung der Pumpe), bis die Salzsäure völlig entfernt ist. (Das Filtrat darf mit Silbernitrat keine Opaleszenz geben.) Diesen gereinigten Asbest bewahrt man in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel auf.

Zur Herstellung des Asbestfilters in dem Goochtiegel spannt man über einen Trichter einen dünnen Gummischlauch g (Fig. 10) und stellt den Tiegel T in die Öffnung des letzteren. Der Trichter muß so groß sein, daß der Tiegel schwebend von dem Gummischlauch getragen wird.

Auf dem Boden des Tiegels legt man eine 1—2 mm hohe Schicht Asbest und drückt diesen leicht mit einem Glasstabe zusammen. Nun bringt man einen kleinen Bausch des Asbests in ein Becherglas, rührt mit Wasser an und gießt, unter Anwendung eines

Wandung des Trockenschrankes K einen an einer Stelle durchschnittenen Asbestring A einklemmt.

Die den Boden bildende Platte ruht auf einem dicken, viereckig gebogenen Eisendraht, so daß sie nicht direkt mit dem kupfernen Boden des Schrankes in Berührung kommt.

Da die Platten sich leicht herausnehmen lassen, bietet das Reinigen derselben nur eine kleine Mühe. Der einzige sich abnützende Teil des Apparats ist der Boden und deshalb lasse ich die Schränke mit herausnehmbarem Boden herstellen, so daß dieser zu jeder Zeit erneuert werden kann, ohne den Schrank zu demontieren.

Obige Schränke werden in vorzüglicher Ausführung von der Firma Bender und Hobein in Zürich geliefert. Sie sind etwas teuer, bieten aber sehr viele Annehmlichkeiten.

<sup>1)</sup> Vgl. Paul, Zeitschr. f. anal. Ch. 31 (1892), S. 543, und F. Henz, Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 13.

sehr geringen Druckes<sup>1)</sup> von der trüben Flüssigkeit durch den Tiegel.

Nachdem eine ca. 1 mm hohe Asbestschicht entstanden ist, legt man die siebartig perforierte Porzellanplatte (Fig. 9 P) darauf, drückt sie leicht mit einem Glasstabe fest und gießt von neuem von dem in Wasser suspendierten Asbest durch, so daß die Platte eben mit Asbest bedeckt wird. Hierauf gießt man so lange Wasser durch, bis es vollkommen klar abfließt. Jetzt wird der Tiegel bei der gewünschten Temperatur getrocknet und gewogen.<sup>2)</sup> Der Tiegel ist nun zur Filtration bereit.

Häufig aber kommt es vor, daß beim Aufgießen von Flüssigkeit auf die getrockneten Filter feine Fasern durch das Filter durchgehen; um diese nicht zu verlieren, gibt man nach F. Henz die ersten Anteile des trüben Filtrats in das Gefäß, in dem sich der zu filtrierende Niederschlag befindet. Das nun folgende Filtrat ist stets frei von Asbestfasern.

Man kann mit einem so verbreiteten Tiegel unzählige Bestimmungen ausführen. Wird die Menge des Niederschlages im Tiegel schließlich zu groß, so entfernt man sorgfältig den oberen Teil, ohne das Asbestfilter zu zerstören, und benützt den Tiegel weiter.

Soll ein Niederschlag im Gooch'schen Tiegel schwach gegläht werden, so stellt man den Tiegel, wie dies Fig. 11 zeigt, in einen

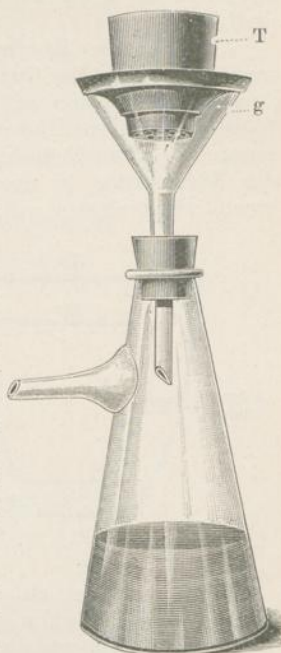


Fig. 10.

<sup>1)</sup> Man soll während der Filtration keinen zu großen Druck anwenden, weil dadurch der Niederschlag und auch der Asbest so zusammengepreßt wird, daß die Filtration sehr verzögert und das Auswaschen erschwert wird. Dadurch, daß der Schlauch den Tiegel schwebend trägt, ist die Möglichkeit der Anwendung eines zu hohen Druckes vermieden, denn sobald der Druck eine gewisse Grenze erreicht, dringt die Luft zwischen Schlauch und Tiegelfwandung, und der Schlauch wirkt gewissermaßen als Sicherheitsventil.

<sup>2)</sup> Diese Asbestfilter sind nach F. Henz durchaus nicht hygroskopisch, wie dies schon behauptet worden ist. (Ann. Journ. Science 14, S. 156.) Wenn sie eben aus dem Exsikkator kommen, nehmen sie zunächst auf der Wage etwas an Gewicht zu. Das ist aber bei allen Glas- und Porzellangeräten der Fall. Nach 20–30 Minuten langem Stehen in der Wage haben sie stets konstantes Gewicht angenommen. Handelt es sich um die Wägung von hygroskopischen Niederschlägen, so stellt man den Tiegel mit dem Niederschlag in ein mit eingeschlifften Stöpsel versehenes Wägeglas, läßt 20–30 Minuten in der Wage stehen und wägt dann.

größeren Porzellantiegel und erhitzt zuerst langsam und schließlich stärker; man kann sogar vor dem Gebläse erhitzen, wenn erforderlich.

Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, statt des Gooch'schen Tiegels eine Glasröhre mit Asbestfilter zu benutzen. Besonders bequem ist diese Methode, wenn der Niederschlag in einem Gasstrom erhitzt werden soll.

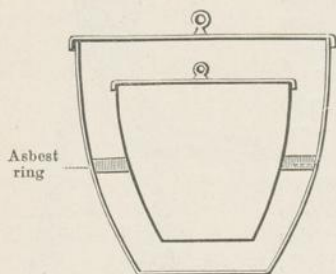


Fig. 11.

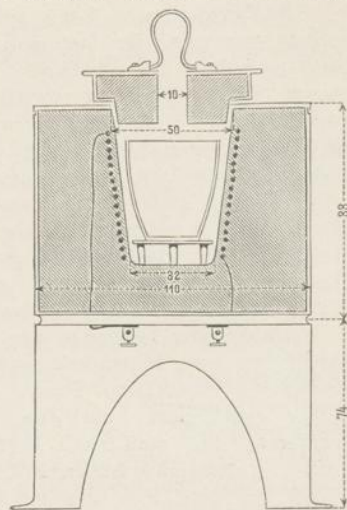


Fig. 12.

Viel bequemer als die Goochtiegel von Porzellan mit Asbestfilter, sind die Platin-Goochtiegel mit Platinfilter nach Neubauer<sup>1)</sup> wie sie von der Firma W. C. Heraeus<sup>2)</sup> in Hanau a. M. in vorzüglicher Qualität geliefert werden.

Um Niederschläge in diesen Tiegeln zu glühen, stellt man sie in einen zweiten Platintiegel, oder noch besser, man glüht sie in einem Heraeus'schen elektrischen Glühofen (Fig. 12),<sup>3)</sup> welche durch Anschließen an die für Beleuchtungszwecke jetzt fast überall vorhandene Wechselstromleitung<sup>4)</sup> in ca. 15 Minuten auf  $1100^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Diese Öfen sind dann besonders zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, Niederschläge, die durch die reduzierenden Gase der Gasflamme verändert werden können, wie  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  u. a. m.

#### b) Der Niederschlag wird „naß“ verbrannt.

Niederschläge, welche durch die Verbrennungsprodukte des Filters keine dauernde Veränderung erleiden, werden naß verbrannt. Man

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Ch. 1900, S. 485.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

<sup>3)</sup> Vgl. F. Haubding, Ch. Ztg. 1906, S. 60.

<sup>4)</sup> Spannung = 110 Volt. Heraeus konstruiert aber Öfen für jede beliebige Stromspannung.



bringt den möglichst trocken gesogenen Niederschlag noch feucht in einen Platintiegel, drückt das Papier fest an die Tiegelwandung an, stellt den Tiegel schief auf ein Dreieck (Fig. 13),<sup>1)</sup> lehnt den Deckel schief gegen den oberen Rand des Tiegels und erhitzt den Deckel, wodurch das Filter bald trocknet, dann senkt, langsam verkohlt und verbrennt. Hierauf rückt man die Flamme langsam rückwärts unter den Tiegel, der schließlich bei voller Gasflamme oder vor dem Gebläse erhitzt wird, je nachdem der Fall es erfordert.

#### 4. Das Eindampfen von Flüssigkeiten.

Das Eindampfen von Flüssigkeiten geschieht meistens im Wasserbade. Damit von außen nichts in die Schale fällt, bedeckt man sie zweckmäßig mit Schutztrichtern, wie sie Fig. 14 zeigt.

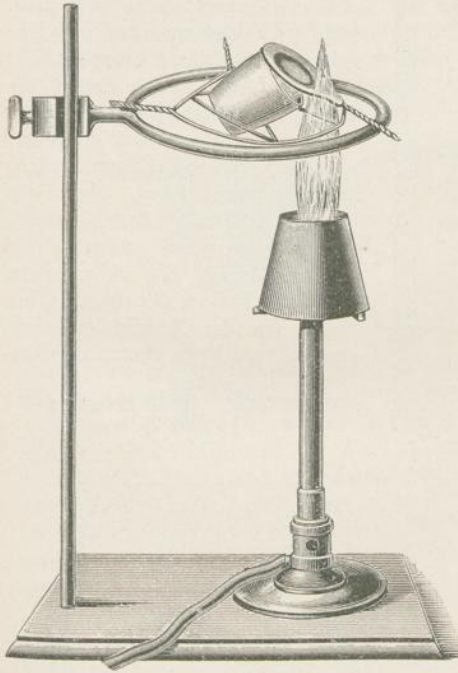


Fig. 13.

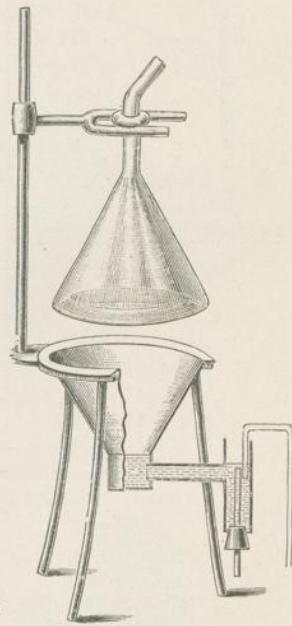


Fig. 14.

<sup>1)</sup> Wie in der Figur ersichtlich, ruht der Tiegel nicht auf dem Eisendreieck, sondern auf dem innerhalb des letzteren angebrachten Dreieck aus Platindraht. Plattingefäße dürfen nicht mit glühendem Eisen in Kontakt kommen, weil sich letzteres mit dem Platin legiert und die Gefäße dadurch stark angegriffen werden.

Als Halter für den Trichter benützt man Gabeln von Porzellan, welche von dem am Wasserbad angebrachten, mit einer Hülse von Hartgummi überzogenen Eisenstabe getragen werden.

Ist man im Besitze einer gut ziehenden Kapelle mit Glasdach, so ist die Anwendung des Schutztrichters entbehrlich.

Wenn die Kapelle direkt mit dem Schornstein kommuniziert, wie das in Zürich der Fall ist, so kommt es bei starkem Winde vor, daß Staub in großer Menge in die Kapelle fällt.

Um dem vorzubeugen, habe ich seit mehreren Jahren in meinem Privatlaboratorium folgende Einrichtung getroffen, welche

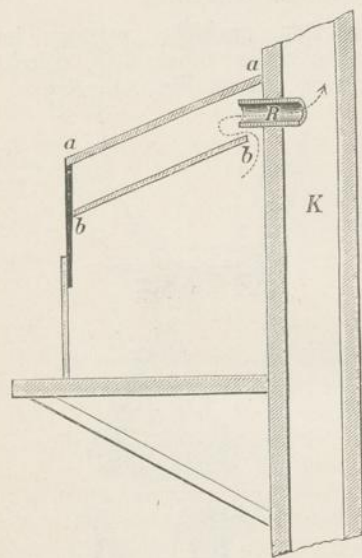


Fig. 15.

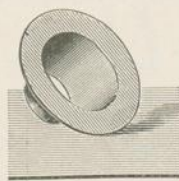


Fig. 16.

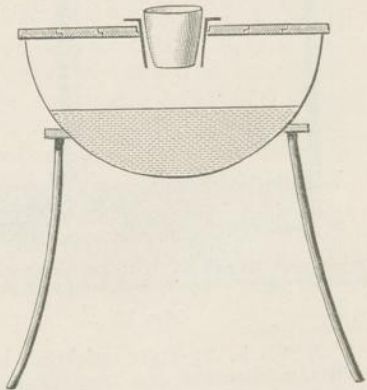


Fig. 16 a. Wasserbad mit Porzellanring, platinirtem Messingkonus und Tiegel.

der Staub, Sand etc. bleibt auf der Platte *bb* liegen; es fällt keine Spur davon in die Kapelle.

Bei der Verdampfung von Flüssigkeiten im Wasserbad in gewogenen Platintiegeln oder Schalen vermeide man, wo es nur angeht, die Berührung mit Kupfer- oder Glasringen. Am besten sind Porzellanringe. In Fällen, in welchen der Tiegel kleiner als der Ring ist, benützt man einen Platinkonus mit breitem Rand und abgeschnittener Spitze (Fig. 16), den man in den Ring hängt, und stellt den Tiegel in den Konus (Fig. 16 a).

Ich verwende hiezu einen dicken Messingkonus, der innen mit einem dünnen Platinblech ausgekleidet ist.

Viele Substanzen haben die Eigenschaft, beim Verdampfen über die Ränder des Tiegels oder der Schale zu „kriechen“, wobei leicht Verluste eintreten; ebenso tritt bisweilen starkes Stoßen ein, manchmal derart, daß der ganze Inhalt des Tiegels ausgeschleudert wird (vgl. die Bestimmung der Borsäure nach Gooch). Diese beiden Erscheinungen kann man leicht wie folgt verhindern:

Man stelle den auf höchstens  $\frac{2}{3}$  gefüllten Tiegel in die zylindrisch gewundene Zinn- oder Messingspirale *kk* (Fig. 17).

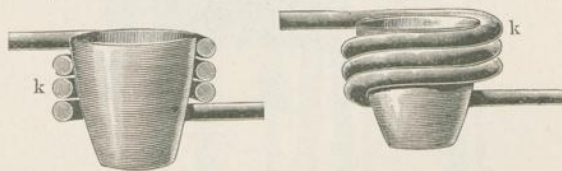


Fig. 17.

Die ersten zwei Windungen der Metallspirale legen sich dicht an die Wandungen des Tiegels oberhalb der Flüssigkeit, die übrigen Windungen berühren den Tiegel nicht. Leitet man nun bei *a* Wasserdampf ein, so findet die Wärmezufuhr hauptsächlich von oben nach unten statt, wodurch das Stoßen sicher vermieden wird, und dadurch, daß der oberste Rand des Tiegels während des ganzen Eindampfens heiß gehalten wird, kann ein Überkriechen der Substanz nicht stattfinden. Auf diese Weise kann man Alkohol, ohne daß er ins Sieden gerät, rasch eindampfen.

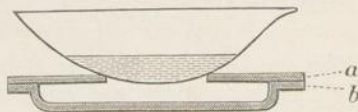


Fig. 18.

*a* = Asbestring.  
*b* = Asbesteller.

Handelt es sich um die Verdampfung von hochsiedenden Flüssigkeiten, wie konzentrierte Schwefelsäure, Amylalkohol etc., so erhitzt man sie entweder sorgfältig über freier Flamme, indem man letztere fortwährend unter dem Tiegel hin und her bewegt,

oder im Luftbade, das man sich auf viele einfache Arten herstellen kann, wie es z. B. Fig. 18 veranschaulicht.

### 5. Trocknen der Substanzen im Gasstrom.

Das Trocknen einer Substanz im Luft- oder Kohlensäurestrom bei höherer Temperatur kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Soll die Substanz in einem Schiffchen getrocknet werden, so verwendet man ein Ölbad (Fig. 19), durch welches kupferne

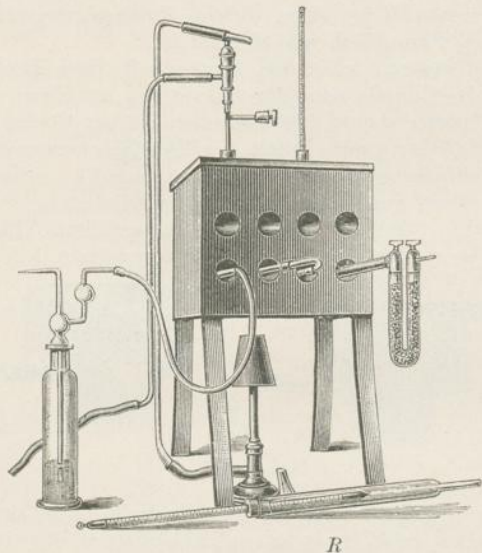


Fig. 19.

*R* = Rohr mit Thermometer zum Messen der Temp. des Gasstroms.

Röhren gehen. In die eine Röhre legt man die Glasröhre, welche die Substanz enthält, und leitet durch eine oder mehrere der anderen leeren Röhren das trockene Gas hindurch. Dadurch, daß das Gas durch die leeren Röhren geht, gelangt es, vorgewärmt auf die Temperatur des Ölades, in die mit der Substanz beschickte Röhre, wodurch die Dauer der Operation wesentlich abgekürzt wird.

Um Tiegel u. dgl. im Kohlendioxydstrom zu erhitzen, kann man den sehr bequemen Paulschen Trockenschrank (Fig. 20) benutzen; den Tiegel stellt man in die Glaspfeife *R*, bedeckt letztere mit einem Uhrglas, ebenso den Kupferzylinder *K*, leitet durch den Stiel der Pfeife trockenes Kohlendioxyd ein und erhitzt auf die gewünschte Temperatur.

Handelt es sich darum, eine Flüssigkeit in einem Kolben zu verdampfen und den Rückstand bei einer gegebenen Temperatur zu trocknen, so verfährt man wie folgt:

Die Lösung, welche zunächst in dem offenen Erlenmeyer K so weit wie möglich über freier Flamme verdampft wird, bringt man,

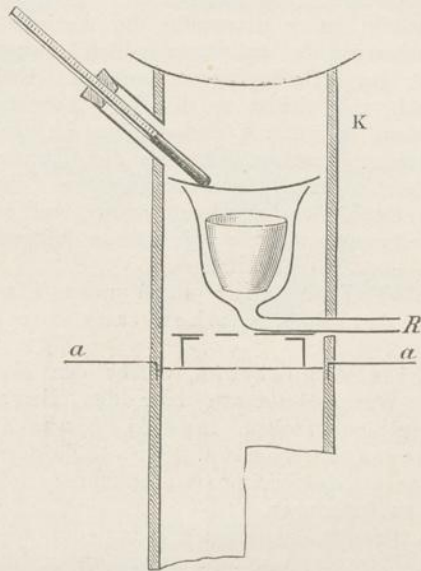


Fig. 20.

wie Fig. 21 a zeigt, in einen Metallbecher, der in einem Ölbad  
hängt, und saugt trockene Luft durch das im Öl sich befindende  
spiralförmig gewundene Kupferrohr k k. Fig. 21 b zeigt die einzelnen  
Teile des Apparats.

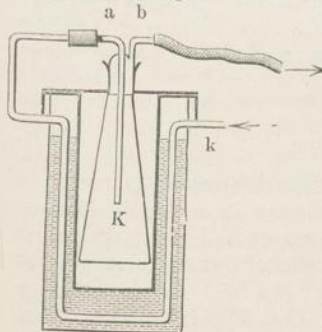


Fig. 21 a.

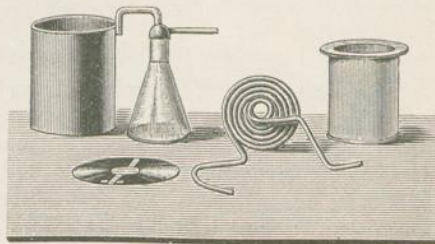


Fig. 21 b.

## 6. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Allgemeine Regeln zur Vorbereitung einer Substanz zur Analyse lassen sich schwerlich geben, denn sie sind von Fall zu Fall verschieden. Für eine wissenschaftliche Analyse, d. h. eine solche, welche dazu dient, die atomistische Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln, ist es notwendig, die Analyse mit reinem Material vorzunehmen. So selbstverständlich dies erscheint, so schwer ist es oft, diese Bedingung zu erfüllen. Viele Substanzen sind hygroskopisch und ziehen an der Luft Feuchtigkeit an, die man durch Erhitzen oder durch Stehenlassen im Exsikkator über Chlorkalzium entfernt, vorausgesetzt, daß der Körper dabei keine Veränderung erfährt. Viele kristallwasserhaltigen Substanzen dürfen nicht einmal im Exsikkator getrocknet werden, weil sie dabei einen Teil ihres Kristallwassers abgeben; sie müssen lufttrocken analysiert werden.

In allen Fällen aber muß man sich vor der Analyse von der Gewichtskonstanz der Substanzen überzeugen.

Für technische Analysen, welche den Kauf- oder Verkaufspreis einer Ware bestimmen oder den Betrieb bei deren Fabrikation kontrollieren sollen, muß die Substanz, wie sie vorliegt, untersucht werden. Hier gilt die Regel, die Analyse an einer richtigen Durchschnittsprobe auszuführen, sofern es möglich ist, eine solche zu entnehmen.

Wir haben uns im folgenden nur mit der wissenschaftlichen Analyse zu beschäftigen und werden unsere ersten Übungen mit aus Wasser leicht kristallisierbaren Substanzen ausführen.

Die Handelssalze sind oft nach ihrer Fertigstellung außerordentlich rein und dürften dann ohne weiteres zur Analyse verwendet werden; wir erhalten sie jedoch meist, nachdem sie längere Zeit an der Luft gelagert und von Arbeiterhand verpackt und versandt worden sind, wodurch sie namhafte Veränderungen erleiden können. Die zu analysierende Substanz muß daher immer zuvor gereinigt werden. Dies geschieht durch

### Umkristallisieren.

20–30 g der fein pulverisierten Handelsware löst man in möglichst wenig heißem Wasser (am besten in so wenig Wasser, daß eine kleine Menge der Substanz ungelöst bleibt) und gießt die Lösung, um Staub oder andere unlösliche Verunreinigungen zu entfernen, rasch durch ein Faltenfilter, das sich in einem abgesprengten Trichter befindet (Fig. 22). Das Filtrat sammelt man, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, in eine Porzellan-

schale, welche, behufs rascher Abkühlung, in einer größeren Schale auf kaltem Wasser schwimmt.

Durch die rasche Abkühlung und das beständige Umrühren erhält man das Salz als feines Kristallmehl.<sup>1)</sup> Dieses gießt man durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter und saugt mittels der Wasserstrahlpumpe die Mutterlauge möglichst vollständig ab.



Fig. 22.

Hierauf prüft man die Substanz durch geeignete Reaktionen qualitativ auf Reinheit. Sollte sie noch nicht rein sein, so löst man sie von neuem in möglichst wenig siedend heißem Wasser, stellt die Schale in kaltes Wasser und rührt mit dem Glasstabe beständig, bis zum völligen Erkalten der Lösung, um. Das nun erhaltene Kristallmehl saugt man auf dem Trichter, wie oben angegeben, ab und wiederholt die Umkristallisierung so oft, bis die Substanz rein erhalten wird.

Die reine, aber noch feuchte Substanz breitet man auf einer mehrfachen Lage von reinem Fließpapier aus, bedeckt sie mit einem Blatte Fließpapier und läßt dieselbe 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wägt man 1—2 g der Substanz auf einem tarierten Uhrglas ab, stellt dieses auf eine trockene Glasplatte, bedeckt die Substanz mit einem Uhrglase, läßt sie wiederum mehrere Stunden stehen und wägt wieder. Zeigt sich hiebei keine Gewichtsänderung mehr, so ist die Substanz zur Analyse vorbereitet. Im anderen Falle läßt man sie an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen. Ein Trocknen im Exsikkator ist

<sup>1)</sup> Große Kristalle würde man erhalten, wenn man die Lösung langsam erkalten ließe, aber gerade das soll vermieden werden, weil große Kristalle stets mehr oder weniger große mit Mutterlauge angefüllte Hohlräume enthalten. In dem feinen Kristallmehl sind aber diese Hohlräume auf ein Minimum reduziert, so daß der dadurch entstandene Fehler vernachlässigt werden kann.

nur dann statthaft, wenn die Substanz kein Kristallwasser abgibt. Zerfließliche Substanzen darf man selbstverständlich nicht lange an der Luft liegen lassen. Diese werden auf einer porösen Tonplatte so rasch als möglich abgepreßt und sofort in einer gut schließenden Flasche, mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt. Weitere Regeln, zur Vorbereitung der Substanz zur Analyse, werden später bei den einzelnen Fällen angegeben.

---



## I. Teil.

# Gravimetrie oder Gewichtsanalyse.

## A. Gravimetrische Bestimmung der Metalle (Kationen).

### Metalle der V. Gruppe.

Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium und Magnesium.

Kalium = K; At.-Gew. = 39.15.

Bestimmungsformen: KCl,  $K_2SO_4$ ,  $K_2PtCl_6$  und  $KClO_4$ .

#### 1. Die Bestimmung als Chlorid.

Diese Bestimmungsform wählt man, wenn das Kalium als Chlorid oder als ein, durch Eindampfen mit Salzsäure, in Chlorid verwandelbares Salz vorliegt. Ist das Kalium als Sulfat vorhanden, so geschieht die Umwandlung in Chlorid durch Fällung mit Baryumchlorid (siehe Orthoklasanalyse); liegt es als Phosphat vor, so scheidet man die Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat ab, siehe Bd. I, S. 317, 4. Aufl., liegt es endlich als Chromat vor, so reduziert man die  $CrO_4$ -Ionen, durch Eindampfen mit Salzsäure und Alkohol, zu Chromionen, die man durch Ammoniak ausfällt und dann abfiltriert.

In fast allen diesen Fällen handelt es sich darum, das Chloridkalium aus der wässrigen Lösung abzuscheiden und meistens von vorhandenem Chlorammonium zu trennen.

Zunächst verdampft man die Lösung in einer Platinschale (in Ermangelung einer solchen kann man eine dünnwandige Berliner oder Meißener Porzellanschale anwenden) im Wasserbade zur Trockene, indem man, sobald sich Salz ausscheidet, mit einem dicken Platindraht öfters umrührt, damit das eingeschlossene Wasser ver-

dampfen kann. Trotz längeren Erhitzens und beständigen Umrührens gelingt es nicht, das in den Kristallhöhlräumen eingeschlossene Wasser zu verjagen; dies geschieht durch 1—2stündiges Erhitzen der mit einem Uhrglas (oder besser mit einem Platintiegeldeckel) bedeckten Schale, bei 130—150° im Trockenschrank. Die immer noch bedeckt zu haltende Schale stellt man auf ein Platindreieck und erhitzt sehr sorgfältig mit der freien Gasflamme, indem man dem Brenner mit der Hand fortwährend eine fächernde Bewegung erteilt. Man hält die Schale während dieser Operation so lange bedeckt, als noch ein knisterndes Geräusch wahrgenommen werden kann. Nun erst entfernt man den Deckel, an welchem sich meistens Salmiak befindet, den man durch sorgfältiges Erhitzen entfernt, und legt den Deckel dann auf ein reines Uhrglas. Die Schale wird nun so lange über bewegter Flamme sorgfältigst erhitzt, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entweichen; jedes Glühen ist wegen der leichten Flüchtigkeit des Chlorkaliums hiebei peinlichst zu vermeiden. Der Deckel wird nun mit wenig Wasser in die Schale abgespült, durch Schwenken der Schale alles Salz in Lösung gebracht und von den fast nie fehlenden kohligen Partikelchen (von der Verkohlung der im Ammoniak resp. Salmiak vorhandenen Pyridinbasen herrührend) durch ein möglichst kleines Filter in einen gewogenen Platintiegel abfiltriert, einige Tropfen HCl hinzugesetzt und im Wasserbade zur Trockene verdampft, wiederum 1—2 Stunden lang im bedeckten Tiegel bei ca. 130—150° im Trockenschrank stehen gelassen, hierauf im bedeckten Tiegel über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepitation erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Hierauf erhitzt man wieder einige Minuten über der Flamme, so daß der Boden eben dunkelrotglühend wird (man lüfte aber während dieser Operation den Deckel nicht), läßt erkalten und wägt wieder etc. bis zum konstanten Gewicht.

Das Erhitzen und Wägen bei jeder analytischen Operation ist so oft auszuführen, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen konstant ausfallen! Unter „Erhitzen“ oder „Glühen“ und „Wägen“ ist im folgenden stets bis zum konstanten Gewicht verstanden!

Diese Methode liefert bei richtiger Ausführung exakte Resultate.

Beispiel. Bestimmung des Kaliums in Kaliumbichromat.

Das käufliche Kaliumbichromat ist meistens mit Kaliumsulfat verunreinigt. Das Salz wird daher, wie auf Seite 30 geschildert, dreimal aus Wasser umkristallisiert und das erhaltene feuchte Kristallmehl in einer Schale, unter häufigem Umrühren mit dem Glasstabe im Wasserbade getrocknet und hierauf bis zu konstantem

Gewicht im Ölbad und trockenen Luftstrom (vgl. S. 28) bei 130° getrocknet.

Von der so getrockneten Substanz wägt man auf ein tariertes Uhrglas ca. 0·5 g ab, bringt diese in eine ca. 300 ccm fassende Porzellanschale, übergießt mit 10 ccm konzentrierter HCl, fügt 5 ccm Alkohol hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbade, bis die Lösung rein smaragdgrün erscheint. Hierauf spült man das Uhrglas mit destilliertem Wasser in die Schale ab und verdampft zur Trockene. Nun fügt man 2 ccm konzentrierte Salzsäure und 200 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit möglichst wenig überschüssigem Ammoniak, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, bis 1 ccm des Filtrats, auf einem Platintiegeldeckel verdunstet, keinen Rückstand hinterläßt. Entsteht ein Rückstand, so ist dieser jedesmal in Wasser zu lösen und die Lösung dem Filtrat zuzusetzen. Das erhaltene Filtrat wird nun wie oben geschildert, zur Trockene verdampft,<sup>1)</sup> das Ammonchlorid verjagt und das zurückbleibende Chlorkalium gewogen.

Wenn a die angewandte Menge Kaliumbichromat bedeutet und p das Gewicht des gefundenen Chlorkaliums, so berechnet man den Kaliumgehalt des Kaliumbichromats wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{KCl} : \text{K} &= p : s \\ 74\cdot6 : 39\cdot15 &= p : s \end{aligned}$$

$$s = \frac{39\cdot15}{74\cdot6} \cdot p = \text{Gramm Kalium in a g Substanz}$$

und in Prozenten:

$$\begin{aligned} a : \frac{39\cdot15}{74\cdot6} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \cdot 39\cdot15}{74\cdot6} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ K} \end{aligned}$$

Man gewöhne sich daran, jede Bestimmung so oft auszuführen, bis man zwei gut stimmende Resultate erhält, und nehme das Mittel hiervon. Nach dieser Methode fallen die Resultate um ein geringes unter dem theoretischen Werte aus, sollten aber nicht mehr als 0·15% darunter sein und untereinander um höchstens 0·1% differieren. Größere Differenzen müßten als nicht gut stimmend bezeichnet werden.

## 2. Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat.

Diese Art der Bestimmung wählt man, wenn das Kalium in der Lösung bereits als Sulfat vorliegt oder in einer solchen Form,

<sup>1)</sup> Häufig scheidet sich beim Verdampfen ein wenig  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  aus, das abfiltriert werden muß.

welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure in ein Sulfat übergeführt werden kann; am häufigsten aber, um den Kaliumgehalt organischer Kaliumsalze zu ermitteln.

Da  $K_2SO_4$  viel weniger flüchtig ist als Kaliumchlorid, so ist es ratsam, das Kalium als Sulfat zu bestimmen, wenn kein anderes Metall zugegen ist. Handelt es sich aber um die Trennung von Natrium, so ist es vorteilhafter, das Kalium als Chlorid zu bestimmen.

Beispiel: Bestimmung des Kaliums im Kaliumbichromat.

0.5 g des gereinigten und getrockneten Salzes wägt man, wie unter 1 angegeben, in eine 300 ccm fassenden Porzellanschale, versetzt mit 20 ccm einer frisch bereiteten, gesättigten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd,<sup>1)</sup> fügt 5 ccm doppeltnormale Schwefelsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbade, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, entfernt hierauf das Uhrglas und verdampft fast zur Trockene, fügt 200 ccm Wasser hinzu und fällt das Chrom mit möglichst wenig Ammoniak, filtriert, wäscht und überzeugt sich, wie sub 1, ob das Auswaschen beendet ist. Das Filtrat, welches Kalium- und Ammonsulfat enthält, verdampft man in einer Platinschale zur Trockene, entfernt durch schwaches Glühen das Ammonsulfat (letzteres schmilzt und entwickelt hierbei Gase), löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, spült durch ein Filter mit möglichst wenig Wasser in einen tarierten Platintiegel, verdampft im Wasserbade zur Trockene, erhitzt dann sorgfältig über freier Flamme, bis der Boden des Tiegels schwach rotglühend wird und keine  $SO_3$ -Dämpfe mehr entweichen, läßt erkalten und wägt. Nun wirft man ein erbsengroßes Stück festes Ammonkarbonat in den Tiegel (siehe unten), erhitzt wieder wie vorher und wägt etc. bis zum konstanten Gewicht.

Ist a die angewandte Substanz und p das Gewicht des  $K_2SO_4$ , so ergibt sich der Prozentgehalt des Kaliumbichromats an Kalium zu:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 : K_2 &= p : s \\ 174.36 : 78.30 &= p : s \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Die zu diesem Versuch erforderliche Schwefeldioxydlösung bereitet man wie folgt: In einen 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben bringt man 150 ccm einer gesättigten Natriumbisulfidlösung, wie sie im Handel erhältlich ist, und läßt aus einem Scheidetrichter langsam konzentrierte Schwefelsäure zufließen, wobei eine lebhafte Entwicklung von  $SO_2$  entsteht. Das entweichende Gas passiert zunächst eine kleine Waschflasche, die Wasser enthält, und gelangt von dort in das in einer Flasche befindliche destillierte Wasser. Die Flasche kühlt man während des Einteilens durch Einstellen in ein Gefäß mit kaltem Wasser. Läßt die Entwicklung des  $SO_2$  nach, so unterstützt man sie durch schwaches Erhitzen.

$$s = \frac{78 \cdot 30}{174 \cdot 36} p$$

und

$$a : \frac{78 \cdot 30}{174 \cdot 36} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 78 \cdot 30}{174 \cdot 36} \cdot \frac{p}{a} = \% K$$

Handelt es sich um die Bestimmung des Kaliums in organischen Salzen, so bringt man die abgewogene Probe der Substanz in einen geräumigen, tarierten Platintiegel, befeuchtet mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, stellt den Tiegel in schiefe Lage, ganz so wie beim Verbrennen eines nassen Niederschlages (Seite 25), und erhitzt zuerst den Deckel, wobei dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen; sobald diese nachlassen, rückt man die Flamme dem Tiegel immer näher und erhitzt schließlich zur schwachen Rotglut, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die Masse besteht nun aus  $K_2SO_4$  und  $K_2S_2O_7$ , welche letztere Verbindung nur durch stärkeres Erhitzen, unter Abgabe von  $SO_3$ , in  $K_2SO_4$  übergeht, wobei leicht Verlust entstehen kann. Durch Zusatz von festem Ammonkarbonat aber wird das  $SO_3$  in Ammonsulfat verwandelt, das sehr leicht flüchtig ist und bei viel niedrigerer Temperatur entfernt werden kann, ohne daß Kalium dabei durch Verflüchtigung verloren geht.

### 3. Bestimmung des Kaliums als $K_2[PtCl_6]$ und $KClO_4$ .

Diese Bestimmungen wendet man nur an, wenn es sich um eine Trennung des Kaliums von Natrium handelt. Wir wollen daher zunächst die Bestimmung des Natriums besprechen und hierauf die Trennung beider Metalle.

#### Natrium = Na; At.-Gew. = 23·05.

Das Natrium wird, genau so wie das Kalium, in Form des Chlorids und des Sulfats bestimmt und es gelten dieselben Vorsichtsmaßregeln. Erwähnt mag noch sein, daß  $NaCl$  und  $Na_2SO_4$  schwerer schmelzbar und weniger flüchtig sind als die entsprechenden Kaliumsalze.

#### Trennung des Kaliums vom Natrium.

Die Lösung darf außer Ammonsalzen keine anderen Salze enthalten. Um Kalium und Natrium zu bestimmen, verwandelt man sie zunächst in Chloride und ermittelt das Gewicht derselben. Dann scheidet man das Kalium entweder als Kaliumchloroplatinat

oder als Kaliumperchlorat ab, berechnet aus der gefundenen Menge dieses oder jenes Salzes die entsprechende Menge Chlorkalium, die man dann von der Summe beider Chloride abzieht, und erhält so die Menge des Chlornatriums. Letzteres wird also aus der Differenz bestimmt.

#### Abscheidung des Kaliums als $K_2[PtCl_6]$ .

Prinzip.  $K_2[PtCl_6]$  ist in absolutem Alkohol praktisch unlöslich, während das entsprechende Natriumsalz löslich ist. Chlornatrium ist in absolutem Alkohol unlöslich, daher ist es unumgänglich notwendig, daß sowohl Kalium als Natrium in Form von Chloroplatinat vorhanden sind, da andernfalls das erhaltene  $K_2[PtCl_6]$  mit NaCl verunreinigt und der Kaliumgehalt zu hoch ausfallen würde.

Ausführung: Man nimmt an, die Summe der Chloride p bestehe ganz aus Chlornatrium und berechnet die nötige Menge Chloroplatinsäure, um dieses in Chloroplatinat zu verwandeln:

$$2 \text{ NaCl} : \text{Pt} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Pt}}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p = \text{Gramm Platin als Chloroplatinsäure.}$$

Da unser Reagens (Bd. I, S. 230, 4. Aufl.) 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig ist, so haben wir:

$$10 \text{ g Platin} : 100 \text{ ccm} = \frac{\text{Pt}}{2 \cdot \text{NaCl}} p : x$$

$$x = \frac{\text{Pt} \cdot 10}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p = \text{Kubikzentimeter } H_2[PtCl_6].$$

Man versetzt die in einer Porzellan- oder Platinschale befindliche Lösung der Chloride mit einigen zehntel ccm mehr  $H_2[PtCl_6]$ -Lösung als berechnet und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade fast zur Trockene (das Wasser sollte nicht sieden), versetzt nach dem Erkalten mit wenigen ccm absoluten Alkohols (am besten Methylalkohol) (Dupré)<sup>1)</sup>, zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstabe oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert durch ein mit Alkohol benetztes Filter und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstabe und Dekantieren, bis der Alkohol vollkommen farblos durch das Filter läuft und das zurückbleibende Salz eine rein goldgelbe Farbe annimmt und keine orange gefärbten Punkte ( $Na_2[PtCl_6] + 6 H_2O$ ) mehr enthält. Nun erst spült man den Niederschlag möglichst vollkommen auf das Filter, läßt den Alkohol völlig abtropfen und trocknet bei 80–90° C im Trockenschrank. Jetzt bringt man den

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Halle 1893.

größten Teil des Niederschlages auf ein reines Uhrglas, legt das Filter in den Trichter zurück, löst die an der Schale, in welcher der Niederschlag erzeugt wurde, noch haftenden geringen Partien des Niederschlages in siedend heißem Wasser, gießt die Lösung durch das Filter und fängt sie in einer gewogenen Platinschale oder einem Platintiegel auf, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade zur Trockene, bringt hierauf die Hauptmenge des Niederschlages ohne Verlust in die Schale hinein, trocknet bei 160° C und wägt. Die Berechnung des Kaliums resp. des Chlorkaliums aus dem Gewichte des Niederschlages geschieht wie folgt:

Man multipliziert das gefundene Gewicht  $p(K_2[PtCl_6])$  mit 0.3056 und erhält das Gewicht des Chlorkaliums.

Bemerkung:

Den Koeffizienten 0.3056 erhält man aus der Formel  $K_2[PtCl_6]$  unter Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins = 197.20; K = 39.15; Cl = 35.45. (O = 16.)

$$\begin{array}{r} K_2 = 78.30 \\ Pt = 197.20 \\ Cl_6 = 212.70 \quad 2 KCl \\ \hline 488.20 : 149.2 = 1 : x \\ x = 0.30561. \end{array}$$

Benützt man das Seubertsche Atomgewicht O = 16, Pt = 194.8, so erhält man einen höheren Faktor:

$$\begin{array}{r} K_2 = 78.30 \\ Pt = 194.80 \\ Cl_6 = 212.70 \\ \hline 485.80 : 149.2 = 1 : x \\ x = 0.30712. \end{array}$$

Würde man diese Zahl unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir einen höheren Gehalt an Chlorkalium, welcher aber, trotzdem das Atomgewicht des Pt 194.8 sicher richtiger ist als die alte Berzelius'sche Zahl 197.2, falsch ist.<sup>1)</sup> Der Grund hievon ist dieser: Der Niederschlag, den wir für  $K_2[PtCl_6]$  ansahen, hat in Wirklichkeit nicht genau diese Formel. Er enthält zu wenig Chlor und ferner noch Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei 160° nicht in Form von Wasser entweichen. Wir müssen annehmen, daß die Platinchlorwasserstoffsäure,  $H_2[PtCl_6]$ , beim Eindampfen in geringem Maße, vielleicht nach dem Schema:



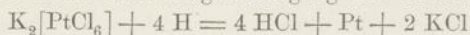
<sup>1)</sup> Vgl. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Ch. 1882, S. 234, ferner F. Dupré, „Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid“. Inaugural-Dissert., Halle 1893. Ferner W. Dittmar u. Mc. Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 799 und B. B. 1888. Ref. 412.

hydrolysiert wird, so daß man ein Gemenge der Kaliumsalze ( $K_2[PtCl_6] + KH[PtCl_5OH]$ ) erhält, glücklicherweise jedoch, bei Innehaltung gleicher Arbeitsbedingungen, fast in stets gleichem Verhältnisse; die Resultate bei Anwendung des Atomgewichtes  $Pt = 197.20$  fallen daher, wie unzählige Kontrollbestimmungen bewiesen haben, stets richtig aus.

### Modifikationen der Chloroplatinatmethode.

Anstatt das  $K_2[PtCl_6]$  zu wägen, erhitzt man den trockenen Niederschlag im Wasserstoffstrom, wobei  $HCl$  und  $H_2O$  entweichen, während ein Gemisch von Platin und Chlorkalium zurückbleibt.

1. Bestimmt man den entweichenden Chlorwasserstoff ( $= p g$ ) und berechnet daraus unter Zugrundelegung der Gleichung:



das Chlorkalium:

$$4 HCl : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{KCl}{2 HCl} \cdot p,$$

so wird man zu wenig  $KCl$  finden, weil weniger  $HCl$ , als der Gleichung entspricht, entweicht.

2. Bestimmt man das rückständige Gemisch von Platin und Chlorkalium ( $= p g$ ) und berechnet hieraus das Chlorkalium nach der Gleichung:

$$(Pt + 2 KCl) : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{2 KCl}{Pt + 2 KCl} \cdot p,$$

so erhält man ebenfalls zu niedrige Zahlen.

3. Laugt man endlich das Gemisch von Platin und Chlorkalium mit Wasser aus und bestimmt einerseits das Gewicht des zurückbleibenden Platins und andererseits das Gewicht des in Lösung gegangenen Chlorkaliums (durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes), so ergibt die aus dem Gewichte  $p$  des gefundenen Platins berechnete Chlorkaliummenge:

$$Pt : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{2 KCl}{Pt} \cdot p$$

ebenfalls zu niedrige Resultate; dagegen liefert die Bestimmung des im wässerigen Auszuge befindlichen Chlorkaliums richtige Zahlen.

Alle diese Verfahrungsweisen geben, einerlei ob wir das Atomgewicht des Platins  $= 197.2$  oder  $194.8$  setzen, falsche Resultate. Da aber das Kaliumchloroplatinat immer konstante Zusammensetzung besitzt, so lassen sich empirisch, aber nur so, durch Ausführung



einer Reihe von Kaliumbestimmungen mit bekannten Mengen reinen Materiales, die jeweils zu benützendem Faktoren bestimmen, mit welchen der gefundene Chlorwasserstoff, das Gemisch von Platin und Chlorkalium oder das Platin multipliziert werden muß, um die richtige Chlorkaliummenge zu erhalten. So berechnet sich aus Duprés Zahlen der Faktor **0.76142**, mit welchem das nach 3 gefundene **Platin** multipliziert werden muß, um die wahre Chlorkaliummenge zu erhalten.

Als Beispiel zu der modifizierten Chloroplatinatmethode führe ich die von Neubauer<sup>1)</sup> abgeänderte

### Finkenersche Methode<sup>2)</sup>

an.

Während es nach der eigentlichen Chloroplatinatmethode unbedingt erforderlich ist, daß die Alkalien als Chloride vorhanden sind, gestattet die Finkenersche Methode Kalium neben Natrium, auch wenn diese Metalle als Sulfate oder in Form anderer Salze vorliegen, genau zu bestimmen.

Prinzip. Man fällt das Kalium als Kaliumchloroplatinat bei Gegenwart von Ätheralkohol und glüht den erhaltenen Niederschlag (ein Gemenge von Kaliumchloroplatinat, Natriumsulfat etc.) im Wasserstoffstrom, entfernt die Salze aus dem Glührückstand durch Auswaschen und wägt das zurückbleibende Platin.

Ausführung. Man versetzt die in einer geräumigen Porzellanschale befindliche Lösung, die ca. 0.5 g Substanz enthält, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas mehr Platinchlorwasserstoffsäure, als zur Bildung des Kaliumchloroplatinats erforderlich ist, und dampft bei mäßiger Temperatur ein, bis keine merkliche Abnahme des Schaleninhaltes mehr erfolgt. Unnötig langes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Masse mit ca. 1 ccm Wasser und zerreibt sie sorgfältig mit einem an einem Ende breitgedrückten Glasstabe; dann setzt man mindestens 30 ccm Alkohol von zirka 93—96 Volumprozent in Portionen von 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatze mit dem Glasstabe. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Masse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schließlich hart und kristallinisch. Man läßt nun die Schale  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bedeckt stehen und reibt von Zeit zu Zeit den Niederschlag durch. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit durch einen Platin-Goochtiigel<sup>3)</sup> mit Neubauerschem Platinfilter und wäscht den

<sup>1)</sup> H. Neubauer, Z. f. anal. Ch. 1900, Bd. 39, S. 485.

<sup>2)</sup> Handbuch d. analyt. Ch. von H. Rose, 6. Aufl. Leipzig 1871, Bd. II, S. 923.

<sup>3)</sup> Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

Niederschlag durch Dekantation mit Alkohol aus. Nach jedem Alkoholaufgüsse, verreibt man den Niederschlag mit dem Glasstabe gehörig. Sobald die Flüssigkeit farblos durchs Filter geht, spült man den Niederschlag mit Alkohol in den Tiegel, wäscht dann sechsmal mit Äther aus, um den Alkohol zu entfernen, und vertreibt den Äther durch rasches Durchsaugen von Luft. Jetzt bedeckt man den Tiegel mit einem durchlochtem Deckel, leitet Wasserstoff (oder auch Leuchtgas) ein <sup>1)</sup> und erhitzt zunächst ganz schwach über sehr kleiner Flamme, <sup>2)</sup> um Verluste durch Dekrepitation zu vermeiden. Nach fünf Minuten vergrößert man die Flamme ein wenig, so daß der Boden des Tiegels in der Mitte nur eben schwache Rotglut zeigt, und erhält so mindestens 20 Minuten. Hierauf stellt man das Gas ab und läßt erkalten. Nun durchfeuchtet man den Tiegelinhalt mit kaltem Wasser, saugt dann 15mal heißes Wasser durch, bis die leichtlöslichen Salze völlig ausgewaschen sind. Um Kalziumsulfat oder andere schwerlösliche Salze zu entfernen, füllt man den Tiegel mit verdünnter 5%iger Salpetersäure (nicht Salzsäure) und läßt dieselbe etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas Säure nachgießt. Nun wäscht man mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Platin.

Multipliziert man das Gewicht des Platins  $p$  mit 0.76116 <sup>3)</sup> so erhält man die dem Platin entsprechende Menge Chlorkalium, und durch Multiplikation mit 0.48108 die Menge  $K_2O$ .

Bemerkung. Zum Auswaschen der schwerlöslichen Salze darf man nach Neubauer nicht Salzsäure anwenden, weil beim nachfolgenden Waschen mit Wasser das Platin in kolloidaler Form durch das Filter geht, was bei Anwendung von Salpetersäure nicht zutrifft. <sup>4)</sup>

#### Bestimmung kleiner Mengen Kalium bei Gegenwart von viel Natrium.

Die Lösung kann Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium in Form von Chloriden oder Sulfaten etc. enthalten. Man leitet in die möglichst konzentrierte wässrige Lösung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein (das untere Ende des Einleitungsrohres ist, wie in Fig. 23 angedeutet, erweitert und taucht nicht in die Flüssigkeit ein),

<sup>1)</sup> Wie bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür, vgl. Seite 135.

<sup>2)</sup> Beim Glühen des Tiegels stellt man ihn auf ein Stück Platinblech, so daß die Flamme nicht direkt mit dem durchlöcherten Boden in Berührung kommt.

<sup>3)</sup> Nach Neubauer muß man bei Anwendung von Sulfaten den Koeffizienten 0.76116 anwenden, während nach Dupré, bei Anwendung von Chloriden, die Zahl 0.76142 gilt. Nach Dittmar und Mc. Arthur (Z. f. anal. Ch. 28, S. 767) muß man bei Anwesenheit von viel Magnesiumsalz einen noch kleineren Faktor, nämlich 0.761084, benutzen.

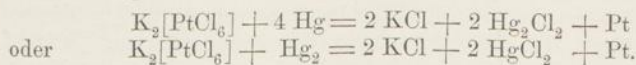
<sup>4)</sup> M. Kling u. O. Engels, Z. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 315.

fügt dann zu je 100 *ccm* Lösung 2 *ccm* Wasser hinzu, rührt um, läßt das gefällte Chlornatrium sich absetzen und gießt die überstehende Lösung durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter ab, wäscht das zurückbleibende Salz dreimal durch Dekantation mit 95%igem Alkohol, bringt es schließlich in den Trichter, saugt die Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst ab und wäscht dann noch dreimal mit Alkohol nach.

In Lösung befindet sich sicher alles Kalium, nebst Natrium und vielleicht auch Kalzium, Magnesium und Schwefelsäure.

Man verdampft die erhaltene Lösung im Wasserbade, womöglich zur Trockene (wenn dies wegen freier Schwefelsäure nicht möglich sein sollte, so raucht man die Schwefelsäure über freier Flamme ab), wägt den Rückstand, den man nachher in möglichst wenig Wasser löst, und fügt für jedes Dezigramm Salzgemisch 3 *ccm* doppelnormale Salzsäure und mehr als hinreichend Chloroplatinsäure hinzu, um das Kalium zu fällen, verdampft zu einem Brei und fügt allmählich unter beständigem Zerreiben des Niederschlages mit einem an einem Ende plattgedrückten Glasstabe, 20 *ccm* 96%igen Alkohol zu. Nach fünf Minuten fügt man noch 5 *ccm* Äther hinzu, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde unter einer Glasglocke stehen <sup>1)</sup> und filtriert. Da der Niederschlag oft geringe Mengen fremder Chloroplatinate enthält, so reinigt man ihn wie folgt: Man läßt den Niederschlag an der Luft trocknen, löst ihn in heißem Wasser, fügt einige Tropfen Chloroplatinsäure und Salzsäure hinzu und wiederholt obige Operation. Der so erhaltene Niederschlag enthält alles Kalium, nebst Kochsalz und vielleicht Natriumsulfat etc. Man wäscht mit Ätheralkohol, bis dieser völlig farblos durch das Filter fließt, trocknet, befeuchtet mit heißem Wasser, fügt einige Tropfen chemisch reines Quecksilber <sup>2)</sup> hinzu und digeriert, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

Durch diese Behandlung wird das Kaliumchloroplatinat, unter Abscheidung von Platin vollständig zersetzt:



<sup>1)</sup> Wurde genügend Chloroplatinsäure zugesetzt, so ist die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt; ist das nicht der Fall, so fügt man noch Chloroplatinsäure hinzu, rührt um und läßt eine Stunde stehen.

<sup>2)</sup> Sonnstädt, Zeitschr. f. analyt. Ch., 36, 501.

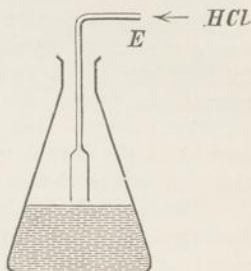


Fig. 23.

Nun trocknet man im Wasserbade völlig ein und glüht gelinde, bis das Quecksilber verjagt ist; dabei wird das Platin dicht und läßt sich dann leicht durch Dekantation waschen. Man behandelt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser, gießt die wässrige Lösung durch ein Filter, wäscht das rückständige Metall mit heißem Wasser, trocknet und glüht vorsichtig. Das Filter äschert man in der Platinspirale ein, bringt die Asche zu der Hauptmasse in den Tiegel, glüht und wägt. Das gefundene Gewicht (p) mit 0.76116 multipliziert, gibt die Menge des Chlorkaliums, oder mit 0.3994 multipliziert die entsprechende Menge Kalium an.

Obige Methode eignet sich ganz vortrefflich, um kleine Mengen Kalium in Solquellen zu bestimmen.

#### Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense<sup>1)</sup>

Prinzip: Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumperchlorats und der Löslichkeit des Natriumperchlorats in perchlorsäurehaltigem 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Alkohol.

Sie wird wie folgt ausgeführt:

Die beiden Chloride (Sulfate dürfen wegen der Unlöslichkeit des Natriumsulfats in Alkohol nicht anwesend sein) löst man, nach dem Wägen, in 20 *ccm* heißen Wassers, versetzt mit der 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Menge Perchlorsäurelösung, verdampft unter Umrühren zur Sirupkonsistenz, fügt abermals heißes Wasser hinzu, verdampft unter stetem Umrühren, bis alle Salzsäure vertrieben ist und schwere Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Nun setzt man ein wenig heißes Wasser zu und verdampft, unter häufigem Umrühren, wieder. Die sich verflüchtigende Perchlorsäure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit ca. 20 *ccm* 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Alkohols, dem man 0.2 Gewichtsprocente Perchlorsäure zufügt, und rührt stark um.<sup>2)</sup> Man muß sich jedoch hüten, die Kristalle des Kaliumperchlorats in allzu feines Pulver zu verwandeln, weil dieses leicht durch das Asbestfilter hindurchgeht. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man den Alkohol durch einen Goochtiegel, behandelt den Rückstand nochmals mit Waschkohol, vertreibt den Alkohol, nachdem man die Hauptmenge durch den Goochtiegel abgegossen hat, durch gelindes Erwärmen, löst in 10 *ccm* heißen Wassers, dem man ein wenig Perchlorsäure zusetzt, und verdampft unter Umrühren, bis Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Hierauf fügt man 1 *ccm* Waschkohol hinzu, bringt das Kaliumperchlorat,

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. angew. Ch. 1891, S. 691, und ebenda 1892, S. 233.

<sup>2)</sup> 100 *ccm* dieses Alkohols lösen ca. 5 *mg*, KClO<sub>4</sub>, während 100 *ccm* 97.2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Alkohols, ohne Zusatz von Perchlorsäure, 0.0158 *g* KClO<sub>4</sub> lösen. Vgl. W. Wense loc. cit.

um einen Überschuß von Waschkalkohol zu vermeiden, mittels einer Gummifahne in den Goochtiigel, wäscht mit wenigen Kubikzentimetern reinen 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Alkohols aus, trocknet bei 130° C und wägt.<sup>1)</sup>

Bei Anwesenheit von Schwefelsäure wird diese durch Chlorbaryum gefällt. Phosphorsäure braucht man nicht zu entfernen, nur ist es geraten, das Kaliumperchlorat mit einem Überschusse von Perchlorsäure stehen zu lassen, bevor man es mit Alkohol behandelt.

#### Bereitung der Perchlorsäure nach Kreider.<sup>2)</sup>

100—300 g des käuflichen Natriumchlorats (NaClO<sub>3</sub>) werden in einem Kolben allmählich so weit erhitzt, daß Sauerstoff sich langsam entwickelt. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die Masse vollständig fest wird, wodurch eine fast vollkommene Umwandlung in Perchlorat und Chlorid erfolgt. (Dauer des Erhitzens ca. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2 Stunden.)

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fügt genug Salzsäure hinzu, um noch vorhandenes Chlorat zu zersetzen, und verdampft zur Trockene, indem man beständig umrührt, sobald Salze sich abzuschcheiden anfangen.

Die trockene Masse zerreibt man und behandelt in einem hohen Becherglase mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure, wobei sich nach wenigen Minuten das NaCl absetzt. Die Lösung, welche Perchlorsäure und Salzsäure nebst geringen Mengen Chlornatrium enthält, gießt man durch einen Goochtiigel und wäscht den Rückstand ein- oder zweimal durch Dekantation mit konzentrierter Salzsäure. Das Filtrat verdampft man im Wasserbade, bis die Chlorwasserstoffsäure völlig vertrieben ist und schwere weiße Dämpfe von Perchlorsäure auftreten.

Da das Natriumchlorat des Handels oft kaliumhaltig ist, so muß die so gewonnene Perchlorsäure auf Kaliumgehalt geprüft werden. Zu diesem Zwecke verdampft man eine kleine Menge der erhaltenen Lösung im Wasserbade zur Trockene und behandelt den stets bleibenden, meist geringen Rückstand mit 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol, der, bei Abwesenheit von Kaliumperchlorat, sich leicht darin löst. Ist Kalium anwesend, so wird die Schmelze, nach Zerstörung des NaClO<sub>3</sub> durch Salzsäure und Eindampfen zur Trockene, fein verrieben und so oft mit 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol behandelt (1 *ccm* Alkohol löst 0.2 g NaClO<sub>4</sub>) und durch Asbest filtriert, bis eine kleine Probe der alkoholischen Lösung nach dem Verdampfen nur noch einen geringen Rückstand hinterläßt.

<sup>1)</sup> R. Fitzekam erhielt nach dieser Methode in drei Versuchen: 100.11 — 100.04 — 100.24, im Mittel 100.13% des angewandten Chlorkaliums.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. IX, S. 342.

Die alkoholische, nunmehr kaliumfreie Lösung destilliert man aus einem geräumigen Kolben, bis das Perchlorat anfängt auszukristallisieren, gießt rasch in eine Schale, verdampft zur Trockene und behandelt, wie oben angegeben, mit Salzsäure etc.

1 *ccm* der so gewonnenen Perchlorsäure gab 0.0369 *g* Rückstand, der in 97%igem Alkohol völlig löslich war.

Um den Gehalt der Lösung an Perchlorsäure annähernd zu kennen, versetzt man 1 *ccm* derselben mit einem Überschuß an KCl, verdampft zur Trockene, behandelt mit überschüssigem, 97%igem Alkohol, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht, bis das Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung mehr gibt, trocknet bei 130° und wägt.

### Lithium = Li; At.-Gew. = 7.03.

Bestimmungsformen:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und LiCl.

Für die Bestimmung des Lithiums in Form obiger Salze gilt im wesentlichen das bei Kalium und Natrium angeführte. Zu bemerken ist, daß beim Verdampfen eines Lithiumsalzes mit konzentrierter Schwefelsäure ein sehr leicht zersetzbares Monometallsalz  $\text{LiHSO}_4$  entsteht, das durch schwaches Glühen, ohne Zusatz von Ammonkarbonat, in schwerflüchtiges  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  übergeht.

Da das Lithiumchlorid ein sehr zerfließliches Salz ist, muß die Wägung bei Abschluß von feuchter Luft vorgenommen werden.

Man stellt den Platintiegel, nachdem er schwach geglüht worden ist, in einen mit Chlorkalziumrohr versehenen Exsikkator und daneben ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Wägegglas. Nachdem Tiegel und Glas die Temperatur des Zimmers angenommen haben, stellt man den ersteren rasch in das Glas, verschließt, läßt 20 Minuten an der Wage stehen und wägt.

### Bestimmung des Lithiums, Kaliums und Natriums nebeneinander.

Man bestimmt in einer Probe der Substanz das Kalium als  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , nachdem man die Summe der Chloride ermittelt hat, und in einer zweiten Probe das Lithium nach einer der folgenden Methoden:

#### a) Nach Gooch.<sup>1)</sup>

Prinzip: Wasserfreies LiCl ist in wasserfreiem Amylalkohol löslich (15 Teile Amylalkohol lösen in der Kälte 1 Teil LiCl,

<sup>1)</sup> Proceedings of the Americ. Academy of Arts and Sciences 22 [N. S. 14] 177.

oder 10 *ccm* lösen 0.66 *g* LiCl), während KCl und NaCl darin sehr schwer löslich sind (Löslichkeit von NaCl = 1 : 30000, von KCl = 1 : 24000).

**Ausführung:** Die möglichst konzentrierte Lösung, welche nicht mehr als 0.2 *g* LiCl enthalten darf, bringt man in einen 40—50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, fügt 5—6 *ccm* Amylalkohol (Siedepunkt 132° C) hinzu, stellt auf eine Asbestplatte und erhitzt sorgfältig. Die unten liegende wässrige Lösung gerät bald ins Sieden und Wasserdampf entweicht durch die darüber liegende Amylalkoholschicht.<sup>1)</sup> Sobald alles Wasser verjagt ist, scheiden sich Kalium- und Natriumchlorid aus, während das Lithiumchlorid größtenteils in Lösung bleibt. Während des Eindampfens der wässrigen LiCl-Lösung bildet sich durch Hydrolyse in Amylalkohol unlösliches LiOH. Um dieses noch völlig in Lösung zu bringen, versetzt man die Amylalkohollösung mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, kocht 2—3 Minuten und filtriert noch warm durch ein kleines Asbestfilter, wäscht die zurückbleibenden Krusten von Kalium- und Natriumchlorid mit heißem ausgekochten Amylalkohol aus, verdampft das Filtrat zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom kohligen Anteile in einen gewogenen Platintiegel ab, verdampft so weit als möglich im Wasserbade, verjagt die überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im schrägliegenden Tiegel über freier Flamme, glüht schwach und wägt. Da das so gefundene Lithiumsulfat stets kleine Mengen Kalium- und Natriumsulfat enthält, so ziehe man von dessen Gewicht für je 10 *ccm* des Filtrats (ausschließlich des Waschkohols) 0.00041 *g* ab, wenn nur Chlor-natrium zugegen ist, 0.00051, wenn nur Chlorkalium, und 0.00092, wenn beide zugegen sind.

Sind in dem ursprünglichen Salzgemische 10—20 *mg* Lithiumchlorid vorhanden, so löst man den nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Amylalkohol verbleibenden Rückstand in wenig Wasser, wiederholt die obige Behandlung und bestimmt in den vereinigten Filtraten das Lithium.

Diese Methode ist recht genau und meiner Ansicht nach vor allen anderen zu empfehlen.

#### b) Nach Rammelsberg.

**Prinzip:** Wasserfreies Lithiumchlorid ist in einem Gemische von gleichen Volumen absoluten, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten

<sup>1)</sup> Hierbei stößt die Flüssigkeit leicht, wodurch Verluste entstehen können. Versieht man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke, durch welchen zwei Röhren gehen, und leitet während des Erhitzens beständig Luft durch, so gelingt es, das Wasser sehr viel schneller und ohne jedes Stoßen zu verdampfen.

Alkohols und Äthers löslich, während Natrium- und Kaliumchlorid darin fast unlöslich sind.

**Ausführung:** Die Lösung der Chloride verdampft man in einem kleinen Kolben von Jenaer Glas mit eingeschlifftem Zweiwegstöpsel (S. 29, Fig. 21 a), indem man durch die lange Röhre a einen trockenen Luftstrom ein- und durch die kurze Röhre b hinausleitet. Ist die Masse trocken, so stellt man den Kolben in ein Ölbad, erhitzt auf  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$  und leitet  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einen trockenen Strom von Chlorwasserstoffgas hindurch, entfernt hierauf den Kolben vom Ölbad und läßt im Chlorwasserstoffgasstrome erkalten, versetzt dann mit einigen Kubikzentimetern absoluten, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers, verschließt den Kolben mit einem passenden eingeriebenen Glasstöpsel, läßt unter häufigen Schütteln 12 Stunden stehen, gießt die Lösung durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter, dekantiert den Rückstand dreimal mit Ätheralkohol, fügt abermals zum Rückstand im Kolben einige Kubikzentimeter Ätheralkohol, läßt wiederum 12 Stunden stehen, gießt die Flüssigkeit wieder ab und wäscht nun so lange mit Ätheralkohol, bis eine Spur des Rückstands im Spektrum die völlige Abwesenheit von Lithium zeigt. Nun verdampft man die ätheralkoholischen Auszüge sorgfältig zur Trockene im lauwarmen Wasserbade, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, spült in einen gewogenen Platintiegel und setzt genügend verdünnte Schwefelsäure zu, um das vorhandene Lithiumchlorid in Sulfat zu verwandeln, verdampft, so weit wie möglich, im Wasserbade, raucht den Überschuß an Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das entstandene Lithiumsulfat.<sup>1)</sup>

**Bemerkung:** Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Kaliumsalz entfernt man dasselbe größtenteils durch Ausfällen mit Chlorwasserstoffgas (vgl. S. 42), filtriert durch Asbest, wäscht mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aus, bis der Rückstand kein Lithiumspektrum mehr gibt, verdampft hierauf das Filtrat und behandelt nun wie oben angegeben. Die erhaltenen Resultate sind recht befriedigend.

Außer diesen Methoden sind noch zwei andere vorgeschlagen worden, um das Lithium von den Alkalien zu trennen: die von

<sup>1)</sup> Die soeben geschilderte Methode ist die vom Verfasser modifizierte Rammelsbergsche. Rammelsberg dampft die Chloride im Wasserbade ein, erhitzt sie zum Schmelzen und extrahiert dann mit Ätheralkohol. Durch das Eindampfen und Schmelzen des Lithiumchlorids bildet sich das Lithiumoxydhydrat, das durch die Kohlensäure der Luft in Karbonat übergeht, welches in Ätheralkohol unlöslich ist. Die Extraktion mit Ätheralkohol ist daher nicht vollkommen.



W. Mayer<sup>1)</sup> und die von A. Carnot.<sup>2)</sup> Nach Mayer scheidet man das Lithium bei Gegenwart von NaOH als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ab, das nach dem Waschen mit Ammoniakwasser gegläht und gewogen wird. Nach Rammelsberg enthält jedoch das  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  stets Natrium, weshalb er die Methode für ungenau erklärt. Zahllose vergleichende Versuche, die in diesem Laboratorium angestellt wurden, führten zu dem gleichen Resultat.

Nach Carnot wird das Lithium als Fluorid abgeschieden und in Sulfat übergeführt. Walter<sup>3)</sup> hält die Methode für genau, aber umständlich.

Übungsbeispiel. Lepidolithanalyse, siehe diese.

### Ammonium = $\text{NH}_4$ ; At.-Gew. = 18.042.

Bestimmungsformen:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , Pt, N.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Ammonium befindet sich allein als Chlorid in wässriger Lösung.

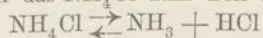
2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung.

#### 1. In der Lösung seien außer $\text{NH}_4$ -Ionen nur Cl-Ionen vorhanden.

In diesem Falle verdampft man zur Trockene und wägt das zurückbleibende Chlorammonium; oder man scheidet das Ammonium als  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  ab, das gewogen wird; oder man gläht es und wägt das zurückbleibende Platin.

#### a) Bestimmung als $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Man verdampft die wässrige Lösung nach Zusatz von konzentrierter HCl bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade auf ein kleines Volumen, gießt die Lösung in einen gewogenen Platin- oder Porzellantiegel, verdampft im Wasserbade zur Trockene und trocknet hierauf im bedeckten Tiegel bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank. Resultate gut, stets etwas zu niedrig. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung geht immer etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fort, und zwar um so mehr, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur ist, weil das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zum Teil nach dem Schema



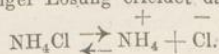
in  $\text{NH}_3$  und HCl zerfällt, welche beide flüchtig sind.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 98 u. 193 u. Merling, Zeitschr. f. analyt. Ch. 18, 563.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 29, 332.

<sup>3)</sup> The Analyst 16, 209.

<sup>4)</sup> In kalter wässriger Lösung erleidet das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur elektrolytische Dissoziation:



Setzt man dagegen Salzsäure hinzu, so wird diese Dissoziation größtenteils zurückgedrängt, so daß der Verlust auf ein Minimum reduziert wird. Das Trocknen des Chlorammoniums muß im bedeckten Tiegel vorgenommen werden, weil sonst ebenfalls kleine Verluste entstehen, die aber im Vergleich zu denen beim Eindampfen der wässrigen Lösung verschwindend gering sind.

b) Bestimmung als  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ .

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  erleidet beim Erhitzen auf  $130^\circ \text{C}$  keine Veränderung; es findet daher bei Temperaturen bis zu  $130^\circ \text{C}$  keine Dissoziation statt. In wässriger Lösung findet nur elektrolytische Dissoziation statt, folglich geht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung obigen Salzes kein  $\text{NH}_4$  verloren.

Man versetzt daher die wässrige Salmiaklösung mit etwas überschüssiger Chloroplatinsäure und Salzsäure, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, nimmt mit absolutem Alkohol auf und filtriert durch einen Goochtiegel, trocknet bei  $130^\circ \text{C}$ , wägt und berechnet daraus den Gehalt an Chlorammonium, unter Anwendung des alten Atomgewichtes:  $\text{Pt} = 197.20$ . Durch Anwendung des neuen Atomgewichtes  $\text{Pt} = 194.8$  erhält man aus den bei Kalium angeführten Gründen zu hohe Resultate.

Ist das Gewicht des  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] = p$ , so ist:

$$\begin{aligned} p \times 0.24001 &= \text{NH}_4\text{Cl} \\ p \times 0.08095 &= \text{NH}_4 \\ p \times 0.07643 &= \text{NH}_3 \end{aligned}$$

c) Bestimmung als Platin.

Anstatt das  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  als solches zu wägen, kann man es durch Glühen<sup>1)</sup> zersetzen und das zurückbleibende Platin wägen. Man erhält aber nach dieser Methode bei Anwendung des alten Atomgewichtes  $\text{Pt} = 197.20$  um ca.  $0.5\%$  zu niedrige Resultate, dagegen um ca.  $0.8\%$  zu viel bei Anwendung von  $\text{Pt} = 194.8$ .<sup>2)</sup>

Richtige Resultate erhält man durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes an Platin (p) mit den folgenden Faktoren:

<sup>1)</sup> Da das Ammoniumchloroplatinat beim Glühen stark dekrepitiert, so muß das Glühen in einem geräumigen mit gut schließendem Deckel versehenen Porzellantiegel geschehen. Das Erhitzen muß ganz allmählich vor sich gehen, weil sonst leicht beträchtliche Verluste eintreten. Am besten glüht man den Niederschlag nach Roses Angaben, indem man ihn in einen Porzellantiegel bringt, das Filter darüber stülpt, den Tiegel bedeckt und über sehr kleiner Flamme erhitzt, bis das Papier vollständig verkohlt ist, ohne daß dabei sichtbare Dämpfe aus dem Tiegel entweichen. Hierauf glüht man stark bei Luftzutritt, bis die Kohle verbrannt ist.

<sup>2)</sup> Bei der Analyse der Platinat organischer Basen (Wägen des Pt) wird man richtigere Zahlen erhalten, wenn man  $\text{Pt} = 197.20$  setzt.

$$p \times 0.54527 = \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$p \times 0.18391 = \text{NH}_4$$

$$p \times 0.17364 = \text{NH}_3$$

## 2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung oder in fester Form.

a) Man destilliert die Lösungen nach Zusatz von starken Basen ( $\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ ),<sup>1)</sup> fängt das entweichende Ammoniak in Salzsäure auf und verfährt dann nach 1.

Ausführung der Destillation. In den ca. 400–500 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben K (Fig 24) bringt man ca. 1 *g* der zu analy-

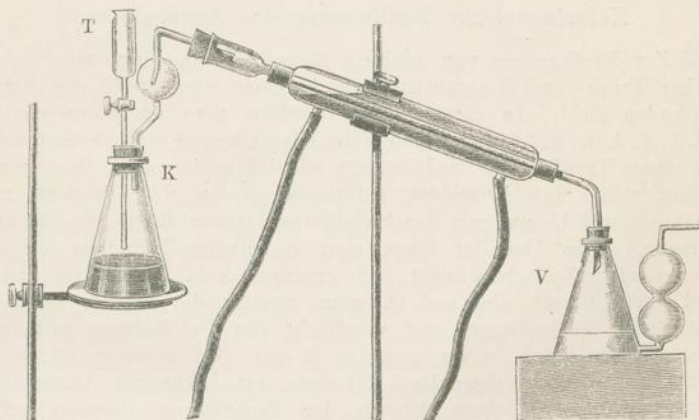


Fig. 24.

sierenden Substanz, löst in 200 *ccm* Wasser, fügt einen Tropfen Lackmuskintur hinzu und läßt, falls die Lösung sauer reagiert, aus T von der vorher ausgekochten 10%igen Natronlauge, unter beständigem Umschwenken, bis eben zur Bläuung der Lösung zufließen und dann noch 10 weitere Kubikzentimeter der Lauge.<sup>2)</sup> Nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und destilliert sorgfältig 100 *ccm* in die Vorlage V über, die vorher mit 20 *ccm*  $\frac{2}{1}$  n. Salzsäure be-

<sup>1)</sup> Häufig wird  $\text{MgO}$  zum Austreiben des Ammoniaks empfohlen. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Bormann in Neunkirch eignet sich  $\text{MgO}$  zu diesem Zwecke durchaus nicht.

<sup>2)</sup> Die Trichterröhre versieht man vor der Zusammenstellung des Apparats, mittels eines Farbstiftes, mit einer ganz rohen Kubikzentimeter-einteilung, indem man kubikzentimeterweise Wasser hineingießt und den Stand der Flüssigkeit jeweilen markiert.

schickt wurde. Der Sicherheit halber bringt man nach der Vorlage V eine kleine Péligrötöhre mit 5 *ccm*  $\frac{2}{1}$  n. Salzsäure und ein wenig destilliertem Wasser an.

Sind 100 *ccm* Flüssigkeit überdestilliert, so befindet sich alles Ammoniak in der Vorlage und kann nun nach 1 a oder b, am besten nach b bestimmt werden. Schneller läßt sich die Bestimmung ausführen, wenn man in die Vorlage eine gemessene Probe titrierter Säure bringt und den Überschuß der Säure nach der Destillation mit einer Lauge zurücktitriert (vgl. Alkalimetrie 1, d).

Auch auf gasvolumetrischem Wege läßt sich das Ammoniak sehr leicht und genau bestimmen.<sup>1)</sup>

### Kolorimetrische Bestimmung des Ammoniums.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak, wie sie in vielen Trink- und Mineralwässern vorkommen, eignen sich die obigen Methoden nicht. In diesem Falle verfährt man genau so wie in Bd. 1, 4. Aufl., S. 52, angegeben. (Bei Mineralwasser braucht man mehr als einen Tropfen der Sodalösung; wieviel nötig ist, erfährt man, indem man eine besondere gemessene Probe des Wassers mit Lackmus und hierauf mit der Sodalösung bis zur deutlichen Bläuung versetzt.) Das Destillat fängt man in 50 *ccm*-Zylindern auf (in dem vierten Zylinder findet sich meistens kein Ammoniak mehr) und „neßlerisiert“ diese; d. h. man versetzt die 50 *ccm* Destillat mit 2 *ccm* Neßlerlösung und vergleicht die Gelbfärbung mit der, die erhalten wird, wenn man je 2 *ccm* Neßlerlösung zu einer Reihe von Proben (ebenfalls à 50 *ccm*) mit bekannten Ammoniakmengen zusetzt. Zeigen 50 *ccm* der Probelösung dieselbe gelbe Nuance wie eine der Normalproben, so enthält jene eben soviel Ammoniak wie diese.

Die zu dieser Bestimmung erforderliche Salmiaklösung bereitet man wie folgt:

3.1403 *g*<sup>2)</sup> reinstes, bei 100° C getrocknetes Chlorammonium löst man zu 1 *l* in ammoniakfreiem Wasser. (Vgl. Fußnote Bd. I, 4. Aufl., S. 53.) 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), was aber für die meisten Fälle zu stark ist; man verdünnt daher 10 *ccm* der obigen Lösung auf 1 *l*. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.01 *mg*  $\text{NH}_3$ . Enthält das fragliche Wasser sehr viel Ammoniak, so würde das erste Destillat (50 *ccm*) von 500 *ccm* Wasser mit der Neßlerschen Lösung eine so intensive Gelbfärbung oder

<sup>1)</sup> Vgl. Teil III. Gasanalyse.

<sup>2)</sup>  $\left( \frac{\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3}{53.492 : 17.034} = x : 1 ; x = 3.1403 \right)$

gar braune Fällung ergeben, daß man keine Vergleichung mehr vornehmen könnte. In einem solchen Falle nimmt man 50 *ccm* des Wassers, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser auf 500 *ccm* und destilliert dann.

Um nicht unnötigerweise die Destillation vorzunehmen, führt man zunächst eine Vorbestimmung aus.

In einen ca. 150 *ccm* fassenden, möglichst engen Zylinder mit eingeriebenem Stöpsel bringt man 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers, fügt hierauf 2 *ccm* Entkalkungsflüssigkeit<sup>1)</sup> hinzu, schüttelt kräftig und läßt den entstehenden Niederschlag sich absetzen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man 50 *ccm* in einen 50 *ccm*-Zylinder ab, fügt 2 *ccm* Neßlerlösung hinzu und mischt.<sup>2)</sup> Entsteht eine stark orangefelbe Färbung oder gar eine Fällung, so verwende man zu dem Destillationsversuch 50 *ccm*, die man auf 500 *ccm* verdünnt. Entsteht dagegen keine oder nur eine sehr schwache Färbung, so verwendet man 500 *ccm* Wasser ohne weiteres zum eigentlichen Versuche.

Zum Neßlerisieren stellt man die drei Zylinder mit je 50 *ccm* Destillat auf einen Bogen weißes Papier, versetzt jeden derselben mit 2 *ccm* Neßlerlösung und mischt. Daneben stellt man eine Serie gleicher Zylinder, welche der Reihe nach:

0·0, 0·5, 1·0, 1·5, 2·0, 2·5, 3·0 *ccm* der verdünnten Normalsalmiaklösung enthalten, versetzt mit 2 *ccm* Neßlerlösung und vergleicht die Färbung der Probezylinder mit der der Normallösungen, woraus sich die Ammoniakmenge leicht berechnen läßt.

Die Neßlersche Lösung soll mit 50 *ccm* Wasser, welches 0·005 *mg*  $\text{NH}_3$  enthält, deutlich reagieren; wenn dies nicht der Fall ist, so muß sie durch Zusatz von Sublimatlösung empfindlicher gemacht werden.

Zum Mischen der Flüssigkeit in den Zylindern bedient man sich kleiner Kugelhöhren, Fig. 25, deren Kugeldurchmesser nur um



Fig. 25.

<sup>1)</sup> 50 *g* Natriumhydroxyd und 50 *g* Natriumkarbonat (kalziniertes) werden in 600 *ccm* reinem destillierten Wasser gelöst und die Lösung so lange im Sieden erhalten, bis das Volum nur noch 500 *ccm* beträgt.

<sup>2)</sup> Bei Mineralwässern, die reich an Magnesiumsulfat sind (Tarasp, Luciusquelle), entsteht oft, trotz Anwendung von 10 *ccm* und mehr der Entkalkungsflüssigkeit, beim Versetzen der klar abgegossenen Lösung mit Neßlerschem Reagens, eine starke Trübung, die eine kolorimetrische Messung unmöglich macht. Versetzt man aber das Wasser zuerst mit 10 *ccm* einer ausgekochten Baryumchloridlösung ( $120\text{ g BaCl}_2 + 2\text{ H}_2\text{O}$  zu 500 *ccm* gelöst) und dann mit 10 *ccm* der Entkalkungsflüssigkeit, so erhält man in allen Fällen eine Lösung, welche sich durch Neßlers Reagens nicht mehr trübt und sich vorzüglich zur kolorimetrischen Bestimmung eignet.

ein geringes kleiner ist als der des Zylinders. Durch zweimaliges Auf- und Abbewegen der Röhre ist die Flüssigkeit vollkommen gemischt.

### Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.

Die bisher besprochenen Methoden eignen sich nur zur Bestimmung des Stickstoffes, wenn dieser in Form von  $\text{NH}_4$ -Ionen in der Lösung vorhanden ist. Da es nun von der größten Wichtigkeit ist, den Stickstoff, wenn er in anderer Form als Ammoniumverbindung vorliegt, zu bestimmen (Eiweißstoffe, Steinkohle etc.), und da die Bestimmung des Ammoniaks so außerordentlich genau und, bei Anwendung der maßanalytischen Methode, sehr rasch ausführbar ist, so war man bestrebt, Methoden ausfindig zu machen, um den Nichtammonstickstoff in Ammonstickstoff zu verwandeln. Nach der Kjeldahlschen Methode und ihren Modifikationen ist dies leicht zu erreichen.

Durch Oxydation der organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Quecksilberoxyd etc. wird die organische Substanz vollständig zerstört und der Stickstoff quantitativ in Ammonium resp. in Ammoniumsulfat übergeführt, aus dem der Ammoniak nun leicht durch Destillation ausgetrieben und bestimmt werden kann.

Ausführung der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung (Modifikation Wilfarth).<sup>1)</sup> In einen 500–600 *ccm* fassenden Kolben von schwerschmelzbarem Kaliglas bringt man 1–2 *g* der zu untersuchenden Substanz, fügt 20 *ccm* einer Schwefelsäure hinzu, die aus 3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen reiner rauchender Schwefelsäure besteht, setzt einen Tropfen Quecksilber zu, verschließt mit einem kleinen gestielten Glaskügelchen und erhitzt in einer kleinen mit Asbest ausgekleideten Eisenschale bis zu gelindem Sieden. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz, besonders die mehlartigen Stoffe, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind und sich in dem Gemische keine unbenetzten Klümpchen befinden. Um einen Verlust an stickstoffhaltiger Substanz zu vermeiden, erhitzt man zuerst ca.  $\frac{1}{2}$  Minute über ganz kleiner, später über starker Flamme, nie aber darf die letztere bis über den von der Flüssigkeit eingenommenen Raum des Kolbens reichen.

Das Erhitzen wird nun so lange fortgesetzt, bis die Lösung klar und vollständig farblos geworden ist. Bei Anwesenheit von viel Eisenverbindungen ist die Flüssigkeit bisweilen schwach gelb. Die Zersetzung ist meistens in 2–3 Stunden vollendet. Nach vollendeter Verbrennung läßt man abkühlen, verdünnt unter gleich-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. [3 F.] 16, 17 und 113.

zeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit ca. 250 *ccm* Wasser, fügt nach dem Erkalten rasch 80 *ccm* salpetersäurefreie Natronlauge von 1·35 spezifischem Gewicht hinzu und so viel Kaliumsulfidlösung (40 *g* künstliches Kaliumsulfid im Liter), bis alles Quecksilber ausgefällt ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint (man wird meistens mit ca. 25 *ccm* Kaliumsulfidlösung auskommen), dann einige Körnchen Zinkpulver und verbindet rasch mit dem Destillationsrohre. Letzteres taucht in einen 250—300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, der mit 10—20 *ccm* normaler Schwefelsäure und so viel Wasser beschickt ist, daß die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht. Sobald deutlich Wasserdämpfe mit übergehen, braucht das Destillationsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit zu tauchen. Nachdem 100 *ccm* Flüssigkeit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit  $\frac{1}{10}$  normaler Barytlösung unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Aus der verbrauchten Schwefelsäure berechnet man den Stickstoff wie folgt: Es seien *t ccm*  $\frac{1}{1}$  normale Schwefelsäure durch den aus *a g* Substanz entwickelten Ammoniak neutralisiert worden und diese entsprechen:

$$t \cdot 0\cdot01401 \text{ gr Stickstoff,}$$

somit enthält die Substanz Stickstoff in Prozenten:

$$a : t \cdot 0\cdot01401 = 100 : x$$

$$x = \frac{1\cdot401 \cdot t}{a} = \text{‰ Stickstoff.}$$

Ist der Stickstoff in Form von Nitraten, Oxyden, Cyaniden in größerer Menge vorhanden, so wird nach der eben besprochenen Modifikation der Kjeldahl'schen Methode nicht aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt. Man wendet in diesem Falle am besten eine von M. Jodlbauer<sup>1)</sup> angegebene Modifikation an: Zu 0·2—0·5 *g* Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge eines anderen Nitrats fügt man 20 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 2·5 *ccm* Phenolschwefelsäure (50 *g* Phenol werden in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. zu 100 *ccm* gelöst), setzt dann noch 2—3 *g* Zinkstaub und 5 Tropfen Chloroplatinsäure (1 *ccm* = 0·04 *g* Pt) zu und erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit farblos und bereit zur Destillation mit Natronlauge.

### Magnesium = Mg; At.-Gew. = 24·36.

Bestimmungsformen:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### Bestimmung als $\text{MgSO}_4$ .

Diese Bestimmung des Magnesiums kann immer dann ausgeführt werden, wenn die vorliegende Magnesiumverbindung durch

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. [3 F.] 17, 433 und Zeitschr. f. anal. Ch. XXVI, S. 92.

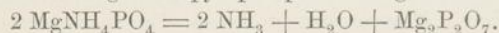
Schwefelsäure vertreibbare Säuren und außer Ammonium keine anderen Metalle enthält. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die im Platintiegel abgewogene Substanz mit einem geringen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure,<sup>1)</sup> verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige freie Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen des schrägliegenden Tiegels. Schließlich erhitzt man die trockene Masse im bedeckten Tiegel bis zur beginnenden Rotglut und wägt rasch nach dem Erkalten, weil das wasserfreie Magnesiumsulfat hygroskopisch ist.

#### Bestimmung als MgO.

Diese Bestimmungsart wird nur noch selten verwendet, und zwar dann, wenn die Magnesiumverbindung in einer Form vorliegt, die beim Glühen leicht in Magnesia übergeführt werden kann: als Karbonat, Nitrat und als Salz organischer Säuren. Die Ausführung geschieht einfach durch sorgfältiges Erhitzen, zuerst im bedeckten Platintiegel und hierauf mit der vollen Flamme des Teclubrenners im halbbedeckten Tiegel.

#### Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Diese wichtigste aller Magnesiumbestimmungsformen ist in allen Fällen anwendbar und beruht auf folgendem Prinzip: Versetzt man eine Magnesiumsalzlösung mit einem Alkaliorthophosphat bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak, so fällt alles Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat aus und dieses wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und gewogen



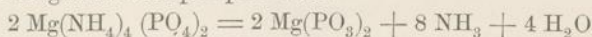
Bisher war es allgemein üblich, die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Kälte vorzunehmen. Dabei erhält man, wie H. Neubauer<sup>2)</sup> zeigte, je nach den Versuchsbedingungen bald zu niedrige, bald zu hohe Resultate. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in stark ammoniakalischer ammonsalzärmer Lösung, besonders bei langsamem Zutrießenlassen der Phosphatlösung. Der Niederschlag ist dann stets mit dreibasischem Magnesiumphosphat verunreinigt. Zu hoch fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung bei Anwesenheit von viel Ammonsalzen, überschüssiger Phosphatlösung und nachherigem Zusatz von Ammoniak ausgeführt wird. In diesem Falle ist der Niederschlag mit Monomagnesiumammoniumphosphat

<sup>1)</sup> Verbindungen, die heftig mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagieren, übergießt man zuerst mit Wasser und fügt nach und nach verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu.

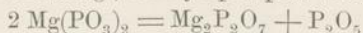
<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 1896, S. 439. Vgl. auch Gooch und Austin, Z. f. anorg. Ch., Bd. XX, S. 121.



$[\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2]$  verunreinigt. Beim mäßigen Glühen geht dieses Salz in Magnesiummetaphosphat über:



und daher fallen die Resultate zu hoch aus. Zuweilen, aber nur wenn wenig Metaphosphat zugegen ist, erhält man durch anhaltendes Glühen vor dem Gebläse fast richtige Werte, weil das Metaphosphat unter Abspaltung von Phosphorpenoxyd, das sich bei der hohen Hitze allmählich verflüchtigt, in Pyrophosphat übergeht:



Neubauer empfiehlt daher die schwach saure Magnesiumsalzlösung mit Natriumphosphat im Überschusse zu versetzen, hierauf unter Umrühren  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolums 10%iges Ammoniak zuzufügen, nach 4—5stündigem Stehen zu filtrieren, mit  $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak eingemalt zu waschen, dann den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und nach Zusatz von einigen Tropfen Natriumphosphatlösung, das Magnesiumammoniumphosphat ein zweites Mal durch Versetzen der Lösung mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an 10%igem Ammoniak zu fällen.

Nach K. K. Järvinen<sup>1)</sup> erhält man nach der Neubauerschen Methode stets zu hohe Resultate, was ich auch bestätigen kann. Mein Assistent Dr. P. Joshua erhielt bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) statt des theoretischen Wertes 9.88% Mg, 9.97; 9.95; 9.98% Mg.

Ganz anders verhält sich die Sache, wenn man die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Hitze vornimmt. Dabei verfährt man am besten nach B. Schmitz<sup>2)</sup> wie folgt:

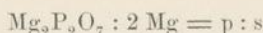
#### Methode von B. Schmitz.

Man versetzt die saure, ammonsalzhaltige<sup>3)</sup> Magnesiumsalzlösung mit einem Überschusse von Natrium- oder Ammoniumphosphat, erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt die heiße Lösung sofort mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an 10%igem Ammoniak, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, am besten durch einen Platin-Goochtiiegel mit Neubauerschem Platinfilter (vgl. Seite 24), wäscht mit  $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, trocknet und glüht im elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man das gebildete  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Aus dem Gewichte (p) des letzteren berechnet man das des Magnesiums nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Chem. 1905, S. 333.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Chem. 1906, S. 512. Ferner G. Jörgensen, Z. f. anal. Chem. 1906, S. 278.

<sup>3)</sup> Ammonsalze sind, wenn in der Hitze gearbeitet wird, durchaus nicht schädlich; sie begünstigen im Gegenteil, wie Järvinen bereits gezeigt hat, die Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats in grob kristallinischer, leicht filtrierbarer Form.



$$s = \frac{2 \text{ Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p$$

und in Prozenten, wenn a die Menge der angewandten Substanz bedeutet:

$$a : \frac{2 \text{ Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{2 \text{ Mg} \cdot p \cdot 100}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot a} = \% \text{ Mg}$$

Bemerkung. Ist man nicht im Besitze eines Platin-Gooch-tiegels, so filtriert man das Magnesiumammoniumphosphat durch ein Filter von Papier, wäscht mit 2½%igem Ammoniak vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem sandigen Niederschlage als möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, erhitzt zuerst über kleinem Flämmchen, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird, dann steigert man die Hitze und glüht schließlich über dem Teublubrenner oder vor dem Gebläse bis zum Weißwerden und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

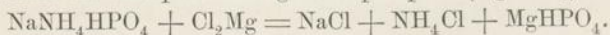
Nach dieser Methode erhielten meine Assistenten Dr. P. Joshua und A. Wein bei der Analyse von Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ ), statt der theoretischen Magnesiummenge 9·88%, als Mittel von 25 Versuchen 9·89% Mg

Auch nach der alten

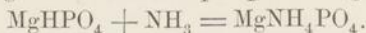
#### Methode von W. Gibbs.<sup>1)</sup>

erhält man vorzügliche Resultate. Man verfährt wie folgt:

Die neutrale, nicht zu konzentrierte, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung wird bei Siedehitze mit einer 1/1 n-Lösung von Natriumammoniumphosphat ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Es fällt jetzt schon fast 90% des vorhandenen Magnesiums als amorphes Dimagnesiumphosphat ( $\text{MgHPO}_4$ ) aus:



Man läßt nun die Lösung erkalten<sup>2)</sup> und fügt, unter beständigem Umrühren, ca. 1/3 des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens 10%iges Ammoniak hinzu, wobei der amorphe Niederschlag sofort in das kristallinische Magnesiumammoniumphosphat übergeht:



<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sc. [Sill] [3] 5. S. 114.

<sup>2)</sup> Noch besser ist es der heißen Lösung das Ammoniak zuzusetzen.

Auch die in Lösung gebliebenen 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Dimagnesiumsalzes gehen in die kristallinische Verbindung über und fallen vollständig aus.

Nach 2—3stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag dreimal durch Dekantation mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak, bringt ihn schließlich aufs Filter und wäscht mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak vollständig aus, trocknet im Dampftrockenschrank, bringt so viel als möglich von dem Niederschlag in einen tarierten Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, läßt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel fallen, bedeckt und erhitzt zuerst gelinde, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftritt, dann stärker und schließlich vor dem Gebläse, bis die Masse schneeweiß wird, und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

Bemerkung. Nach K. K. Järvinen erhält man nach der Gibbsschen Methode zu hohe Resultate. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen, denn meine Assistenten P. Joshua und A. Wein fanden bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ) im Mittel von 14 Versuchen 9.90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg, statt der berechneten Menge 9.88 und nach der Methode von Järvinen<sup>1)</sup> im Mittel von 12 Versuchen 9.86<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die Löslichkeit des  $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$  in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak ist praktisch gleich Null.

#### Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

Soll die Trennung behufs Bestimmung des Magnesiums geschehen, so füllt man letzteres nach Schmitz oder Gibbs als Magnesiumammoniumphosphat und wägt nach dem Glühen als Pyrophosphat.

Soll aber das Magnesium von den Alkalien getrennt werden behufs Bestimmung letzterer, so scheidet man das Magnesium aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Barytwasser als Magnesiumhydroxyd ab, filtriert und bestimmt nach Entfernung der Baryumsalze durch Füllen mit Ammonkarbonat im Filtrat die Alkalien. Die detaillierte Schilderung dieser Methode siehe Silikat-analyse.

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Ch. 1906, S. 337 u. 341.

## Metalle der IV. Gruppe.

Kalzium, Strontium, Baryum.

Kalzium = Ca; At.-Gew. = 40.1.

Bestimmungsformen: CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>.

### 1. Bestimmung als Kalk (CaO).

Zur Bestimmung des Kalziums als CaO scheidet man es am besten als Oxalat ab, welches dann durch starkes Glühen in Kalk übergeführt wird.

Ausführung: Die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, welche außer Alkalien<sup>1)</sup> keine anderen Metalle enthalten darf, wird mit Chlorammonium versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat gefällt. Nach einigem Stehen setzt sich der Niederschlag grob kristallinisch ab und man überzeugt sich durch erneuten Zusatz von Ammonoxalat von der vollständigen Fällung. Nach 4–12stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, übergießt den Niederschlag mit warmem ammonoxalathaltendem Wasser,<sup>2)</sup> gießt nach dem Absitzen des Niederschlages die Flüssigkeit ab und wiederholt diese Operation dreimal. Schließlich bringt man den ganzen Niederschlag aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem ammonoxalathaltigem Wasser aus, erwärmt so lange im Trockenschrank, bis der Niederschlag fast trocken ist, bringt ihn dann samt Filter in einen geräumigen Platintiegel und verbrennt naß. Hierbei muß man sehr sorgfältig verfahren, damit nicht durch zu rasche Entwicklung von Kohlenmonoxyd Verluste entsehen. Nachdem das Filter verbrannt ist, bedeckt man den Tiegel und erhitzt kräftig, zuerst über dem Teclubrenner und schließlich 20 Minuten vor dem Gebläse.

Hierauf stellt man den Tiegel noch recht warm in den Exsikkator, Fig. 7, neben ein offenes Wägegöläschen und läßt darin 1 Stunde stehen. Beim Abkühlen strömt die Luft von außen durch das U-Rohr, dessen äußere Hälfte mit Natronkalk und dessen

<sup>1)</sup> Enthält die Lösung Magnesium, so verfähre man zur Abscheidung des Kalziums nach S. 65.

<sup>2)</sup> T. W. Richards (Z. f. anorg. Ch., Bd. 28, 1901, S. 85) fand, daß Kalziumoxalat in Wasser merklich löslich ist:

100 ccm Wasser lösen bei	95°	0.00145	Kalziumoxalat
100 ccm " " " "	50°	0.000955	"
100 ccm " " " "	25°	0.00068	"

In ammonoxalathaltigem Wasser ist das Kalziumoxalat fast unlöslich.

innere Hälfte mit Chlorkalzium gefüllt ist, kohlenstofffrei und trocken in den Exsikkator. Man stellt den Tiegel nun in das Wäggläschen, bedeckt rasch, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde neben der Wage an der Luft stehen und wägt. Nun glüht man den Tiegel wieder 10 Minuten vor dem Gebläse, läßt in genau derselben Weise, wie eben geschildert, erkalten und wägt. Sollte das Gewicht nicht konstant sein, so muß das Glühen etc. wiederholt werden. Verfährt man genau nach Vorschrift, so wird, wenn nicht über 1 g CaO gewogen werden soll, meistens nach dem zweiten Glühen das Gewicht konstant sein.

Beispiel: Kalzit: 0.5 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials löst man in einem 300 ccm fassenden Becherglase, übergießt mit 20 ccm Wasser, bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, fügt tropfenweise konzentrierte reine Salzsäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, um die Kohlensäure zu vertreiben, neutralisiert möglichst genau mit Ammoniak; verdünnt mit heißem Wasser auf ca. 150—200 ccm und fällt die siedende Lösung, wie oben angegeben, mit siedender Ammonoxalatlösung etc.

Bemerkung: Versäumt man, beide Lösungen siedend heiß zu machen, so fällt das Kalziumoxalat nicht dicht kristallinisch aus, setzt sich sehr langsam ab und geht leicht durchs Filter.

Kalziumoxalat ist in ammonoxalathaltigem Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen leicht löslich in Mineralsäuren.

## 2. Bestimmung des Kalziums als Sulfat (CaSO<sub>4</sub>).

Diese Bestimmungsart wird meistens ausgeführt bei Kalziumsalzen organischer Säuren. Zu diesem Zwecke wird das Kalziumsalz zunächst im gewogenen Platintiegel verascht, dann sorgfältig bei aufgesetztem Uhrglase mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade bis zum Aufhören der meist auftretenden Kohlensäureentwicklung erwärmt, das Uhrglas mit Wasser in den Tiegel abgespült, die Flüssigkeit so weit wie möglich verdampft, die überschüssige Schwefelsäure im schrägliegenden Tiegel (oder auch im Luftbade, vgl. Fig. 11, S. 24) abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht und gewogen. Durch starkes Glühen verliert das Kalziumsulfat leicht SO<sub>3</sub>.<sup>1)</sup>

Auch durch Fällung läßt sich das Kalzium als Sulfat abscheiden. Man versetzt die Lösung, welche möglichst wenig freie

<sup>1)</sup> 0.2052 g CaSO<sub>4</sub> blieben bei einstündigem Erhitzen auf Dunkelrotglut unverändert, verloren aber nach einstündigem Erhitzen mit der vollen Flamme des Teclubrenners 0.0004 g und nach einstündigem Erhitzen vor dem Gebläse 0.0051 g (J. Weber).

Salzsäure enthalten soll, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit 4 Volumen Alkohol, läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 70%igem Alkohol vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse hinzu, glüht schwach und wägt.

### 3. Bestimmung des Kalziums als Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).

Nur selten fällt man das Kalzium mittels Ammonkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak als Karbonat. In diesem Falle wird der filtrierte und getrocknete Niederschlag schwach geglüht und als Karbonat gewogen. Nach dem Wägen versäume man nicht, den Niederschlag mit Ammonkarbonatlösung zu versetzen, im Wasserbade zur Trockene zu verdampfen und abermals ganz schwach zu glühen. Dies ist nötig, um etwa geringe Mengen Kalziumoxyd, die sich beim Einäschern des Filters gebildet haben könnten, wiederum in Karbonat zu verwandeln.

Bei Gegenwart von viel Chlorammonium ist die Fällung des Kalziums durch Ammonkarbonat nicht ganz vollständig, was aber durch Ammonoxalat stets der Fall ist. Man wird daher das Kalzium, wie oben geschildert, immer am besten als Oxalat abscheiden und dieses in Kalk überführen und wägen.

### Strontium = Sr; At.-Gew. = 87.6.

Bestimmungsformen:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{SrO}$ .

Am sichersten bestimmt man das Strontium als Sulfat.

#### Bestimmung des Strontiums als Sulfat.

Ausführung: Zu der möglichst neutralen Strontiumlösung fügt man einen reichlichen Überschuß an verdünnter Schwefelsäure und hierauf ebenso viel Alkohol, als wässrige Lösung vorhanden ist, rührt um, läßt zwölf Stunden stehen, filtriert und wäscht zuerst mit 50%igem Alkohol, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, hierauf mit reinem Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und verbrennt, wie beim Kalziumsulfat angegeben.

Löslichkeit des Strontiumsulfats nach Fresenius:

6895 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur ( $17-20^\circ$ ) lösen 1 Teil  $\text{SrSO}_4$ .

9638 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil  $\text{SrSO}_4$ .

In schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Sulfat schwerer löslich:

12000 Teile schwefelsäurehaltiges Wasser lösen 1 Teil  $\text{SrSO}_4$ .

In kalter, verdünnter Salz- und Salpetersäure ist das  $\text{SrSO}_4$  bedeutend leichter löslich, ebenso in Essigsäure, Alkali- und Magnesiumchloridlösungen.

Ist daher viel freie Säure zugegen, so entfernt man dieselbe durch Eindampfen zur Trockene und Lösen des Rückstandes in Wasser und fällt erst dann das Strontium, wie oben angegeben, als Sulfat.

#### Bestimmung des Strontiums als $\text{SrO}$ .

Man fällt das Strontium als Karbonat, manchmal als Oxalat und führt diese durch Glühen in Strontiumoxyd über, wie bei Kalk angegeben.

Löslichkeit des Strontiumkarbonats in Wasser nach Fresenius:

18045 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil  $\text{SrCO}_3$ .

In ammonkarbonathaltigem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend vermindert, dagegen wird sie durch Ammonchlorid und Ammonnitrat merklich erhöht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalzium-, Magnesium- und Alkalisalzen, wie in Mineralwässern und Mineralien, fällt man das Kalzium und Strontium als Oxalat, verwandelt beide durch Glühen in Oxyd und wägt (vgl. S. 67).

Löslichkeit des Strontiumoxalats in Wasser:

12000 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil  $\text{SrC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

In ammonoxalathaltigem Wasser ist die Löslichkeit sehr vermindert.

#### Baryum = Ba; At.-Gew. = 137.40.

Bestimmungsformen:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$ .

##### 1. Bestimmung als Baryumsulfat.

Man erhitzt die schwach salzsaure Lösung zum Sieden und fällt mit überschüssiger, siedend heißer, verdünnter Schwefelsäure, läßt im Wasserbade stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, gießt die Lösung durch ein Filter und wäscht durch Dekantation viermal mit 50 *cem* Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, bringt den Niederschlag ohne Verlust auf das Filter und wäscht dann mit reinem heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus, trocknet den Niederschlag ein wenig,

verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Gebläse) und wägt.

Bemerkung: Durch das Verbrennen des Filters wird stets etwas von dem Baryumsulfat zu Sulfid reduziert, aber letzteres geht durch mäßiges Glühen im schräg liegenden Tiegel, glatt in Sulfat über, so daß man hiebei keinen Verlust zu befürchten hat.

Für die Bestimmung des Baryums als Karbonat gilt das bei Kalzium angeführte.

Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser:  
344000 Teile Wasser lösen 1 Teil  $\text{BaSO}_4$ .

## 2. Bestimmung des Baryums als Chromat.

Man versetzt die auf ca. 200 *ccm* verdünnte, neutrale Baryumsalzlösung mit 4—6 Tropfen Essigsäure (sp. Gew. 1.065), erhitzt zum Sieden, fällt mit etwas überschüssigem Ammonchromat (hergestellt durch Versetzen einer reinen, schwefelsäurefreien Ammonbichromatlösung mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung) in geringem Überschuße, läßt erkalten, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, bis 20 Tropfen des Filtrats mit neutraler Silbernitratlösung eine kaum noch rotbräunliche Färbung geben. Nun trocknet man den Niederschlag im Trockenschrank und befestigt den Tiegel hierauf in einem größeren Porzellantiegel mittels eines Asbestringes so, daß überall ein etwa  $\frac{1}{2}$  *cm* weiter Zwischenraum besteht (vgl. S. 24) und erhitzt bei offenem Tiegel so lange zum schwachen Glühen, bis der Niederschlag hellgelb erscheint.<sup>1)</sup>

Löslichkeit des Baryumchromats:<sup>2)</sup>

86957	Teile Wasser von gewöhl. Temperatur lösen 1 Teil $\text{BaCrO}_4$
23000	„ siedendes Wasser „ 1 „ „
49381	Teile einer 0.75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> igen Ammonazetatlösung (15 <sup>0</sup> ) lösen 1 Teil $\text{BaCrO}_4$
45152	„ einer 0.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> igen Ammonnitratlösung (14 <sup>0</sup> ) lösen 1 Teil $\text{BaCrO}_4$
23555	„ einer 1.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> igen Ammonazetatlösung (15 <sup>0</sup> ) lösen 1 Teil $\text{BaCrO}_4$
22988	„ einer 0.5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> igen Ammonchloridlös. lösen 1 Teil $\text{BaCrO}_4$
3670	„ „ 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ Essigsäure „ 1 „ „
2618	„ „ 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „ „ 1 „ „
1986	„ „ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „ „ 1 „ „
1893	„ „ 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ Chromsäure „ 1 „ „

<sup>1)</sup> Häufig werden, durch Spuren von organischen Substanzen, geringe Mengen des Niederschlags zu Chromoxyd reduziert, wodurch er sich schwach grün färbt. Durch fortgesetztes Glühen im offenen Tiegel wird das Chromoxyd wieder oxydiert und der Niederschlag erscheint gleichmäßig gelb gefärbt.

<sup>2)</sup> P. Schweizer, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, S. 414, und R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, S. 418.



Die Löslichkeit des Baryumchromats nimmt also mit wachsender Menge Essigsäure oder Chromsäure in hohem Maße zu; in weit geringerem Grade wird die Löslichkeit durch neutrale Ammonsalzlösungen erhöht. Auf Zusatz von geringen Mengen neutralen Ammonchromats wird die Löslichkeit fast auf Null herabgemindert.

### Trennung der alkalischen Erden von Magnesium und den Alkalien.

#### Trennung des Kalziums von Magnesium (und Alkalien).

Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Oxalate. Das Kalziumoxalat ist in heißem Wasser praktisch unlöslich, während das Magnesiumoxalat darin verhältnismäßig leicht löslich ist.

1500 Teile kaltes Wasser lösen 1 Teil  $\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
1300 Teile kochendes Wasser lösen 1 Teil  $\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

In überschüssigem Ammonoxalat ist aber das Magnesiumoxalat infolge der Bildung von komplexen Salzen erheblich leichter löslich. Fällt man das Kalzium aus einer verdünnten Lösung, bei Gegenwart von Magnesium, als Oxalat, so wird stets ein Teil des Magnesiumoxalats, wenn auch die Löslichkeitsgrenze noch lange nicht erreicht ist, von dem Kalziumoxalat „okkludiert“, so daß man stets zu hohe Resultate für Kalzium erhält.

In solchen Fällen pflegte man diesen Fehler, nach Angabe von Fresenius, zu beseitigen, indem man das gefällte Kalziumoxalat nach dem Filtrieren in Chlorwasserstoffsäure löste und durch Ammoniak und Ammonoxalat wieder fällte.

Nun hat T. W. Richards<sup>1)</sup> gezeigt, daß die vom Kalziumoxalat okkludierte Magnesiumoxalatmenge abhängig ist von der Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles des in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats und ferner von der Dauer der Berührung des Kalziumoxalats mit der Magnesiumoxalatlösung, und daß diejenigen Mittel, die zur Zurückdrängung der Dissoziation dieses Salzes beitragen, eine Erhöhung der okkludierten Menge desselben und infolgedessen auch eine Erhöhung des Kalziumresultats bedingen. Ferner zeigte Richards, daß alle die Mittel, welche die Ionisierung des Magnesiumoxalats begünstigen, diesen Fehler auf ein Minimum herabdrücken.

Zurückdrängend auf die Dissoziation des Magnesiumoxalats wirken zu konzentrierte Lösungen und zu große Konzentration der Oxalationen, also des Ammonoxalats.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 28 (1901), S. 71.

Begünstigt wird die Dissoziation des Magnesiumoxalats durch Wasserstoffionen und durch große Verdünnung des Lösung.

Zur quantitativen Abscheidung des Kalziumoxalats ist aber ein großer Überschuß von Ammonoxalat erforderlich, da jedoch das Magnesiumoxalat mit nicht dissoziiertem Ammonoxalat leichtlösliche komplexe Salze bildet, die vom Kalziumoxalat nicht okkludiert werden, so muß man für eine möglichst vollständige Zurückdrängung der Dissoziation des Ammonoxalats sorgen, was durch Zusatz eines leichter dissoziierbaren Ammonsalzes, am besten des Ammonchlorids geschieht.

#### Ausführung der Trennung:

Man verdünnt die Lösung mit heißem Wasser so, daß das Magnesium in einer Konzentration von höchstens  $\frac{1}{50}$  normal vorhanden ist, und fügt eine reichliche Menge Ammonchlorid hinzu.

Zu dieser Lösung gießt man, um das Kalzium zu fällen, eine hinreichende Menge kochender Oxalsäurelösung, die man zweckmäßig, um die Dissoziation derselben herabzumindern, mit der dreibis vierfach äquivalenten Menge Salzsäure versetzt. Zu der kochenden, mit etwas Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter beständigem Umrühren langsam, mit gelegentlichen Pausen, sehr verdünntes Ammoniak hinzu bis zur Gelbfärbung.

Das Ende der Neutralisation soll erst in etwa einer halben Stunde erreicht werden.

Nach der Neutralisation fügt man einen großen Überschuß an heißer Ammoniumoxalatlösung hinzu, läßt vier Stunden<sup>1)</sup> stehen, filtriert und wäscht mit warmer 1%iger Ammonoxalatlösung aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Fällung mit Silbernitrat mehr gibt.

Der Niederschlag, der 0.1—0.2% Magnesium enthält, wird naß verbrannt und gewogen (vgl. S. 24).

Was dieser Niederschlag zu viel an Magnesium enthält, übrigens eine äußerst kleine Menge; enthält er zu wenig an Kalzium, das sich mit dem Magnesium im Filtrat befindet, so daß sich diese Fehler gegenseitig aufheben.

Zur Bestimmung des Magnesiums im Filtrate kann man, wenn nicht allzuviel Ammonsalz vorhanden ist, das Magnesium direkt mit Natriumphosphat und Ammoniak (vgl. S. 56) fällen, nach 2—3stündigem Stehen filtrieren und nach S. 58 in  $Mg_2P_2O_7$  überführen und wägen.

<sup>1)</sup> Vier Stunden genügen vollständig zur quantitativen Abscheidung des Kalziumoxalats; ein längeres Stehenlassen, wie man es früher vorschrieb, ist nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich, weil dadurch mehr Magnesiumoxalat von dem Kalziumoxalat okkludiert wird (T. W. Richards).

Sind aber bedeutende Mengen von Ammonsalzen zugegen, so ist es zu empfehlen, nach dem Verdampfen der Lösung in einer Platin- oder Porzellanschale die Ammonsalze durch Glühen zu vertreiben, den erhaltenen Rückstand mit wenig Salzsäure aufzunehmen, vom ausgeschiedenen Kohlenstoff abzufiltrieren und dann das Magnesium nach S. 57 abzuscheiden und als  $Mg_2P_2O_7$  zu bestimmen.

#### Trennung des Strontiums von Magnesium.

Diese Trennung findet bei der Analyse fast aller Mineralwässer und strontiumhaltigen Mineralien praktische Anwendung. In allen diesen Fällen kommt aber das Strontium in relativ kleiner Menge neben großen Mengen Kalzium und wechselnden Mengen Magnesium vor, so daß es sich immer darum handelt, Kalzium und Strontium von Magnesium zu trennen.

Die Trennung geschieht durch Fällung des Kalziums und Strontiums als Oxalat, wie auf S. 60 und 63 geschildert.

Das magnesiumhaltige Filtrat kann noch Spuren von Strontium enthalten, wovon man sich überzeugt, indem man den nach dem Verjagen der Ammonsalze erhaltenen Rückstand in Salzsäure löst, mit Schwefelsäure und etwas Alkohol versetzt und stehen läßt (12 Stunden). Ein entstehender Niederschlag von Strontium- oder auch Baryumsulfat wird abfiltriert und gewogen. Aus dem magnesiumhaltigen Filtrat scheidet man das Magnesium nach S. 57, als Magnesiumammoniumphosphat ab und wägt als Pyrophosphat.

#### Trennung des Baryums von Magnesium.

Handelt es sich um die Trennung des Baryums von Magnesium, so versetzt man die Lösung, die keine Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und fällt aus der siedenden Lösung das Baryum mit siedender verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 63) und aus dem Filtrat das Magnesium wie üblich als Magnesiumammoniumphosphat. Meistens wird es sich um eine Trennung von Ca, Sr, Ba von Magnesium handeln. In diesem Falle werden die drei alkalischen Erden als Oxalat gefällt, aus dem Filtrat das noch vorhandene Strontium und Baryum mittels Schwefelsäure gefällt und aus dem Filtrat hievon das Magnesium wie üblich abgeschieden und bestimmt.

#### Trennung der alkalischen Erden voneinander.

Prinzip: Man behandelt das Gemisch der trockenen Nitrats mit Ätheralkohol, worin sich nur das Kalziumnitrat löst, und scheidet aus dem in Wasser gelösten Rückstand das Baryum als Chromat ab und aus dem Filtrat hievon das Strontium als Sulfat.

Ausführung:

**a) Trennung des Kalziums von Strontium und Baryum nach Rose-Stromeyer-Fresenius.**

Die drei Metalle seien als Nitrate in Lösung. Man verdampft die Lösung in einem kleinen Erlenmeyer, wie bei Lithium S. 47 angegeben, zunächst im Ölbade, unter beständigem Durchsaugen von trockener, warmer Luft. Ist alles Wasser verdunstet, so steigert man die Temperatur auf  $140^{\circ}\text{C}$  und erhält 1—2 Stunden bei dieser Temperatur, indem man beständig trockene, warme Luft durchstreichen läßt. Nach dem Erkalten versetzt man die trockenen Salze mit der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 1—2 Stunden stehen. Hierauf setzt man ein gleiches Volum absoluten Äthers hinzu, verschließt, schüttelt um und läßt 12 Stunden stehen. Nun filtriert man durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter, wäscht mit Ätheralkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen am Platinbleche keinen Rückstand mehr hinterlassen.

Das Filtrat verdampft man im lauwarmen Wasserbade zur Trockene, löst das Kalziumnitrat in Wasser, fällt als Oxalat, führt letzteres durch Glühen in Kalk über und wägt.

Bemerkung: War nur wenig Kalzium vorhanden (bis gegen 0.5 g), so ist die oben geschilderte Trennung vollständig. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Kalziumnitrats ist der Rückstand (Strontium- und Baryumnitrat) fast immer durch Kalziumnitrat verunreinigt. In diesem Falle löst man den Rückstand in Wasser wieder auf, verdampft, wie oben angegeben, zur Trockene und behandelt in gleicher Weise zum zweitenmal mit Alkohol und Äther. Nach Filtration des Strontium- und Baryumnitrats wird aus den vereinigten Filtraten das Kalzium, wie oben geschildert, abgeschieden und bestimmt.

Diese Trennung findet bei jeder Mineralwasseranalyse Anwendung.

**b) Trennung des Baryums vom Strontium nach Fresenius.**

Erfordernisse:

1. Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (1 *ccm* Lösung enthält 0.1 g Salz). Man stellt die Lösung dar durch Versetzen von reinem, schwefelsäurefreiem Ammoniumbichromat mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung. Die Lösung soll eher sauer als alkalisch sein.
2. Lösung von Ammonazetat (1 *ccm* enthält 0.31 g Salz).
3. Essigsäure vom spez. Gew. 1.065.
4. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.20.

Ausführung: Den Rückstand, bestehend aus Strontium- und Baryumnitrat, löst man in wenig Wasser und verdünnt für je 1 g Salzmischung auf 300 *ccm*, kocht, fügt 6 Tropfen Essigsäure und

ca. 10 *ccm* Ammonchromat (also einen Überschuß) hinzu, läßt eine Stunde stehen und wäscht durch Dekantation mit ammonchromathaltigem Wasser, bis das Filtrat mit Ammon und Ammonkarbonat keine Fällung mehr gibt; dann wäscht man mit reinem warmem Wasser, bis das letzte Waschwasser mit neutralem Silbernitrat nur noch eine ganz geringe rötlichbraune Färbung gibt. Den auf dem Filter befindlichen, noch strontiumhaltigen Niederschlag spritzt man vorsichtig in die Schale zurück, löst den am Filter noch haftenden Teil des Niederschlages in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure, wäscht das Filter in die Schale, welche das Baryumchromat enthält und fügt tropfenweise noch so viel Salpetersäure hinzu, daß das Baryumchromat beim Erwärmen völlig gelöst wird (hiezü sind ca. 2 *ccm* der Salpetersäure erforderlich). Nun verdünnt man auf 200 *ccm*, erhitzt und setzt nach und nach unter beständigem Umrühren 6 *ccm* Ammonazetat und noch Ammonchromat bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches zu (hiezü werden ca. 10 *ccm* erforderlich sein). Nach einer Stunde gießt man die Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel, behandelt den Niederschlag in der Schale mit heißem Wasser, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat mit neutraler Silbernitratlösung nur noch eine geringe Opaleszenz erzeugt, trocknet und glüht gelinde im Luftbade (vgl. S. 64) und wägt.

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Versuche, die in diesem Laboratorium <sup>1)</sup> ausgeführt wurden, bestätigten Fresenius' Angaben vollauf.

Bemerkung: Alle übrigen Methoden zur Trennung der alkalischen Erden geben unrichtige Resultate; sie finden deshalb hier keine Berücksichtigung.

### Metalle der III. Gruppe.

Aluminium, Chrom, Titan, Eisen, Uran, Nickel,  
Kobalt, Zink und Mangan.

#### A. Abteilung der Sesquioxyde.

Aluminium, Chrom, Eisen, Titan und Uran.

Aluminium = Al; At.-Gew. = 27.1.

Bestimmungsform:  $Al_2O_3$ .

Um das Aluminium in dieser Form zu bestimmen, fällen wir dasselbe mit Ammoniak als Aluminiumhydroxyd und führen dieses durch Glühen in das Oxyd über.

<sup>1)</sup> So wurden in 7 Versuchen folgende Werte für a)  $BaCrO_4$  99.9 — 99.9 — 100.3 — 100.3 — 100.7 — 100.4 — 100.6; Mittel = 100.3%. b)  $SrSO_4$  100.0 — 99.73 — 99.86 — 99.84 — 99.47 — 99.77 — 99.61; Mittel = 99.75% gefunden. (H. Schmidt.)

Dabei hat man sich daran zu erinnern,<sup>1)</sup> daß das Aluminiumhydroxyd in einer löslichen Form (Hydrosol) und einer unlöslichen Form (Hydrogel) existiert, und daß das Hydrosol durch bloßes Kochen nicht vollständig in das unlösliche Hydrogel verwandelt wird. Letzteres findet nur statt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen, am besten von Ammonsalzen. Unter keinen Umständen aber darf man die ammonialsalzhaltige Lösung zu lange kochen, weil dadurch die Flüssigkeit infolge der Zersetzung der Ammonsalze sauer reagieren und merkliche Mengen des Aluminiumhydroxyds lösen würde. Ferner ist zu beachten, daß das Hydrogel in der Kälte teilweise wieder in das Hydrosol übergeht, namentlich dann, wenn die Lösung arm an Salzen ist.

Hieraus ergibt sich folgende Methode:

Die Aluminiumlösung, welche keine Phosphorsäure oder andere durch Ammoniak fällbare Substanzen enthalten darf, versetzt man mit viel Salmiak oder Ammonnitrat, erhitzt zum Sieden in einer Platin- oder Porzellanschale und versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, läßt den Niederschlag absitzen, gießt die Lösung durch ein Filter, das sich in einem mit Platinkonus versehenen Trichter befindet, ohne aber vorläufig unter Druckverminderung zu arbeiten, dekantiert den Niederschlag dreimal mit heißem Wasser, dem man 1 Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat zugesetzt hat, und bringt ihn schließlich auf das Filter. Die an der Schalenwandung noch anhaftenden kleinen Mengen des Niederschlages wischt man mittels eines Stückchens reinen Filtrierpapiers ab und wirft letzteres in den Trichter. Nun wäscht man möglichst rasch durch Aufspritzen der heißen Waschflüssigkeit (und zwar so, daß der Niederschlag jedesmal aufgewirbelt wird), bis kein Chlor mehr im Filtrat nachgewiesen werden kann. Nun erst saugt man mit der Pumpe den Niederschlag möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel. Ist das Filter weiß gebrannt, so erhitzt man ca. 10 Minuten im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse und überzeugt sich durch abermaliges Glühen und Wägen von der Gewichtskonstanz.

### Bestimmung des Aluminiums nach der Methode von

Alfred Stock.<sup>2)</sup>

Handelt es sich um die Bestimmung von Aluminium in einer Alaunlösung durch Fällung mit Ammoniak, so stellen sich verschiedene Übelstände ein. Erstens enthält der Niederschlag stets beträchtliche Mengen basischen Aluminiumsulfats, das nur durch anhaltendes Glühen seine Schwefelsäure endlich abgibt, wodurch die

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, S. 76, 4. Aufl.

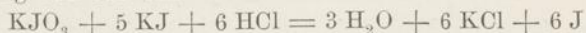
<sup>2)</sup> B. B. 1900, S. 548.

Methode sehr in die Länge gezogen wird. Durch andauerndes Auswaschen des Niederschlages mittels Ammoniak und Ammonnitrat enthaltenden Wassers gelingt es schließlich die Schwefelsäure zu entfernen; die Operation ist aber sehr mühsam und erfordert enorm viel Waschflüssigkeit. Zweitens hat die Methode noch einen Nachteil. Wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages ist, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure, die Filtration mühevoll und langwierig.

Bei der Methode von Stock fallen alle diese Übelstände fort. Man versetzt die neutrale Aluminiumsalzlösung, welche infolge der Hydrolyse stets sauer reagiert,



in der Kälte mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat. Die freigewordene Säure wirkt nun auf letzteres Gemisch unter Abscheidung von Jod ein:



das Gleichgewicht wird gestört und die Hydrolyse des noch unzersetzten Aluminiumsalzes quantitativ zu Ende geführt. Fügt man nun Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinzu und erwärmt hierauf eine halbe Stunde im Wasserbade, so ballt sich der Niederschlag so zusammen, daß er sich sehr schnell filtrieren und auswaschen läßt.

Ausführung. Die Lösung, in der Aluminium bestimmt werden soll, darf nur ganz schwach sauer sein. Enthält sie viel Säure, so neutralisiert man diese durch Natronlauge bis zur beginnenden Fällung und löst letztere in einigen Tropfen Säure wieder auf. Nun fügt man einen Überschuß einer Mischung aus gleichen Teilen ca. 25%iger Kaliumjodid- und gesättigter Kaliumjodatlösung<sup>1)</sup> hinzu. Nach etwa 5 Minuten entfärbt man die Lösung mit einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung und setzt noch eine kleine Menge der Jodid-Jodatmischung hinzu, um sich zu vergewissern, daß dieselbe nicht noch weitere augenblickliche Jodausscheidung bewirkt, daß man also genügend davon zugegeben hat. Hierauf fügt man noch 1—2 *ccm* Natriumthiosulfatlösung hinzu und erwärmt eine halbe Stunde im Wasserbade. Der rein weiße Niederschlag setzt sich völlig ab, wird durch ein weitporiges Filter filtriert, mit siedendem Wasser gewaschen, naß verbrannt, gegläht und gewogen.

Ich habe die Methode prüfen lassen und kann sie sehr empfehlen.

Bemerkung. Die Anwesenheit von Kalzium- und Magnesiumsalzen, ebenso von Borsäure beeinträchtigt die Methode nicht, wohl aber Phosphorsäure, welche mit dem Aluminiumhydroxyd als Phosphat gefällt wird. Bei Gegenwart von organischen Substanzen wie Weinsäure, Zitronensäure, Zucker etc. ist die Methode selbstverständlich nicht anwendbar.

<sup>1)</sup> Dieselbe enthält ca. 7%  $\text{KJO}_3$ .

Befindet sich das Aluminium in Lösung als Chlorid, Nitrat oder Sulfat, so kann es bestimmt werden durch Verdampfen der Lösung im Platintiegel auf dem Wasserbade, nach Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen der letzteren über freier Flamme im schräg liegenden Tiegel; hierauf wird das rückständige Aluminiumsulfat durch starkes Glühen vor dem Gebläse in Oxyd verwandelt.

Liegen Aluminiumsalze organischer Säuren vor, so läßt sich durch sorgfältiges Veraschen im Platintiegel das Aluminium glatt in  $Al_2O_3$  verwandeln.

### Eisen = Fe; At.-Gew. = 55.9.

Bestimmungsformen: Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) und metallisches Eisen.

#### 1. Bestimmung als $Fe_2O_3$ .

Dies ist die gebräuchlichste Form der Bestimmung des Eisens (abgesehen von der volumetrischen Bestimmung; siehe weiter unten). Sie wird meistens so ausgeführt, daß man die salmiakhaltige Ferrisalzlösung in einer Porzellanschale oder auch in einem Jenaer Becherglas auf ca.  $70^0$  erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschusse fällt, filtriert, durch Aufspritzen <sup>1)</sup> von heißem Wasser wäscht, trocknet und im Porzellantiegel verbrennt, dann im bedeckten Tiegel allmählich erhitzt und später im halbbedeckten Tiegel über halbaufgedrehtem Teclubrenner. <sup>2)</sup> Das so erhaltene  $Fe_2O_3$  hat je nach dem Erhitzungsgrade ein verschiedenes Aussehen. Schwach geglühtes Eisenoxyd ist rotbraun, stark geglühtes fast graphitfarbig. Beide sind in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich, leicht aber nach einiger Digestion mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade.



Fig. 26.

<sup>1)</sup> Zum Aufspritzen des Wassers bedient man sich einer Spritzflasche, wie sie in Fig. 26 abgebildet ist. Man bläst durch den langen Schenkel des gebogenen U-Rohres, das mit einem Bunsenventil versehen ist, und verschließt gleichzeitig den kurzen Schenkel mit dem Daumen, so daß ein kontinuierlicher Wasserstrahl aus der Ausflußspitze strömt, der durch Lüften des Daumens unterbrochen wird. Die Ausflußspitze stellt man dar, indem man das eine Ende eines kurzen Glasrohres drehend in die Gebläseflamme hält, bis es auf eine  $\frac{1}{2}$  mm weite Öffnung zugeschmolzen ist. Man zieht das Rohr nicht zu einer Spitze aus.

<sup>2)</sup> Starkes Erhitzen vor dem Gebläse ist unstatthaft, weil das  $Fe_2O_3$  dadurch zum Teil in  $Fe_3O_4$  verwandelt wird, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden.



Ist das Eisen in Lösung (sei es als Ferri- oder als Ferrosalz flüchtiger Säuren), so läßt es sich leicht durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Eindampfrückstandes in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  überführen.

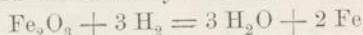
## 2. Bestimmung als metallisches Eisen.

Das Eisen läßt sich auch durch Elektrolyse abscheiden. Diese Methode bietet aber vor der obigen und namentlich der folgenden maÑanalytischen Bestimmung keinen Vorteil, weshalb wir die nähere Beschreibung derselben hier übergehen wollen.

Handelt es sich um die Analyse von oxydischen Eisenerzen oder Gemengen von viel Eisenoxyd mit wenig Tonerde, Kieselsäure, Zirkonerde etc., so führt die folgende von Rivot<sup>1)</sup> angegebene Methode rasch und sicher zum Ziel.

Die in einem Porzellanschiffchen befindliche, äußerst fein pulverisierte und gewogene Substanz<sup>2)</sup> wird in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase im trockenen Wasserstoffstrom so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis sich an den vorderen, kalten Teile der Röhre keine Wassertropfen mehr absetzen und der Inhalt des Schiffchens grau und nicht schwarz erscheint.

Hiedurch wird das Eisenoxyd zu Metall reduziert:



Hierauf läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, verdrängt dann den Wasserstoff durch reines, trockenes Kohlendioxyd und wägt nach einigem Verweilen im Exsikkator.

Die Gewichtsabnahme (p) entspricht dem im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffe, woraus sich die Menge des Eisens berechnen läßt:

$$\begin{aligned} 3 \text{O} : 2 \text{Fe} &= p : x \\ x &= \frac{2 \text{Fe}}{3 \text{O}} \cdot p \end{aligned}$$

Am genauesten verfährt man, wenn man das Schiffchen nach der Reduktion bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure wirft und das sich bildende Ferrosalz, wie unten angegeben, mit Kaliumpermanganat maÑanalytisch bestimmt.

Bemerkung: Bei der Reduktion des Eisenoxyds durch Wasserstoff ist es sehr wichtig, daß das Oxyd auf helle Rotglut er-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 3. Serie, 30 (1850), S. 188. — Liebigs Ann. 78 (1851), S. 211.

<sup>2)</sup> Da das pulverisierte und geglühte Eisenoxyd hygroskopisch ist, so darf man das Schiffchen mit der Substanz nicht offen auf der Wage wägen. Nach dem Ausglühen der Substanz im Schiffchen bringt man letzteres nach dem Erkalten im Exsikkator in ein trockenes Wägegglas, verschließt mit einem eingeschliffenen Stöpsel und wägt.

hitzt werde. Wird es nur auf dunkle Rotglut erhitzt, so wird es wohl zu Metall, aber zu schwarzem pyrophorischen Eisen reduziert und dieses läßt sich nicht an der Luft, ohne sich zu oxydieren, wägen. Erhitzt man dagegen auf helle Rotglut, so wird das Eisen grau und ist dann nicht mehr pyrophorisch, und kann, namentlich, wenn man es im Wasserstoffstrome erkalten läßt und dann den Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt, ohne die geringste Oxydation zu erleiden, an der Luft gewogen werden.

Obwohl diese Methode außerordentlich einfach ist, so möchte ich bemerken, daß sie mit der größten Vorsicht angewendet werden muß. Sie eignet sich nur dann zur Bestimmung des Eisens, wenn das Eisenoxyd gegenüber den übrigen Oxyden sehr stark vorwiegt; ist die Menge der letzteren einigermaßen erheblich, so erfolgt keine vollständige Reduktion des Eisenoxyds, wie dies aus der Arbeit von Daniel und Leberle<sup>1)</sup> hervorgeht und was ich in bezug auf Gemische von Eisenoxyd und Zirkonoxyd vollauf bestätigen kann.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Ch. 34 (1903), S. 393.

<sup>2)</sup> Als Belege teile ich hier die von meinem Assistenten Dr. E. Wegelin bei der Bestimmung von Eisenoxyd neben Zirkonoxyd nach dieser Methode enthaltenen Resultate mit:

	Angewandt Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Angewandt ZrO <sub>2</sub>	O-Verlust	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus O-Verlust	Differenz in mgr	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus O-Verlust	Gebr. cm 1/10 KMnO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Titration	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Titration
1	0.2598	0.0887	0.0771	0.2567	— 3.1	98.81	32.93	0.2598	100.0
2	0.2672	0.0913	0.0793	0.2640	— 3.2	98.80	33.83	0.2669	99.93
3	0.2640	0.0904	0.0789	0.2627	— 1.3	99.51	33.44	0.2638	99.92
4	0.2689	0.0916	0.0804	0.2677	— 1.2	99.56	34.09	0.2689	100.0
5	0.1345	0.1835	0.0393	0.1308	— 3.7	97.25	16.43	0.1296	96.58
6	0.1281	0.1745	0.0374	0.1245	— 3.6	97.19	15.82	0.1248	97.42
7	0.1335	0.1818	0.0388	0.1292	— 4.3	96.78	16.34	0.1289	95.55
8	0.1337	0.1826	0.0389	0.1295	— 4.2	96.86	16.38	0.1291	96.56
9	0.0683	0.3721	0.0178	0.0093	— 9.0	86.82			
10	0.0670	0.3657	0.0174	0.0579	— 9.1	86.42			
11	0.0676	0.3685	0.0177	0.0589	— 8.7	87.21			
12	0.0671	0.3657	0.0173	0.0576	— 9.5	85.84			

Wie die Versuche 5—12 zeigen, fallen die Resultate viel zu niedrig aus. Ferner möchte ich bemerken, daß das bei der Reduktion von Zirkoneisenoxydgemischen erhaltene Eisen außerordentlich pyrophorisch ist, worauf schon Daniel aufmerksam machte. Diese Eigenschaft äußert sich nur, wenn ein von Wasserstoff durchdrungenes Gemisch von Eisen und Zirkonoxyd an die Luft gebracht wird. Verdrängt man aber den Wasserstoff, wie oben erwähnt, durch Kohlendioxyd, so kann das Gemisch tagelang im Exsikkator bleiben, ohne Gewichtsänderung zu erleiden.

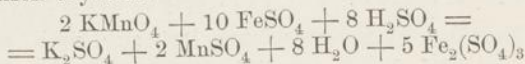
Noch genauer verfährt man, wenn man das entstandene metallische Eisen bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auflöst und mit Kaliumpermanganatlösung maßanalytisch bestimmt.

### 3. Maßanalytische Bestimmung des Eisens nach Margueritte.<sup>1)</sup>

Obgleich die maßanalytische Bestimmung der Elemente im zweiten Teil dieses Buches behandelt wird, so führe ich diese wichtige volumetrische Bestimmung des Eisens an dieser Stelle an, weil wir uns dieser Methode oft bedienen, um das auf gravimetrischem Wege gefundene Eisenoxyd auf Reinheit zu prüfen.

Prinzip der Methode:

Ferrosalze werden in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ferrisalzen oxydiert:

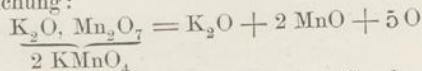


Läßt man zu einer sauren Ferrosalzlösung eine Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke fließen, so wird sie so lange entfärbt, als noch Ferrosalz vorhanden ist. Sobald alles Ferrosalz oxydiert ist, erteilt der nächste Tropfen des Permanganats der Lösung eine bleibende Rötung, wodurch der Endpunkt der Reaktion erkannt wird.

#### Herstellung und Titerstellung der Permanganatlösung.

In den meisten Fällen bedient man sich einer  $\frac{1}{10}$  normalen Kaliumpermanganatlösung, d. h. einer solchen, welche im Liter diejenige Menge verfügbaren Sauerstoffes enthält, die einem  $\frac{1}{10}$  Grammatom Wasserstoff ( $H = 1.008$ ) äquivalent ist.

Da nun zwei Molekel Kaliumpermanganat in saurer Lösung nach der Gleichung:



5 Atome Sauerstoff (= 10 Atome Wasserstoff) abgeben, so würden  $\frac{2 \cdot \text{KMnO}_4}{10} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.15}{5} = 31.63 \text{ g} = \frac{1}{2}$  Grammatom Sauerstoff (= 1 Grammatom Wasserstoff) enthalten.

Wir müssen daher  $\frac{1}{50}$  Grammmolekel Kaliumpermanganat ( $3.613 \text{ g}$ ) zu einem Liter lösen, um eine  $\frac{1}{10}$  normale Lösung zu erhalten.

Obgleich nun das Kaliumpermanganat in einem hohen Grade von Reinheit im Handel zu bekommen ist, geben wir uns nicht die

<sup>1)</sup> Ann. de ch. et de phys. [3] 18 (1846), S. 244.

Mühe, genau die richtige Menge des Salzes zum Liter zu lösen; denn wenn sie auch wirklich anfänglich den richtigen Titer besäße, so würde dieser am folgenden Tage schon merklich abnehmen, weil das destillierte Wasser, worin wir das Permanganat lösen, Spuren von organischer Substanz, Ammoniak etc. enthält, Stoffe, die sämtlich von dem Permanganat oxydiert werden. Wir wägen daher auf einer Hornwaage ungefähr die erforderliche Menge (3·2—3·3 g) Kaliumpermanganat ab, lösen diese zu einem Liter auf und lassen die Lösung 8—14 Tage lang stehen. Nach dieser Zeit werden alle im Wasser enthaltenen, oxydierbaren Stoffe verbrannt sein und die Lösung hält sich von nun an fast unbegrenzt lange, vorausgesetzt daß die Flasche wohl verschlossen aufbewahrt wird. Nun erst schreiten wir zur

#### Titerstellung der Permanganatlösung.

Der Titer der Permanganatlösung läßt sich nach sehr vielen Methoden, die wir später bei der Besprechung der Maßanalyse ausführlich erörtern werden, genau stellen. Da es sich hier um die Bestimmung des Eisens handelt, wollen wir den Titer unserer Lösung mittels chemisch reinen Eisens einstellen. Zu diesem Zwecke lösen wir eine genau abgewogene Probe des chemisch reinen Eisens bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure und lassen von der in einer Bürette mit eingeschlifftem Glashahn befindlichen Permanganatlösung zuffießen, bis die Rötung  $\frac{1}{2}$  Minute bestehen bleibt.

Angenommen, wir hätten zur Oxydation von  $a$  g Eisen  $t$  ccm der Permanganatlösung verwendet, so zeigt

$$1 \text{ ccm} = \frac{a}{t} \text{ g Eisen an.}$$

Den Wert  $\frac{a}{t}$  bezeichnen wir als den Titer der Lösung.

Die Hauptschwierigkeit bei dieser Bestimmung besteht in der Beschaffung von chemisch reinem Eisen. Im Handel ist solches nicht erhältlich. Das reinste Eisen des Handels ist der sogenannte Blumendraht mit einem wechselnden Gehalt von 99·6 bis 99·9% Eisen. Bisher begnügte man sich mit diesem Produkt und legte den mittleren Gehalt von 99·7% Eisen den Bestimmungen zu Grunde. Wenn auch zufällig der Blumendraht wirklich 99·7% Eisen enthielte, so dürften wir dennoch diese Zahl unseren Berechnungen bei feinen Bestimmungen nicht zu Grunde legen; wir würden stets einen zu niedrigen Titer für die Permanganatlösung finden! Die an 100 fehlenden 0·3% bestehen aus Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Phosphor und geringen Spuren von Mangan etc. Die erstgenannten Elemente

befinden sich im Blumendraht als Karbid, Sulfid, Silizid und Phosphid, Körper, welche beim Lösen in Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe (zum Teil flüssige) Schwefel-, Silizium- und Phosphorwasserstoff entwickeln, also Stoffe, die durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden und die nach dem Lösen des Blumendrahtes zum Teil in der Lösung noch vorhanden sind.

Es wird also bei der Titerstellung mehr Permanganatlösung verbraucht werden, als dem wirklichen Eisengehalte entspricht, woraus sich das Zerkleinwerden des Titers erklärt.

Dieser Fehler kann, wie die unten angeführten Belege beweisen, oft 0.5—1% betragen. Um ihn zu vermeiden, werden wir nach dem Vorschlage A. Classens<sup>1)</sup> den Titer unserer Permanganatlösung mit chemisch reinem elektrolytischem Eisen stellen.

#### Herstellung des elektrolytischen Eisens.

Man geht aus von dem Eisenchlorid des Handels. In die mit Salzsäure versetzte Lösung dieses Salzes in Wasser leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert von ausgeschiedenem Schwefel und etwa vorhandenen Metallsulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe ab und befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff. Hierauf oxydiert man mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neutralisiert nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors durch Kochen mit Natriumkarbonat und fällt das Eisen nach der Baryumkarbonatmethode (vgl. S. 112). Der gut gewaschene Niederschlag wird nun in Salzsäure gelöst und durch doppelte Fällung mit Ammoniak vom Baryum getrennt. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird hierauf getrocknet, geglüht und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert, und dieses, nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom, in der berechneten Menge reiner, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß (also in einem Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd<sup>2)</sup> gelöst und mit Wasser so verdünnt, daß 20 *ccm* der

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

<sup>2)</sup> Zur Entwicklung von Kohlendioxyd benützt man einen ähnlichen Apparat wie den in Fig. 30 dargestellten, nur beschickt man die Waschflasche A mit Wasser, B mit Kaliumpermanganatlösung und den Turm C mit Kupfervitriolbimsstein und schließt den Turm oben durch Watte ab.

Die Permanganatlösung dient dazu, den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher häufig aus dem Marmor entwickelt wird. An dem Marmor, den uns der Bildhauer liefert, sind oft defekte Stellen mit Gips ausgebessert, und der Gips ist meist kalziumsulfidhaltig (durch das Brennen des Gipses werden stets geringe Mengen davon durch Kohle und Kohlenoxyd zu Kalziumsulfid reduziert). Der Kupfervitriolbimsstein hält die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zurück.

Lösung ca. 0.35 g Eisen enthalten. Außer dieser Lösung bedarf man noch einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Ammonoxalatlösung.

Zur Ausführung der Elektrolyse stellt man sich zwei Platinelektroden<sup>1)</sup> K her, indem man ein Stück Platinblech von ca. 25 qcm Oberfläche an einem nicht zu dünnen Platindrahte angeschweißt, wie in Fig. 27 angedeutet, biegt die Elektroden so, daß sie bequem durch den Hals eines 1 l fassenden Kolbens gehen, reinigt sie durch Auskochen in Salzsäure, Waschen mit Wasser und schließlich durch Ausglühen, indem man sie an einem dicken Platindraht aufhängt und mit der nichtleuchtenden Flamme eines großen Teclubrenners ausglüht (Fig. 28)<sup>2)</sup>.

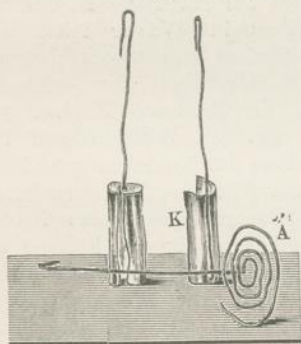


Fig. 27.

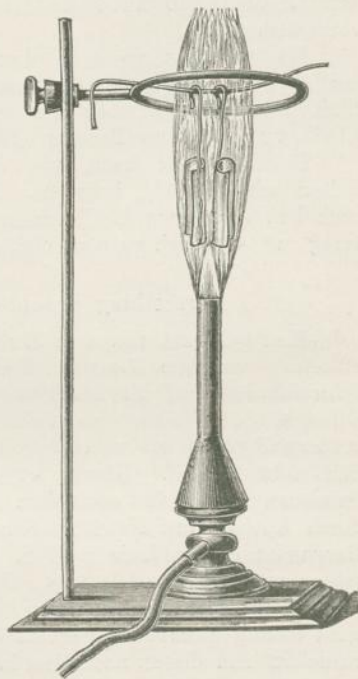


Fig. 28.

Nach dem Ausglühen läßt man sie im Exsikkator erkalten und wägt sie aufs genaueste (nach der Schwingungsmethode. Vgl. S. 8). Jetzt bringt man in ein 400 ccm fassendes Becherglas 350 ccm der Ammonoxalatlösung und hierauf 20 ccm (= ca. 0.35 g Fe) der Ferrosulfatlösung, bedeckt mit einer dreimal durchbohrten Glasplatte (Fig. 29), an deren Rändern zwei Korke k k befestigt sind und die

<sup>1)</sup> Classen führt die Elektrolyse in Platinschalen aus. Um eine Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Eisens beim späteren Lösen in Schwefelsäure sicher zu vermeiden, ziehe ich vor, die oben beschriebenen zylindrischen Elektroden zu verwenden.

<sup>2)</sup> Die Platinelektroden müssen oberhalb des inneren Flammenkegels in Flamme hängen.

zwei dicke Platindrähte a und b tragen. Durch die zwei seitlichen Löcher schiebt man von unten die umgebogenen Drähte der Kathoden K und hängt sie an a; durch das mittlere Loch geht das Ende der spiralförmigen Anode A und hängt an dem Querdraht b. Nun verbindet man a mit dem negativen und b mit dem positiven Pol einer Batterie und elektrolysiert bei ca.  $60^{\circ}$  mit einer Stromstärke von 0.5 bis 0.7 Amperes  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang. Es wird sich nach dieser

Zeit an jeder der Kathoden ca. 0.15—0.17 g Eisen als festhaftende, völlig blanke, stahlgraue Schicht niedergeschlagen haben. Nach Verlauf dieser Zeit unterbricht man den Strom, nimmt die eine Kathode heraus und schließt den Strom wieder. Die herausgenommene Kathode taucht man sofort in bereitstehendes destilliertes Wasser, betupft die untere Kante des Bleches mit Fließpapier und spült sofort mit absolutem, über Kalk destilliertem

Alkohol reichlich ab, stellt wieder einen Moment auf Fließpapier und spült gleich darauf reichlich mit über Pottasche destilliertem Äther ab, hält einen Moment in einen Dampftrockenschrank, bis der Äther verdampft ist ( $\frac{1}{2}$  Minute) und stellt dann in einen Exsikkator. Nun erst nimmt man die zweite Kathode heraus und behandelt sie ebenso. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen der Kathoden im Exsikkator wägt man.

Während die Elektrolyse im Gange ist, bereitet man das Lösungsmittel für das Eisen. In einen Kolben K (Fig. 30) von 1 l Inhalt bringt man 500 cm destilliertes Wasser und 50 cm reinste konzentrierte Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und leitet gleichzeitig einen mäßigen Strom von Kohlendioxyd hindurch. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten lebhaft gekocht hat, verschließt man bei b, entfernt die Flamme, stellt den Kolben in kaltes Wasser und läßt  $\text{CO}_2$  beim Erkalten nachströmen.

Auf diese Weise erhält man eine völlig luftfreie Schwefelsäure und ist gegen jede Oxydation des Ferrosalzes gesichert.

Nun wird eine der gewogenen Elektroden samt dem Eisen in den mit der Schwefelsäure gefüllten Kolben geworfen, der mit Einleitungsrohr versehene Kork sofort aufgesetzt (Fig. 30) und langsam, während man gleichzeitig im Wasserbade gelinde erwärmt, oder noch besser zum Sieden erhitzt, Kohlendioxyd durchgeleitet. Das Eisen löst sich nach wenigen Minuten, ohne irgend einen Rückstand zu

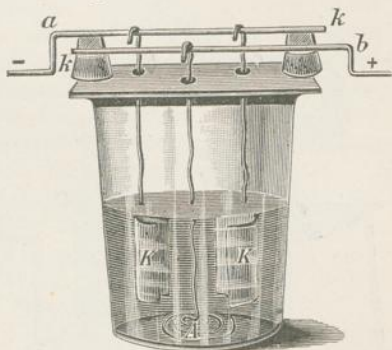


Fig. 29.

hinterlassen.<sup>1)</sup> Man verschließt nun bei b, stellt den Kolben in kaltes Wasser, läßt aus einer Glashahnbürette die mittels eines Reyschen Schwimmers<sup>2)</sup> auf Null eingestellte Permanganatlösung unter beständigem Schwenken des Kolbens tropfenweise zur Ferrosulfatlösung fließen, bis eine  $\frac{1}{2}$  Minute lang andauernde schwache

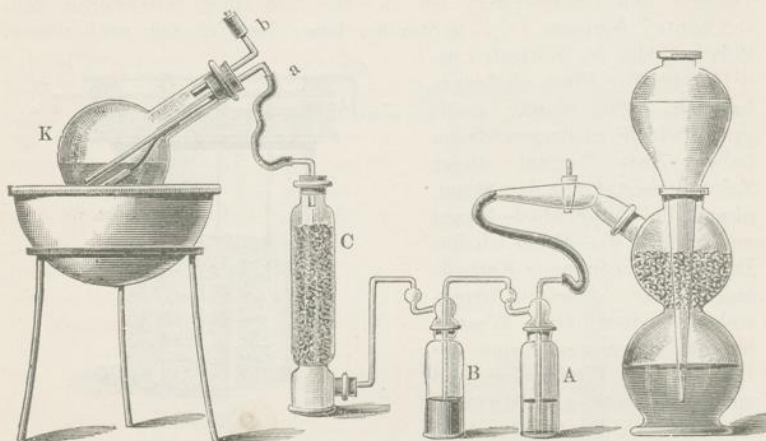


Fig. 30.

Rosafärbung entsteht, und notiert sich den Stand des Permanganats in der Bürette. Zur Hervorrufung der Rotfärbung wird ein kleiner Überschuß an Permanganat verwendet, der durch einen blinden Versuch ermittelt wird, d. h. man läßt zu 500 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure, nach dem Auskochen im Kohlendioxydstrom und Erkalten, Permanganatlösung bis zur  $\frac{1}{2}$  Minute lang andauernden Rotfärbung zufließen und zieht diesen Betrag von den bei der Titrierung des Eisens verbrauchten Kubikzentimetern Permanganatlösung ab.

Die so erhaltenen Resultate sind tadellos.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Manchmal bleiben einige minimale Flocken von Kohle ungelöst. Die Menge ist aber so gering, daß sie getrost vernachlässigt werden kann.

<sup>2)</sup> Siehe diese unter Maßanalyse.

<sup>3)</sup> So fand Dr. Schudl in diesem Laboratorium den Titer einer Permanganatlösung, die er nach drei verschiedenen Methoden stellte zu:

1 <i>ccm</i> $\text{KMnO}_4$	= 0.005485 <i>g</i> Fe mit elektrolyt. Fe
1 <i>ccm</i> "	= 0.005470 <i>g</i> " " Jod
1 <i>ccm</i> "	= 0.005468 <i>g</i> " " Oxalsäure.

Eine solche Übereinstimmung der Resultate würde undenkbar sein, wenn das elektrolytische Eisen so unrein wäre, wie viele Autoren behaupten. Ich betone, daß das nach der oben geschilderten Methode gewonnene elektrolytische Eisen keine oder höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohlenstoff enthält. Vgl. auch H. Verwers u. F. Groll *B. B.* 32 (1899), S. 64; H. Verwers *Ch. Ztg.* 25 (1901), S. 792; ferner A. Classen, *Zeitschr. f. anal. Ch.* 42 (1903), S. 516.



Ist einmal der genaue Titer der Permanganatlösung ermittelt, so bestimmt man den scheinbaren Eisengehalt von Blumendraht, wovon man sich einen Vorrat verschafft, und kann in Zukunft den Titer der Permanganatlösung mit diesem Material zu jeder Zeit kontrollieren.

#### Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes von Blumendraht.

Man reinigt den Draht, indem man ihn wiederholt durch ein zusammengefaltetes Stück Smirgelpapier zieht, bis er völlig blank wird. Hierauf zieht man ihn so oft durch Fließpapier, bis er an letzterem keinen grauen Strich mehr hinterläßt. Nun wickelt man den Draht um einen trockenen Glasstab zu einer Spirale und wägt ca. 0·15—0·2 g ab, löst nach Seite 466 im Bunsenschen Ventilkolben in 55 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (50 *ccm* Wasser + 5 *ccm* konz., reiner Schwefelsäure), kocht einige Minuten, nachdem das Eisen gelöst ist, läßt erkalten und titriert mit auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung und berechnet den scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes.

Als Beispiel führe ich die von W. A. K. Christie in diesem Laboratorium mit größter Sorgfalt ausgeführte Bestimmung an.

Die Titerstellung der Permanganatlösung mit elektrolytischem Eisen ergab:

$$1 \text{ ccm der Lösung} = 0\cdot005600 \text{ g Eisen.}$$

Bestimmung des Eisengehaltes eines Blumendrahtes

1. 0·1486 g	Blumendraht	verbrauchten	26·51 <i>ccm</i>	Permanganatlösung
2. 0·1576 g	"	"	28·14 <i>ccm</i>	"
3. 0·1430 g	"	"	25·51 <i>ccm</i>	"

Da 1 *ccm* Permanganatlösung 0·005600 g reines Eisen anzeigt, so enthalten:

1. 0·1486 g	Blumendraht	$26\cdot51 \cdot 0\cdot0056 = 0\cdot1485 \text{ g Eisen}$	$= 99\cdot93\%$
2. 0·1576 g	"	$28\cdot14 \cdot 0\cdot0056 = 0\cdot1576 \text{ g}$	$= 100\cdot00\%$
3. 0·1430 g	"	$25\cdot51 \cdot 0\cdot0056 = 0\cdot1429 \text{ g}$	$= 99\cdot92\%$
			Mittel $= 99\cdot94\%$

Der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes ist daher 99·94%.

Würde man den wirklichen Gehalt von 99·7% unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir ganz falsche Resultate.

Ich empfehle daher stets, den Titer der lang gestandenen Permanganatlösung nach der etwas umständlichen Methode mittels elektrolytischen Eisens zu bestimmen und am gleichen Tage den

scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes, um letzteren zu späteren Titerstellungen benützen zu können. Vor der Verwendung eines neuen Vorrats an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt wieder ermittelt werden.

Noch viel bequemer und ebenso genau kann man den Titer der Permanganatlösung nach Sørensen mittels Natriumoxalat stellen. Vgl. Kapitel Maßanalyse, S. 463.

#### Bestimmung von Ferriverbindungen nach der Methode von Margueritte.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß behufs Titration mit Permanganatlösung das Eisen in Form von Ferrosalz vorliegen muß. Wollen wir daher eine Ferriverbindung nach dieser Methode bestimmen, so müssen wir dieselbe zunächst zu Ferrosalz reduzieren und erst dann die Titrierung mit Permanganatlösung vornehmen.

Zur Ausführung der Reduktion verfährt man wie folgt: Es liege eine Lösung von Ferrisulfat vor. Man bringt sie in ein kleines Kölbchen von ca. 200 *ccm* Inhalt, säuert mit  $\frac{1}{10}$  Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure an, verschließt den Kolben mit einem mit Gaseinleitungs- und -Austrittsrohr versehenen Pfropfen, erhitzt zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Nun setzt man das Sieden fort, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd<sup>1)</sup>, bis der Schwefelwasserstoff völlig verdrängt ist, läßt im Kohlendioxydstrom, genau wie oben bei der Titerstellung geschildert, erkalten und titriert.

Wenn die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Permanganat *t ccm* ist und *l ccm* der Permanganatlösung *a g* Eisen entspricht, so enthält die titrierte Lösung *a.t.g* Eisen.

Außer durch Schwefelwasserstoff kann man das Ferrisalz durch eine Menge anderer Substanzen reduzieren, so z. B. durch Zink, schweflige Säure, Zinnchlorür. Auf die Anwendung dieser Körper kommen wir bei der Besprechung der Maßanalyse zurück.

Bemerkung zu der maßanalytischen Bestimmung des Eisens nach Margueritte.

Die Titration geschieht am sichersten in schwefelsaurer Lösung; in salzsaurer Lösung wird stets zu viel Permanganat verbraucht, wodurch viel zu hohe Resultate erzielt werden. Enthält aber die salzsäure Lösung einen großen Überschuß von Mangansulfat, so erhält man richtige Zahlen. Vgl. Maßanalyse.

<sup>1)</sup> Zum Einleiten von Kohlendioxyd verwendet man einen neuen Gummischlauch, denn Schläuche, durch welche Schwefelwasserstoff geleitet worden ist, halten den letzteren sehr hartnäckig zurück und geben ihn beim Durchleiten von Kohlendioxyd sehr langsam wieder ab.

### Titan = Ti; At.-Gew. = 48.1.

Das Titan wird, wenn in größerer Menge vorhanden, ausschließlich als Titandioxyd ( $\text{TiO}_2$ ) bestimmt, in kleinen Mengen dagegen, wie es in vielen Gesteinen und Eisenerzen vorkommt, auf kolorimetrischem Wege.

#### 1. Bestimmung als Titandioxyd.

Man scheidet das Titan aus seinen Lösungen entweder durch Ammoniak oder durch Kochen der stark mit Essigsäure angesäuerten ammonazetathaltigen Lösung oder endlich durch Sieden der schwach-sauren Lösung des Sulfats als Titansäure ab und verwandelt es durch Glühen in  $\text{TiO}_2$ .

Die zwei ersten Methoden sind die besten. Vgl. Trennung des Titans von Aluminium.

#### 2. Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Wege nach A. Weller.<sup>1)</sup>

(Verwendbar für geringe Mengen Titan.)

Diese Bestimmung gründet sich darauf, daß saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffperoxyd eine intensive gelbe Färbung geben, und zwar nimmt die Gelbfärbung mit der Menge der Titansäure zu und wird durch einen Überschuß von Wasserstoffperoxyd nicht verändert. Ungenaue Resultate dagegen erhält man bei Anwesenheit von Fluorwasserstoff (Hillebrand); es darf daher Wasserstoffperoxyd, das aus Baryumperoxyd mittels Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt worden ist, hiezu nicht verwendet werden. Ferner dürfen weder Chromsäure noch Vanadin- oder Molybdänsäure zugegen sein, weil sie ebenfalls mit Wasserstoffperoxyd Färbungen geben. Die Anwesenheit geringer Eisenmengen beeinträchtigt die Reaktion nicht, größere Mengen machen die Reaktion unsicher wegen der gelben Färbung der Lösungen. Fügt man aber zu stark gelb gefärbten Ferrisalzlösungen Phosphorsäure, so werden sie entfärbt, und in dieser Lösung kann das Titan ungehindert nachgewiesen werden. Die Lösung, welche kolorimetrisch untersucht werden soll, muß mindestens 5% Schwefelsäure enthalten: ein Überschuß der Säure beeinträchtigt die Reaktion nicht. Was die Empfindlichkeit der Reaktion betrifft, so geben 0.00005 g  $\text{TiO}_2$ , als Sulfat in 50 ccm gelöst, noch eine deutlich sichtbare Gelbfärbung.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer normalen Titansulfatlösung, die man sich am besten bereitet, indem man 0.6003 g mehrmals umkristallisiertes und schwach geglihtes Titanfluorkalium, entsprechend 0.2 g  $\text{TiO}_2$ , in einem Platintiegel

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 25, 92.

wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Zusatz von wenig Wasser, abraucht, den Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und mit 5%iger kalter Schwefelsäure auf 100 *ccm* verdünnt.

1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.002 *g*  $\text{TiO}_2$ .

Die eigentliche Bestimmung führt man genau so, wie die S. 49 geschilderte Ammoniakbestimmung, durch Neßlerisieren aus.

Man bringt 50 *ccm* der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, auf Titansäure zu prüfenden Flüssigkeit in einem Neßlerzylinder und daneben eine Reihe anderer Neßlerzylinder mit bekannten Mengen der Normallösung, die man mit Wasser bis zur Marke füllt, versetzt je mit 2 *ccm* einer 3%igen fluorwasserstofffreien Wasserstoffperoxydlösung<sup>1)</sup> und vergleicht die Farbe der untersuchten Lösung mit der der Normallösungen. Diese Methode kann nur benützt werden, um kleine Mengen Titansäure, wie sie in Gesteinen, Tonen etc. vorkommt, zu bestimmen. Eine Vergleichung der Nuance von intensiv gefärbten Lösungen ist unsicher.

### Chrom = Cr; At.-Gew. = 52.1.

Bestimmungsformen: Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Baryumchromat  $\text{BaCrO}_4$ .

#### a) Chromverbindungen.

##### Bestimmung als Chromoxyd.

##### 1. Durch Fällung mit Ammoniak oder Ammonsulfid.

Ist das Chrom als Chromiverbindung in Lösung, so wird es genau so wie das Aluminium bei Gegenwart von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak,<sup>2)</sup> oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonitrrathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozent zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromats entstehen, auch wenn die ganze Operation in Platinfäßen vorgenommen wird. Das Alkali entstammt den Reagenzien. Daß das geglühte Chromoxyd stets chromathaltig ist, kann man daran erkennen, daß der wässrige Auszug desselben eine gelbe

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffperoxydlösung bereitet man kurz vor dem Gebrauche durch Auflösen von käuflichem Kaliumperkarbonat oder Natriumperoxyd in verd. Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniak ist die Fällung des Chromhydroxyds nicht vollständig; das Filtrat ist dann rosa gefärbt. Man muß in diesem Falle das Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches kochen, wobei das gelöste Chromhydroxyd sich abscheidet, das nun abfiltriert wird.

Farbe besitzt und mit Silbernitrat eine rote Fällung von Silberchromat gibt.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäuren befinden sich diese im Niederschlag. In diesem Falle schmilzt man den getrockneten Niederschlag mit Soda und Salpeter im Platintiegel, wobei man Natriumchromat und Natriumphosphat erhält. Zur Trennung derselben löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, macht ammoniakalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, wie unten „Phosphorsäure“ angegeben. Aus dem Filtrat des Magnesiumammoniumphosphats fällt man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Chrom, nach S. 86, als Baryumchromat.

## 2. Durch Fällung mit Kalium-Jodid-Jodatlösung nach A. Stock und C. Massaciu.<sup>1)</sup>

Die Bestimmung ist ganz ähnlich der des Aluminiums (vgl. S. 70.) Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche schwach saure<sup>2)</sup> Chromsalzlösung mit einem Überschusse des Kalium-Jodid-Jodatgemisches, entfärbt nach einigen Minuten mittels Natriumthiosulfatlösung und erhitzt, nach Zusatz noch einiger Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, eine halbe Stunde im Wasserbade. Der flockige Niederschlag von Chromhydroxyd setzt sich rasch ab und wird am besten durch einen Heißwassertrichter unter mäßigem Drucke filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, dann im Platintiegel naß verbrannt und gewogen.

### b) Chromate.

Ist das Chrom in Form von Alkalichromat in Lösung, frei von Chlor und größeren Mengen Schwefelsäure, so läßt es sich sehr genau bestimmen, indem man es mit Merkuronitratlösung als Merkurchromat fällt, dieses durch Glühen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  überführt und letzteres wägt.

Ausführung: Man versetzt die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung mit einer reinen Merkuronitratlösung, wobei braunes basisches Merkurchromat ( $4 \text{ Hg}_2\text{O}, 3 \text{ CrO}_3$ ) entsteht. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so wird der Niederschlag prächtig feuerrot, indem das basische in das neutrale Salz ( $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ ) übergeht. Das rote Salz setzt sich sehr rasch ab und man erkennt an der Farblosigkeit der überstehenden Lösung die beendete Fällung. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag filtriert und mit merkuronitrat haltigem Wasser vollständig gewaschen, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Platintiegel gebracht, das Filter

<sup>1)</sup> B. B. 1901, S. 467.

<sup>2)</sup> Ist die Lösung stark sauer, so neutralisiert man sie mittels reiner Kaliumhydroxydlösung, indem man diese der sauren Chromlösung bis zur kleinen bleibenden Fällung zutröpfelt.

in der Platinspirale eingäschert, die Asche zur Hauptmasse im Tiegel gefügt, unter gut ziehender Kapelle allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen.

Vor dem Benützen des Merkuronitrats überzeuge man sich von der Reinheit desselben durch Glühen von ca. 5 g des Salzes, wobei kein wägbarer Rückstand zurückbleiben soll.

Diese vorzügliche Methode zur Bestimmung des Chroms hat jedoch nur eine beschränkte Anwendung. Enthält nämlich die Chromatlösung bedeutende Mengen Chloride, so fallen mit dem Merkurchromat große Mengen Merkurchlorid, wodurch der Niederschlag sehr unhandlich und die Methode ungenau wird.

Handelt es sich also um die Bestimmung des Chroms in chloridhaltiger Lösung, so stehen uns zwei Wege zur Verfügung. Entweder reduziert man das Chromat durch Kochen mit schwefliger Säure oder Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol, und verfährt wie sub a, oder ebenso genau und weit bequemer scheidet man das Chromat als

#### Baryumchromat

ab und wägt dieses nach schwachem Glühen.

Ausführung: Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung wird bei Siedehitze tropfenweise <sup>1)</sup> mit einer Lösung von Baryumazetat gefällt und nach einigem Stehen durch einen Goochtiiegel filtriert (ohne starken Druck, weil sich sonst das Asbestfilter zu sehr verstopft und die Filtration außerordentlich langsam vor sich geht). Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol, trocknet im Dampftrockenschrank, befestigt den Tiegel mittels eines Asbestringes in einem großen Porzellantiegel (vgl. S. 24) und erhitzt den anfangs bedeckten Tiegel langsam über freier Flamme, später mit der vollen Flamme eines guten Bunsenbrenners. Nach ca. fünf Minuten entfernt man den Deckel und setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag gleichmäßig gelb erscheint, läßt erkalten und wägt.

Manchmal erscheint der Niederschlag an der Wandung des Tiegels grün, infolge geringer Reduktion (Staub, Spuren von zurückgebliebenem Alkohol) der Chromsäure zu Chromoxyd. Letzteres nimmt aber bei fortgesetztem Erhitzen im offenen Tiegel den Sauerstoff wieder auf, was man an dem Verschwinden der grünen Farbe sieht.

Betrug die Menge des analysierten Chromats  $a$  g und die Menge des gewogenen Baryumchromats  $p$  g, so berechnet sich der Chromgehalt wie folgt:

<sup>1)</sup> Setzt man das Baryumazetat zu rasch zu, so wird leicht Baryumazetat von dem Baryumchromat mitgerissen und die Resultate fallen zu hoch aus.

$$\begin{aligned} \text{BaCrO}_4 : \text{Cr} &= p : s \\ s &= \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p \\ \text{und a : } \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \cdot \text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Cr.} \end{aligned}$$

Übungsbeispiel. Kaliumbichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) nach S. 30 und 28 gereinigt und getrocknet.

Sehr genau läßt sich das Chromatchrom maßanalytisch bestimmen (siehe Maßanalyse).

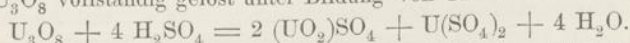
### Uran = U; At.-Gew. = 238·5.

Bestimmungsformen:  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{UO}_2$ .

#### 1. Bestimmung als $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Das Uran wird fast immer mittels Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und letzteres durch starkes Glühen an der Luft im Platintiegel in  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeführt und gewogen. Nach Zimmermann<sup>1)</sup> ist diese Überführung nur dann vollständig, wenn man im Sauerstoffstrome glüht; der Fehler ist aber so klein, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann.

Das  $\text{U}_3\text{O}_8$  sieht je nach dem Erhitzen schmutziggrün bis schwarz aus und ist schwer löslich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; in Salpetersäure geht es allmählich in Lösung. Durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 6 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Rohr auf 150—175° C (W. Hillebrand) wird das  $\text{U}_3\text{O}_8$  vollständig gelöst unter Bildung von Urano- und Uransulfat:



Sehr leicht löst sich das  $\text{U}_3\text{O}_8$  in verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumbichromat. Von diesen beiden Tatsachen machen wir Gebrauch bei der volumetrischen Bestimmung des Urans (siehe maßanalytische Bestimmung des Urans).

#### 2. Bestimmung als $\text{UO}_2$ .

Man verfährt zunächst, wie sub 1 angegeben. Das erhaltene  $\text{U}_3\text{O}_8$  wird dann über gutem Teclubrenner oder vor dem Gebläse im Wasserstrome bis zu konstantem Gewichte geglüht, wobei es quantitativ in  $\text{UO}_2$  übergeht. Dies ist die genaueste Bestimmung des Urans.

Das so erhaltene  $\text{UO}_2$  stellt ein braunes Pulver dar, das in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen löslich in

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Ph. 232 (1886), S. 287.

konzentrierter Schwefelsäure nach langem Erhitzen, besser durch Erhitzen im Rohr. Auch in Salpetersäure ist das  $\text{UO}_2$  löslich.

#### Trennung des Eisens, Aluminiums, Chroms, Titans und Urans von Kalzium, Strontium, Baryum und Magnesium.

Man versetzt die salmiakhaltige Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit von Ammonkarbonat freiem, frisch bereitetem Schwefelammonium, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser. Der Niederschlag enthält das Eisen und Uran als Sulfide, das Aluminium, Chrom und Titan als Hydroxyde. Kalzium, Strontium, Baryum und Magnesium finden sich im Filtrat. Bei größeren Mengen Magnesium befindet sich fast immer etwas davon im Niederschlag, so daß es dann nötig ist, den Niederschlag nach dem Filtrieren in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Schwefelammonium zu wiederholen.

#### Trennung des Eisens von Aluminium.

1. Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche Lösung mit reiner Kaliumhydroxydlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert. Der Niederschlag enthält das Eisen als Hydroxyd, während das Filtrat das Aluminium als Aluminat enthält.<sup>1)</sup> Zur Bestimmung des Eisens löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt dasselbe mittels Ammoniak,<sup>2)</sup> trocknet, glüht, nach S. 68, und wägt als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Aluminium scheidet man aus dem Filtrat aus, indem man letzteres mit Salpetersäure ansäuert und mit Ammoniak fällt.

2. Man versetzt die saure Lösung mit Weinsäure (auf einen Teil der Oxyde  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3]$  drei Teile Weinsäure), leitet Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, versetzt mit Ammoniak in möglichst geringem Überschusse und läßt das Schwefeleisen im geschlossenen Erlenmeyer sich absetzen, filtriert, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, löst in Salzsäure, oxydiert mit etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure und fällt das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd etc. Um aus dem Filtrat das Aluminium abzuscheiden, verdampft man es unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockene, glüht schwach, um die Weinsäure zu zerstören, löst in Salpetersäure, filtriert von der Kohle ab und fällt mit Ammoniak etc.

<sup>1)</sup> Bei großen Mengen von Niederschlag ist die Trennung bei einmaliger Fällung unvollständig. Man löst daher den Niederschlag nach dem Filtrieren und Waschen in Salzsäure auf und wiederholt die Behandlung mit Kaliumhydroxyd.

<sup>2)</sup> Das durch Kaliumhydroxyd gefällte Ferrihydroxyd hält hartnäckig Kali zurück und eignet sich daher nicht zur Wägung.



3. Man fällt beide Metalle mit Ammoniak, filtriert, wäscht, trocknet, glüht im Platintiegel und bestimmt das Gewicht der Summe beider Oxyde. Hierauf digeriert man das Gemisch mit konzentrierter Salzsäure, der man ein wenig Wasser zugesetzt hat (10 HCl : 1 H<sub>2</sub>O) im bedeckten Tiegel, bis alles Eisen gelöst ist. Ist im Oxydgemische das Eisenoxyd stark vorwiegend, wie dies bei Mineralwässern stets der Fall ist, so geht dasselbe nach 1—2 Stunden in Lösung, dagegen sehr langsam, oft ganz unvollständig, wenn Aluminiumoxyd in einigermaßen größerer Menge vorhanden ist, was bei den meisten Silikaten der Fall zu sein pflegt und übrigens leicht aus der Farbe des durch Ammoniak erzeugten Niederschlages zu erkennen ist.

Liegt letzterer Fall vor, so bringt man die geglühten Oxyde in Lösung durch Schmelzen mit der 12—15fachen Menge Kaliumpyrosulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Vgl. Bd. I, S. 79, 4. Aufl. In ca. 2—4 Stunden ist meistens Aufschließung erfolgt.<sup>1)</sup> Man bringt den Tiegel samt Deckel in ein Becherglas, fügt Wasser, das man mit etwas Schwefelsäure versetzt hat, hinzu, leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um diese fortwährend in Bewegung zu halten, und erwärmt gelinde. Die Lösung, welche immer geringe Mengen Platin gelöst enthält (vom Tiegel stammend), erhitzt man zum Sieden (nach Entfernung des Tiegels und Deckels) und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert in einen Kolben, durch welchen Kohlensäure streicht, kocht im CO<sub>2</sub>-Strome bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser im Kohlensäurestrom ab und titriert mit Permanganatlösung, nach S. 75. Das Aluminium bestimmt man aus der Differenz. Für die Bestimmung des Eisens in Silikaten ist die soeben geschilderte Methode die beste (Hillebrand). Die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff hat gegenüber der Reduktion mit Zink den enormen Vorteil, daß kein fremdes Metall in die Lösung gebracht wird und daß die in Silikatgesteinen fast nie fehlende Titansäure nicht reduziert wird, was durch Zink geschieht und wodurch man einen zu hohen Eisengehalt erhält.

Ging bei der oben geschilderten Digestion des Oxydgemisches mit Salzsäure alles Eisen in Lösung, so verdampft man zur Trockene, übergießt den Trockenrückstand mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich, erhitzt über freier Flamme, bis starke Schwefelsäuredämpfe entweichen, löst nach dem Erkalten in Wasser und reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat, indem man ein Stück eisenfreies Zink in

<sup>1)</sup> Besser soll sich die Aufschließung des Oxydgemisches durch Schmelzen mit KF, HF vornehmen lassen. Das Platin wird dabei nicht angegriffen und der Aufschluß erfolgt rascher. Vergl. E. Deussen, Z. f. angewandte Chem. 1905, S. 815.

den Tiegel wirft und letzteren mit einem Uhrglase bedeckt.<sup>1)</sup> Nach 20—30 Minuten ist die Reduktion vollendet; man filtriert von schwarzem Platin<sup>2)</sup> und überschüssigem Zink in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben ab, wäscht das Filter mit ausgekochtem kaltem Wasser und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat.

Letztere Methode ist speziell dann zu empfehlen, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Eisen handelt, wie sie in Mineralwässern vorkommen.

Etwas rascher, wenn auch nicht ganz so genau, wie eben geschildert, kommt man wie folgt zum Ziel:

Die Lösung, in welcher Eisen und Aluminium bestimmt werden sollen, bringt man auf ein bekanntes Volum (z. B. 250 *ccm*) und entnimmt derselben zwei Proben à 100 *ccm* mittels einer Pipette.

In der einen Probe bestimmt man die Summe beider Oxyde durch Füllen mit Ammoniak, während die andere zur Bestimmung des Eisens durch Titration dient. Ist die Lösung salzsäurehaltig, was meistens der Fall ist, so fällt man zunächst mit Ammoniak, filtriert, wäscht, löst in verdünnter Schwefelsäure, reduziert etc. und titriert, wie oben angegeben.<sup>3)</sup>

#### Trennung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure.

Obgleich wir die Bestimmung der Phosphorsäure noch nicht besprochen haben, so wollen wir deren Bestimmung bei Gegenwart von Eisen und Aluminium doch an dieser Stelle schildern, weil diese höchst wichtige Trennung bei fast allen eisen- und aluminiumhaltigen Mineralien sowie bei vielen Mineralwasseranalysen vorgenommen werden muß. Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

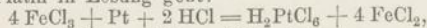
1. Die vorliegende Lösung enthält nur wenig (einige Zentigramme oder noch weniger) Eisen, Aluminium und Phosphorsäure.

2. Die Lösung enthält größere Mengen dieser Körper.

1. Im ersten Falle muß die Bestimmung aller drei Bestandteile mit einer Probe ausgeführt werden, weil sonst die zu be-

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von Titan reduziert man das Ferrisalz zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff, wie S. 89 geschildert.

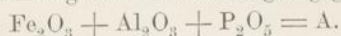
<sup>2)</sup> Durch lange Digestion von Ferrichlorid im Platintiegel wird letzterer merklich angegriffen, indem das Platin das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, wodurch Platin in Lösung geht:



welches aber durch das Zink wieder gefällt wird.

<sup>3)</sup> Es ist nötig, die Salzsäure völlig zu vertreiben, weil die Titration mittels Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung unrichtige Resultate liefert. Vgl. Maßanalyse sub Eisen.

stimmenden Mengen zu klein wären und daher fehlerhafte Resultate ergeben würden. Man fällt die Lösung zunächst mit Ammoniak, wodurch alles Eisen, Aluminium und die Phosphorsäure<sup>1)</sup> gefällt werden. Der Niederschlag wird im Platintiegel gegläht und gewogen:



Nun versetzt man ihn mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus vier Teilen wasserfreien Natriumkarbonats und einem Teile reiner Kieselsäure, schmilzt vor dem Gebläse, laugt die Schmelze mit Wasser, dem man etwas Ammonkarbonat hinzugefügt hat, aus und filtriert. Das Filtrat enthält nun alle Phosphorsäure und sehr wenig Kieselsäure, während der Rückstand alles Eisen- und Aluminiumoxyd sowie viel Kieselsäure enthält.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man das Filtrat mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockene, um die noch vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet mit einigen Tropfen Salzsäure, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiummischung als Magnesiumammoniumphosphat, führt dieses durch Glühen in Pyrophosphat über, wägt und berechnet aus dessen Gewicht  $p$  die Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= B):

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{P}_2\text{O}_5 &= p : B \\ B &= \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p. \end{aligned}$$

Zieht man B von A ab, so erhält man die Summe des Eisen- und Aluminiumoxyds, in welcher nun das Eisen volumetrisch und die Tonerde aus der Differenz bestimmt wird. Zur Bestimmung des Eisens wird der in Wasser unlösliche Rückstand mit Salzsäure in einem kleinen Porzellantiegel bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds digeriert, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so weit wie möglich im Wasserbade verdampft und dann über freier Flamme bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, digeriert längere Zeit im bedeckten Tiegel im Wasserbade, filtriert von der Kieselsäure ab, reduziert mit Schwefelwasserstoff, wie sub 3 S. 89 angegeben, und titriert das Eisen nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Permanganatlösung. Bezeichnet man die so gefundene Menge Eisenoxyd mit C, so ist die Menge des Aluminiumoxyds gleich:

$$\text{A} - (\text{B} + \text{C}) = \text{Al}_2\text{O}_3.$$

2. Im Falle die Lösung größere Mengen Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthält, teilt man sie in drei Portionen und

<sup>1)</sup> Die Phosphorsäure ist fast immer in so geringer Menge vorhanden, daß das vorhandene Aluminium und Eisen mehr als ausreichend ist, um dieselbe in Phosphat zu verwandeln.

bestimmt in der ersten durch Fällung mit Ammoniak die Summe A; in der zweiten Portion bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode (siehe Phosphorsäure) und in der dritten Probe das Eisen durch Titration.

#### Trennung des Eisens von Chrom.

1. Man oxydiert das Chrom in alkalischer Lösung durch Chlor oder Brom zu löslichem Alkalichromat und filtriert das unlösliche Ferrihydroxyd ab.

Ausführung: Die Lösung der Chloride, welche sich entweder in einem Porzellantiegel oder in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas befindet, durch dessen eingeschlifenen Stopfen ein Gas-Zu- und -Ableitungsrohr geht, versetzt man mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion und leitet, während man gleichzeitig im Wasserbade erwärmt, Chlorgas ein oder setzt starkes Bromwasser zu, bis die Lösung reingelb ist und das Eisenhydroxyd die charakteristische braune Farbe annimmt. Führt man die Oxydation durch Einleiten von Chlorgas aus, so ist bei 0.5 g Oxydgemisch die Reaktion in 15—20 Minuten fertig. Man verdünnt nun die Lösung mit Wasser, filtriert, säuert das Filtrat sorgfältig mit Essigsäure an, fällt das Chrom mittels Baryumazetat als Baryumchromat und behandelt dieses weiter nach S. 86. Das Eisenoxyd löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt es als Eisenoxyd.

Bemerkung: Will man das Chrom als Baryumchromat bestimmen, so darf die Lösung keine Schwefelsäure enthalten. Ist solche zugegen, so reduziert man die Chromsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zu Chromisalz, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Chromoxyd.

Liegt ein Niederschlag von Eisen- und Chromoxyd vor, so schmilzt man diesen mit Natriumkarbonat unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, laugt die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chrom, wie oben geschildert, als Baryumchromat. Den in Wasser unlöslichen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Eisenoxyd.

Will man das Chrom als Merкуроchromat abscheiden, so schmilzt man den Niederschlag mit Soda und Salpeter (nicht Kaliumchlorat), laugt die Schmelze mit Wasser aus, neutralisiert die Lösung fast mit verdünnter Salpetersäure und fällt mit Merkuronitratlösung nach S. 85.

2. Man hat vorgeschlagen, in einem Gemisch von Chrom- und Eisenoxyd letzteres dadurch zu bestimmen, daß man das Gemisch im Wasserstoffstrome stark erhitzt, wodurch das Eisenoxyd zu Metall reduziert werden soll, während das Chromoxyd unverändert bleibt. Aus der Gewichtsabnahme soll dann das Eisen berechnet werden.

Diese Methode ist nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen ganz unbrauchbar, weil das Eisen so von Chromoxyd umhüllt ist, daß es nicht annähernd, auch vor Gebläsefeuer nicht, zu Metall reduziert wird.

3. Eisen läßt sich von Chrom durch Fällung des ersteren aus ammoniartrathaltiger Lösung durch Schwefelammonium trennen, genau wie bei Aluminium, S. 88 sub 2, angegeben.

#### Trennung des Aluminiums von Chrom.

Ist das Chrom als Chromisalz zugegen, so oxydiert man die durch Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung durch Chlor oder Brom, säuert schwach mit Salpetersäure an, fällt das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd, filtriert und bestimmt als Aluminiumoxyd. Aus dem Filtrat scheidet man bei Abwesenheit von Schwefelsäure das Chrom als Baryumchromat (S. 86) ab. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure reduziert man mit Salzsäure und Alkohol, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Oxyd.

Ist dagegen das Chrom bereits als Chromat vorhanden, so fällt man ohne weiteres das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd.

#### Trennung des Eisens von Titan.

Oft handelt es sich um die Bestimmung von Titan und Eisen in der durch Ammoniak erzeugten Fällung eines Gemisches beider Oxyde, am häufigsten aber um die Bestimmung des Titans bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, welche Körper sich alle in der bei der Analyse von Gesteinen durch Ammoniak erzeugten Fällung vorfinden können.

Zur Trennung des Titans von Eisen, bei Abwesenheit von Tonerde, verfährt man nach einer der folgenden Methoden:

1. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag wird nach dem Glühen mit der 15—20fachen Menge vorher entwässerten Kaliumpyrosulfat über kleiner Flamme bis zur völligen Auflösung erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser, indem man letzteres durch Einleiten von Luft in beständiger Bewegung hält.

Die so erhaltene Lösung bringt man auf ein bestimmtes Volumen, teilt nach gehöriger Mischung in zwei Teile und bestimmt in dem einen Teile das Eisen, in dem anderen das Titan. Zur Bestimmung des Eisens sättigt man die saure Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid, Schwefel und etwas Titansäure in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser völlig aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden

und leitet so lange Kohlendioxyd durch, bis der Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben ist, läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat. Zur Bestimmung des Titans versetzt man die zweite gemessene Probe der Lösung mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe Fällung entsteht, löst diese durch möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure, sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, fügt 5 g mit Essigsäure neutralisiertes Natriumazetat hinzu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als  $\text{TiO}_2$ .

Bemerkung: Bei Anwesenheit von viel Eisen ist das so erhaltene Titanoxyd oft eisenhaltig. Man bringt das unreine Oxyd durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wiederum in Lösung und wiederholt die Trennung, worauf man sicher das Titandioxyd eisenfrei erhält.

2. Recht gut ist die Chancel-Stromayersche Methode. Nach derselben wird die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze, nach dem Neutralisieren mit Soda, mit einem Überschusse an Natriumthiosulfat versetzt, auf ca. 400—500 *ccm* verdünnt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich Metatitansäure und Schwefel ab, während Eisen in Lösung bleibt. Beim Filtrieren geht immer fein verteilter Schwefel durch das Filter und daher ist die unter 1. geschilderte Methode dieser vorzuziehen.

Bei Gegenwart von größeren Mengen Eisen ist die erhaltene Metatitansäure stets eisenhaltig, weshalb die Trennung wiederholt werden muß.

### Trennung des Aluminiums von Titan.

Man hat vorgeschlagen, die schwach saure Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze stark zu verdünnen und anhaltend zu sieden, wobei Metatitansäure zur Abscheidung gelangt, während Tonerde in Lösung bleiben soll.

Diese Methode ist unbrauchbar, denn wenn die Lösung zu wenig sauer ist, fällt stets Tonerde mit der Metatitansäure nieder; enthält aber die Lösung genügend Säure, um die Hydrolyse des Aluminiumsulfats zu verhindern, so bleiben erhebliche Mengen Titansäure in Lösung.

Die beste Trennung ist die von Gooch; sie besteht darin, daß durch Kochen einer alkaliazetathaltenden, stark essigsauren Lösung beider Metalle alles Titan als basisches Azetat abgeschieden wird, während Tonerde in Lösung bleibt. Ist aber die Menge der Tonerde groß, wie dies bei Gesteinen fast immer der Fall ist, so enthält der Niederschlag stets geringe Mengen Aluminium,

weshalb die Trennung wiederholt werden muß. Nie aber hat man eine unvollständige Fällung des Titans zu befürchten.

Da man in der Praxis fast niemals in die Lage kommen wird, das Titan vom Aluminium allein, sondern immer gleichzeitig auch vom Eisen zu trennen, so gebe ich hier die Goochsche Methode für diesen Fall an.

Man versetzt die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze mit der dreifachen Gewichtsmenge der Oxyde an Weinsäure, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und macht hierauf mit Ammoniak ganz schwach alkalisch. Alles Eisen fällt als Sulfid aus, während Aluminium und Titan in Lösung bleiben. Das Schwefeleisen wird abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und vom Schwefel und Platindsulfid, das fast immer zugegen ist, abfiltriert. Das Filtrat befreit man durch Kochen von Schwefelwasserstoff und fügt nach und nach zur Zerstörung der Weinsäure  $2\frac{1}{2}$  mal so viel Kaliumpermanganat als Weinsäure verwendet wurde hinzu. Nun setzt man der heißen Lösung so viel schweflige Säure zu, wie nötig ist, um das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat in Lösung zu bringen und hierauf Ammoniak in geringem Überschuß, säuert nun mit Eisessig an (für je 100 *ccm* Lösung fügt man 7—10 *ccm* Eisessig hinzu), kocht eine Minute und läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert durch ein Schleicher und Schüllsches Filter Nr. 589, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit heißer 7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Essigsäure, dann mit heißem Wasser, trocknet, glüht über einem Bunsenbrenner (15—20 Minuten) und wägt.

Den trockenen, noch aluminium- und manganhaltigen Niederschlag schmilzt man mit der dreifachen Menge Soda und laugt die grüne manganathaltige Schmelze mit kaltem Wasser aus, wobei Natriummetatitanat und etwas Tonerde ungelöst zurückbleiben. Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, verbrennt im Platintiegel und schmilzt mit sehr wenig Natriumkarbonat. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand im Tiegel in 1.9 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $H_2SO_4$  : 1 Vol. Wasser), verdünnt mit Wasser auf ca. 150—200 *ccm*, fügt 5 *g* Natriumacetat hinzu und dann  $\frac{1}{10}$  des Volumens Eisessig, kocht eine Minute, filtriert, wäscht mit 7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Essigsäure, dann mit Wasser, trocknet, glüht und wägt. Da der Niederschlag immer noch etwas Aluminiumoxyd enthält, so wird er wieder mit Soda geschmolzen und die Schmelze genau, wie soeben geschildert, behandelt und dieses Mal erhält man die Titansäure praktisch frei von Tonerde.

Dieser Prozeß erfordert nur kurze Zeit zur Ausführung, denn es handelt sich stets nur um sehr kleine Mengen, so daß die Niederschläge sich sehr rasch filtrieren und waschen lassen.

Bei sehr kleinen Mengen Titansäure ist es ratsam, dieselbe nach Weller kolorimetrisch zu bestimmen.

Ein Beispiel hiezu findet sich bei der Silikatanalyse angeführt (siehe diese).

### Trennung des Urans von Eisen und Aluminium.

Man versetzt die schwach saure, ammonsalzreiche Lösung mit einem Überschusse von Ammonkarbonat und hierauf mit Schwefelammonium, läßt bei mäßiger Wärme im verschlossenen Kolben stehen, filtriert und wäscht mit warmem, ammonsulfidhaltigem Wasser.

Der Niederschlag enthält das Eisen als Schwefeleisen, das Aluminium als Hydroxyd; im Filtrat befindet sich das Uran als  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$ . Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, dann das Ferrosalz durch Kaliumchlorat zu Ferrisalz oxydiert und das Eisen und Aluminium nach einer der auf S. 88 angegebenen Methoden bestimmt.

Das uranhaltige Filtrat verdampft man fast zur Trockene, säuert mit Salzsäure an, kocht und fällt das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat, filtriert und wäscht mit einer 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igen Ammonnitratlösung, der man ein wenig Ammoniak zugefügt hat, aus, trocknet, glüht und wägt als  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Zur Kontrolle erhitzt man wiederholt im Wasserstoffstrome im Roseschen Tiegel (siehe Bestimmung des Kupfers) bis zur Gewichtskonstanz und wägt als  $\text{UO}_2$ .

Auch auf maÑanalytischem Wege läßt sich das  $\text{U}_3\text{O}_8$  auf Reinheit prüfen (siehe unter MaÑanalyse: Bestimmung des Urans).

### B. Abteilung der Monoxyde.

Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Mangan = Mn; At.-Gew. = 55.0.

Bestimmungsformen:  $\text{MnSO}_4$ , MnS,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### 1. Bestimmung des Mangans als Manganosulfat.

Diese zuerst von Volhard<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Mangans ist neuerdings von Gooch und Austin<sup>2)</sup> geprüft und als streng richtig gefunden worden. Versuche, die in

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 328.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. (1898), 17, S. 264.



diesem Laboratorium von Schudel ausgeführt wurden, bestätigen Goochs Angaben vollkommen; die Methode ist die beste heute bekannte Bestimmungsform des Mangans.

**Ausführung:** Das durch Glühen des Karbonats, Manganomanganits oder des Sulfids erhaltene Oxyd löst man in möglichst wenig überschüssiger Schwefelsäure<sup>1)</sup> in einem Porzellantiegel, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und vertreibt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbade. Man benützt als Luftbad einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel (siehe S. 24, Fig. 11). Die Entfernung des Bodens und der Wandung des inneren von denen des äußeren Tiegels beträgt ca. 1 cm. Nachdem die Schwefelsäure verjagt ist, bedeckt man beide Tiegel und erhitzt über einem guten Bunsenbrenner zur Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Aus dem Gewichte des  $MnSO_4$  berechnet sich das Mangan wie folgt:

$$MnSO_4 : Mn = p : x$$
$$x = \frac{Mn}{MnSO_4} \cdot p.$$

#### a) Abscheidung des Mangans als Karbonat.

Diese Methode der Abscheidung des Mangans hat eine sehr beschränkte Anwendung, weil kein anderes durch Alkalikarbonate fällbares Metall zugegen sein darf. Sie eignet sich daher nur zur Bestimmung des Mangans in reinen Mangansalzlösungen, die etwa noch Alkali- und Ammonsalze enthalten.

Die Fällung führt man am besten nach H. Tamm<sup>2)</sup> mittels Ammonkarbonat aus. Zu diesem Zwecke versetzt man die neutrale Lösung, die übrigens ammonsalzhaltig sein darf, mit Ammonkarbonat in geringem Überschusse, erwärmt gelinde und läßt auf einem lauwarmen Wasserbade so lange stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist.

Nun wird der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht und entweder nach 1 in Sulfat oder nach 3 in  $Mn_3O_4$  übergeführt und gewogen.

**Bemerkung:** Geschieht die Fällung des Mangankarbonats durch Kalium- oder Natriumkarbonat, so enthält der Niederschlag stets Alkalikarbonat, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Nach dem Glühen des Niederschlages jedoch läßt

<sup>1)</sup> Das Manganomanganit ( $Mn_3O_4$ ) löst sich in Schwefelsäure nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln (am besten von  $SO_2$ ) oder von reinem Wasserstoffperoxyd.

<sup>2)</sup> Ch. News 26 (1872), S. 37 und Zeitschr. f. anal. Ch. XI (1872), S. 425.

sich dasselbe mit Wasser extrahieren. Aber auch ein anderer Punkt ist zu berücksichtigen. Die Fällung ist nicht ganz quantitativ; im Filtrat finden sich stets geringe Mengen Mangan. Um diese zu gewinnen, verdampft man die Lösung zur Trockene, wobei das gelöste Manganokarbonat vollständig hydrolytisch in Kohlensäure und Manganhydroxyd, dieses an der Luft in braune Mangano-manganite ( $Mn_2O_3$ , etc.) übergeht. Man behandelt den Eindampfrückstand mit Wasser und filtriert den geringen braunen Rückstand ab, glüht und fügt ihn zum Hauptniederschlag.

#### b) Abscheidung des Mangans als Sulfid.

Diese Methode wird angewendet, wenn es sich darum handelt, das Mangan von Kalzium, Strontium, Baryum und Magnesium zu trennen.

Wir wollen zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

α) Die Lösung enthält neben Mangan größere Mengen der alkalischen Erden oder des Magnesiums.

β) Die Lösung enthält nur geringe Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium, neben Mangan.

α) Bei Anwesenheit größerer Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium muß das Mangansulfid bei Gegenwart von viel Ammonsalz und in der Kälte abgeschieden werden.

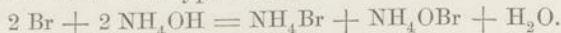
Man versetzt die in einem Erlenmeyer von Jenenser Glas befindliche Lösung mit ca. 5 g Chlorammonium oder Ammonnitrat, fügt hierauf, falls die Lösung sauer reagieren sollte, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann frisch bereitetes farbloses Schwefelammonium in geringem Überschusse zu, füllt den Kolben mit ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser fast ganz an, verkorkt und läßt 24 Stunden stehen oder besser noch länger. Nach dieser Zeit hat sich der fleischrote Niederschlag schön abgesetzt. Nun gießt man die überstehende klare Lösung, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein (Schleicher und Schülls) Filter Nr. 590 mit der Vorsicht, daß man das Filter immerwährend angefüllt hält. Der Niederschlag, wenn er bedeutend ist, wird dreimal mit einer 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Ammonnitratlösung, der man 1 ccm Ammonsulfid zugesetzt hat, dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht und mit verdünntem Ammonsulfidwasser gewaschen, bis 20 Tropfen des Filtrats, auf einem Porzellantieldeckel verdampft und schwach geglüht keinen Rückstand hinterlassen. Nun erst läßt man die Flüssigkeit aus dem Filter vollständig abtropfen, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag als möglich in einen dünnwandigen, möglichst kleinen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die

Asche zu der Hauptmasse hinzu, erhitzt über kleiner Flamme im offenen Tiegel, bis der Schwefel größtenteils abgebrannt ist, steigert dann die Flamme, erhitzt schließlich kräftig über der Flamme eines Teclubrenners bis zu konstantem Gewichte und wägt als  $Mn_3O_4$  (vgl. S. 100, sub 3). Die Überführung des Mangansulfids in  $Mn_3O_4$  geht ganz glatt von statten, wenn die Menge nicht gar zu groß ist. Bei Mengen über 0.2 g riskiert man zu hohe Resultate zu erhalten, indem der Glührückstand noch unzersetztes Mangansulfat enthält. In diesem Falle ist es empfehlenswert, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure zu lösen, die Lösung zur Trockene zu verdampfen, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, den Eindampfrückstand in wenig Wasser zu lösen und das Mangan mit Ammonkarbonat nach a zu fällen etc., oder man bestimmt es als Sulfid (s. S. 100).

β) Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen alkalischer Erden kann man wie folgt verfahren: Man erhitzt die möglichst neutrale Lösung zum Sieden, übersättigt mit Ammoniak und fügt hierauf Ammonsulfid hinzu, setzt das Kochen fort, bis das Mangansulfid schmutzgrün geworden ist, läßt den Niederschlag einige Minuten absitzen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, dem man ein wenig Ammonsulfid zusetzt. Im übrigen verfährt man mit dem Niederschlag, wie sub α angegeben.

### c) Abscheidung des Mangans als Mangandioxyd.

Versetzt man die schwachsaure oder neutrale Manganosalzlösung mit Bromwasser, bis zur stark braunen Färbung und hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das Mangan in Form von braunem Manganomanganit von wechselnder Zusammensetzung aus und der Überschuß des Broms wird durch das Ammoniak zerstört unter Bildung von Ammoniumbromid und Ammoniumhypobromit:



Das Ammoniumhypobromit aber oxydiert sofort Ammoniak unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff:



weshalb man das Glas während des Kochens bedeckt halten muß.

Hat sich der Niederschlag grobflockig zusammengeballt, so unterbricht man das Kochen, läßt absitzen, filtriert und wäscht, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, mit heißem Wasser aus, trocknet, führt durch Glühen in  $Mn_3O_4$  über und wägt.

Statt des Broms kann man Chlor, Wasserstoffperoxyd, Hypochlorite etc. als Oxydationsmittel verwenden; sie haben jedoch gegenüber dem Brom keinen Vorzug.

Die Methode der Abscheidung des Mangans als Manganomanganit besitzt Nachteile, die sie oft ganz unbrauchbar machen. Enthält nämlich die Lösung außer Mangan noch Kalzium, Zink etc., so fallen Manganite dieser Metalle aus, so daß die Trennung illusorisch wird. Man muß in diesem Falle den Niederschlag in Salzsäure lösen und die oben geschilderte Operation mehrmals wiederholen, ohne aber zu erreichen, daß der Niederschlag ganz frei von jenen Metallen wird. Sind die letzteren nur in sehr geringer Menge vorhanden, so liefert die Methode brauchbare Resultate. Die Fällung des Mangans als Sulfid aber ist stets sicher und sollte bei Anwesenheit fremder Metalle immer benützt werden.

### 2. Bestimmung des Mangans als Sulfid.

Hat man das Mangan, wie auf S. 98 geschildert, als Sulfid gefällt, so trocknet man dasselbe, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in einen Rosaschen Tiegel (von unglasiertem Porzellan), äschert das Filter ein und fügt die Asche zur Hauptmasse im Tiegel, versetzt mit etwas reinem aus  $\text{CS}_2$  unkristallisierten Schwefel, erhitzt wie bei Kupfersulfür (siehe Bestimmung des Kupfers als Sulfür) angegeben im Wasserstoffstrome über einem Bunsenbrenner bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das  $\text{MnS}$ .

### 3. Bestimmung des Mangans als $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Da alle Oxyde des Mangans, sowie alle seine Verbindungen, welche durch Glühen in Oxyd zerfallen (Manganosalze flüchtiger organischer und anorganischer Säuren, ausgenommen die Halogen- und Phosphorverbindungen) durch Glühen an der Luft in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  übergehen, so ist diese Bestimmungsmethode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Sie ist zwar nicht so genau wie die Bestimmung nach 1 und 2, weil die Zusammensetzung des Glühprodukts nicht ganz konstant ist; bald enthält es  $\text{MnO}_2$ , bald  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , und zwar ist es um so reicher an  $\text{MnO}_2$ , wenn das Erhitzen bei zu niedriger Temperatur erfolgt, dagegen enthält es  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , wenn es bei reichlichem Sauerstoffzutritt bei hoher Temperatur erhitzt wird. Recht brauchbar fallen die Resultate aus, wenn nach Gooch<sup>1)</sup> der Porzellantiegel (mit dem Karbonat, Manganomanganit oder Sulfid) ganz von der Oxydationsflamme eines Teclubrenners umgeben ist, wodurch mäßig hohe Hitze bei nicht übermäßigem Luftzutritt erhalten wird.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XVII. (1898), S. 268.

<sup>2)</sup> Um ein Bild von der Genauigkeit der drei geschilderten Methoden zu geben, führe ich folgende Belegzahlen an; H. Weitnauer fand, im Mittel von je 6 Versuchen, durch Fällung von 500 *ccm* einer reinen Mangan-

Nach dem Glühen läßt man im Exsikkator erkalten, wägt, und aus dem vorgefundenen Gewichte (p) berechnet man das Mangan nach der Gleichung:

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 : 3 \text{ Mn} = p : x.$$
$$x = \frac{3 \text{ Mn}}{\text{Mn}_3\text{O}_4} \cdot p.$$

#### 4. Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat.

Diese vorzügliche Methode zur Bestimmung des Mangans wurde zuerst von W. Gibbs<sup>1)</sup> empfohlen, später von Gooch und Austin<sup>2)</sup> näher untersucht; sie wird wie folgt ausgeführt:

Die schwachsaure Lösung, die in 200 *ccm* nicht mehr Mangan als 0.5 *g* Manganpyrophosphat entspricht und keine anderen Metalle als Alkalien enthalten darf, versetzt man mit 20 *g* Ammonchlorid, dann mit 5—10 *ccm* einer kaltgesättigten Lösung von Natriumphosphat und hierauf in der Kälte tropfenweise mit Ammoniak in geringem Überschusse. Jetzt erhitzt man die Lösung zum Sieden und erhält sie solange im Sieden (3—4 Minuten), bis der Niederschlag seideglänzend und kristallinisch ist. Nach dem Erkalten, filtriert man den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser (ca. 0.5%ig) aus, trocknet, glüht im elektrischen Ofen und wägt als  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . In Ermanglung eines Gooch-Neubauer-Platintiegels filtriert man durch einen gewöhnlichen Porzellan-Goochtiiegel mit Asbestfilter und glüht den Niederschlag, nach dem Trocknen desselben, durch Einstellen des Tiegels in einen größeren Platin- oder Porzellantiegel über dem Teclubrenner.

Die in diesem Laboratorium nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.<sup>3)</sup>

Maßanalytisch läßt sich das Mangan sehr genau bestimmen. (Siehe Kapitel Maßanalyse im II. Teil.)

Kolorimetrisch läßt sich das Mangan sehr genau und rasch bestimmen, wenn geringe Mengen desselben vorliegen. Die Methode findet hauptsächlich Anwendung zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten. Steigt der Mangangehalt über 1.5%, so sind die Resultate unzuverlässig. Die Methode gründet sich darauf, daß

sulfatlösung mit Ammonkarbonat und Umwandeln des Karbonats in Sulfat: 0.1025 *g* Mn, und durch Fällung als Sulfid: 0.1027 *g* Mn, und durch Verwandeln des Sulfids in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ : 0.1029 *g* Mn.

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sc. (Sill.) 46, S. 216. — Z. f. analyt. Ch. 7 (1868), S. 101.

<sup>2)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 18 (1898), S. 339.

<sup>3)</sup> So fand E. Oesch im Mittel von 11 Versuchen 99.69 Prozent der wirklich vorhandenen Manganimenge.

man das Mangan zu Permangansäure oxydiert, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt und deren Färbung mit der einer anderen Lösung von bekanntem Permanganatgehalt vergleicht. Zeigen die Lösungen dieselbe Nuance, so enthalten sie dieselbe Manganmenge.

**Ausführung:** Man stellt zunächst eine Normallösung von Kaliumpermanganat dar, durch Lösung von 0.072 g kristallisiertem Salz in 500 ccm Wasser, 1 ccm dieser Lösung enthält 0.05 mg Mn.

Nun löst man genau 0.2 g der zu untersuchenden Eisensorte in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben in 15—20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2), erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen und verdünnt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt und bringt mit einer Pipette 10 ccm der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, fügt 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme, fügt 0.5 g Bleiperoxyd hinzu, schüttelt und erhitzt 2 Minuten zum Sieden. Nach einigem Stehen filtriert man die noch warme violett gefärbte Lösung durch ein kleines Asbestfilter<sup>1)</sup> und fängt die Lösung in ein ca. 20 cm hohes, in Kubikzentimeter eingeteiltes, mit Glasstöpsel versehenes Reagenzglas auf. Das Filter wäscht man mit möglichst wenig Wasser nach, verschließt mit dem eingeschliffenen Stopfen und bewirkt durch Umschütteln gleichmäßige Mischung. In ein zweites Reagenzglas von derselben Größe bringt man 1—5 ccm der Normallösung, verdünnt diese sorgfältig mit Wasser, bis bei horizontaler Durchsicht beide Flüssigkeiten dieselbe Farbennuance zeigen, und notiert sich den Stand der Flüssigkeit in beiden Zylindern.

Angenommen, man habe von der Normallösung 1 ccm in das eine Glas gebracht und mit Wasser auf T ccm aufgefüllt, um dieselbe Farbennuance wie die t ccm der Probelösung zu erzielen, so haben wir, da die Höhen beider Flüssigkeitsäulen direkt proportional der Konzentration sind:

$$T : t = 0.05 \text{ mg} : x$$

$$x = \frac{t \cdot 0.05 \text{ mg}}{T}$$

Diese Manganmenge ist enthalten in 0.02 g Eisen, daher ist der Prozentgehalt desselben an Mangan:

$$0.02 : \frac{t \cdot 0.00005}{T} = 100 : x$$

$$x = \frac{t}{4T} = \% \text{ Mangan.}$$

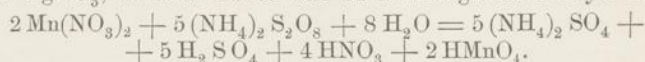
Genauer fallen die Resultate aus, wenn man statt der normalen Permanganatlösung Eisenproben von bekanntem Mangangehalt

<sup>1)</sup> Zum Filtrieren verwendet man ausgeglühten Asbest, den man mit Kaliumpermanganatlösung und hierauf mit Wasser wäscht.

vorrätig hält, jedesmal 0.2 g der Normalprobe mit derselben Menge der fraglichen Probe verarbeitet und die Färbung der von beiden erhaltenen Lösungen miteinander vergleicht, wie oben geschildert.

Noch besser läßt sich das Mangan kolorimetrisch nach M. Marshall<sup>1)</sup> und H. E. Walters<sup>2)</sup> bestimmen.

Während Mangan aus schwach salpeter- oder schwefelsauren Lösungen durch Alkalipersulphate als manganige Säure gefällt wird, wird es bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers, z. B. AgNO<sub>3</sub>, in sehr kurzer Zeit zu Permangansäure oxydiert:



Ausführung: 0.2 g Stahl löst man in 20 ccm Salpetersäure (s. G. = 1.2) in einem 100 ccm-Kolben in der Kälte. Hierauf setzt man 10 ccm Silbernitrat (1.38 g AgNO<sub>3</sub> in 1 l Wasser gelöst) zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in eine eingeteilte lange Reagensröhre mit eingeschliffenem Glasstöpsel, fügt 2.5 ccm Ammoniumpersulfat (200 g in 1 l Wasser gelöst) zu, mischt und stellt die Röhre in Wasser von 80—90°, bis die aufsteigenden Bläschen zahlreicher werden und oben einige Sekunden bestehen. Nun kühlt man die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser und vergleicht die Farbe mit der einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt<sup>3)</sup> wie oben angegeben.

### Nickel = Ni; At.-Gew. = 58.7.

Bestimmungsformen: Nickeloxyd (NiO), Nickel (Ni).

#### 1. Bestimmung als Nickeloxyd.

a) Man erhitzt die Nickellösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt mit überschüssiger, reiner Kalilauge, nach Zusatz von Bromwasser, wodurch sich das Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxyd [Ni(OH)<sub>3</sub>] grobflockig abscheidet, filtriert, wäscht durch Dekantation mit heißem Wasser, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters und wägt als NiO. Das so erhaltene graugrüne Oxyd ist fast immer durch geringe Spuren Kieselsäure (nicht durch Alkali)<sup>4)</sup> verunreinigt, die man bestimmen und von Nickelooxyd + Kieselsäure abziehen muß. Zu diesem Zwecke behandelt man das Oxyd im Porzellantiegel mit Salzsäure, verdampft völlig zur Trockene,

<sup>1)</sup> Chem. News 83, S. 76 (1904).

<sup>2)</sup> Chem. News 84, S. 239 (1904).

<sup>3)</sup> Oder besser mit einem Normalstahl, dessen Mangangehalt man auf einwandfreiem Wege ermittelt hat. (Vergl. Titrieranalyse.)

<sup>4)</sup> Oder höchstens durch Spuren. Auerbach fand in Niederschlägen von 0.1 bis 0.2 g Gewicht höchstens  $\frac{4}{10}$  mg Alkali.

befeuchtet den trockenen Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und dann mit heißem Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit heißem Wasser und verbrennt das Filter mit der Kieselsäure naß im Platintiegel.

Noch bequemer läßt sich das Nickel in dem durch Kieselsäure verunreinigten Oxyd bestimmen, indem man das gewogene Gemisch im Wasserstoffstrom vor dem Gebläse erhitzt, wobei metallisches Nickel entsteht, die Kieselsäure aber nicht reduziert wird. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt; die Gewichtsabnahme entspricht dem im Nickeloxyd enthaltenen Sauerstoff. Betrug die Gewichtsabnahme  $p$  g, so berechnet sich die entsprechende Nickelmenge wie folgt:

$$\begin{array}{l} \text{O} \quad \text{Ni} \\ 16 : 58.7 = p : x \\ x = \frac{58.7}{16} \cdot p \end{array}$$

b) Fällt man das Nickelsalz mit Kalilauge ohne Zusatz von Brom, so fällt apfelgrünes, schlecht filtrierbares Nickelhydroxyd, das nach langem Waschen trüb durchs Filter geht, was bei dem Nickelhydroxyd nicht der Fall ist. Ferner enthält das Nickelhydroxyd neben Kieselsäure auch stets Alkali, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Man glüht daher den Niederschlag, zieht alsdann das Alkali mit Wasser aus, glüht wieder, wägt und bestimmt die noch vorhandene Kieselsäure, wie sub *a* angegeben.

## 2. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse.

Aus saurer Lösung wird Nickel durch Ströme von 1 bis 2 Ampère nicht abgeschieden.

Aus neutraler Lösung findet unvollkommene Abscheidung statt, was sich aber durch einen geringen Säurezusatz, sogar durch Essigsäure, ganz vermeiden läßt.

Aus ammoniakalischer Lösung läßt sich das Nickel sehr leicht abscheiden, und ich ziehe diese Methode wegen ihrer Einfachheit, Exaktheit und bequemen Ausführung allen anderen vor.

### a) Methode von Gibbs.

Man löst das Nickelsulfat oder Chlorid, nicht das Nitrat, in einer ammoniakalischen Ammonsulfatlösung und elektrolysiert. Das Nickel scheidet sich auf der gewogenen Kathode aus, deren Zunahme an Gewicht nach vollendeter Operation die Nickelmenge gibt.

Erfordernisse und Ausführung: Zur Ausführung sämtlicher analytischen Operationen auf elektrolytischem Wege kann man sich der in Fig. 31 dargestellten Anordnung bedienen.



B stellt eine Akkumulatorenbatterie dar, die wohl heute in keinem Laboratorium fehlt. Man leitet den Strom zunächst durch den Widerstand W, von hier durch die Zersetzungszelle Z, dann

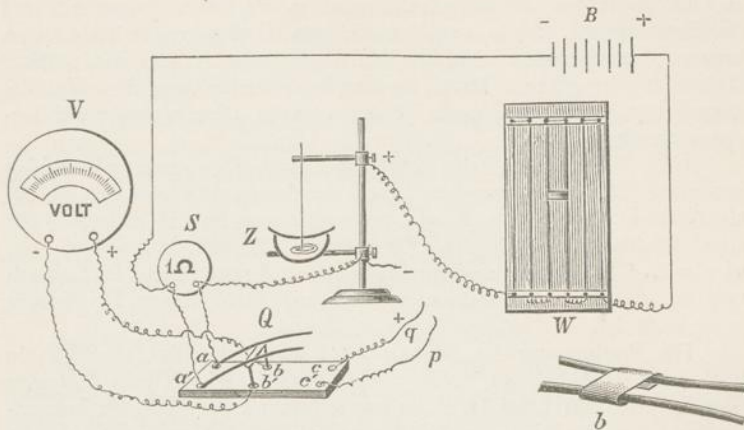


Fig. 31.

durch den bekannten Widerstand S (am bequemsten gebe man dieser Spule genau den Widerstand von 1 Ohm) und schließlich zur Batterie zurück. Damit man die Stromstärke zu jeder Zeit der Elektrolyse messen kann, zweigt man den Strom von den Klemmen des Widerstandes S nach den Quecksilbernapfchen a a' der Wippe Q ab und läßt denselben nach den Napfchen b b' und durch das empfindliche Voltmeter V gehen. Da nach dem Ohmschen Gesetz die

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektromotorische Kraft}}{\text{Widerstand}}$$

ist, wobei die Stromstärke in Ampères, die elektromotorische Kraft in Volt und der Widerstand in Ohm ausgedrückt wird, so ist

$$A = \frac{E}{S}$$

Bei unserer Versuchsordnung ist  $S = 1 \text{ Ohm}$ , daher ist:  
 $A = E$

oder unser Voltmeter zeigt die Stromstärke (Ampères) an.<sup>1)</sup> Wollen wir die Spannung an den Klemmen der Zersetzungszelle erfahren, so verbinden wir die Drähte q und p mit der Anode und Kathode der Zelle Z einerseits und mit den Quecksilbernapfchen c c' des Paraffinkuchens andererseits und wenden die Wippe, so daß deren

<sup>1)</sup> Um bei geringer Stromstärke den Ausschlag am Voltmeter ablesbar zu machen macht man S zweckmäßig = 10 Ω, wodurch der Ausschlag 10mal größer wird.

Drahtenden in  $cc'$  tauchen. Der nun erfolgende Ausschlag der Voltmeternadel gibt die Klemmenspannung an.

Den Widerstand  $W^1)$  stellt man her, indem man einen ca. 10 m langen Nickelindraht von ca.  $\frac{1}{2}$  mm Querschnitt auf ein Brett spannt und je zwei benachbarte Drahtgänge mittels eines breiten Messinghakens verbindet. In der Skizze ist nur ein solcher Haken  $b$  angegeben. Durch passende Verschiebung des Verbindungshakens kann man nach Belieben mehr oder weniger Widerstand einschalten.

Die Zersetzungszelle besteht nach Classens Vorschlag aus einer 200 ccm fassenden, innen mattierten Platinschale, welche als Kathode dient. Als Anode verwendet man für die meisten Fälle eine Drahtspirale (wie in Fig. 27 A, S. 78, abgebildet ist) oder auch Classens Scheibenelektrode, ein kreisförmiges Platinblech von ca. 3·5—4 cm Durchmesser, das an einen dicken Platindraht geschweißt ist.

Die Bestimmung des Nickels führt man wie folgt aus: Für je 0·25—0·3 g Nickel aus Sulfat oder Chlorid (nicht Nitrat) fügt man eine Lösung von 5 bis 10 g Ammonsulfat und 30—40 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 150 ccm und elektrolysiert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einem Strome von 0·5 bis 1·5 Ampères, bei 2·8—3·3 Volt Klemmenspannung. Nach 3 Stunden ist die Ausfällung beendet. Erwärmt man auf 50—60° C, so ist die Elektrolyse in ca. 1 Stunde beendet. Ich ziehe aber vor in der Kälte zu arbeiten. Das erhaltene Metall haftet fest an Platin, ist ganz blank und besitzt fast die Farbe des Platins. Nachdem der Strom ca. 3 Stunden durch die Zelle geflossen ist, überzeugt man sich von der völligen Ausfällung, indem man einige Tropfen der Lösung mittels eines Kapillarfädchens herausnimmt und mit Schwefelammonium versetzt. Das Ausbleiben einer schwarzen Fällung zeigt die Abwesenheit von Nickel an.

Hierauf wird der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit abgegossen und die Schale zuerst mit Wasser, dann mit absolutem (über Kalk destilliertem) Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, im Trockenschranke bei 98° C 1 Minute lang getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Resultate sind tadellos.

#### b) Methode von Classen.

Als Elektrolyten wendet Classen das Nickelammoniumoxalat an.

Für je 0·25—0·3 g Metall als Sulfat wendet man 5—6 g Ammonoxalat an in 150 ccm Lösung und elektrolysiert mit einem

<sup>1)</sup> Ganz vorzüglich haben sich kleine Drahtwiderstände, wie sie Gebr. Ruhstrat in Göttingen zum Preise von 15 Mark liefern, bewährt.

Strome von 1 Ampère bei 50—60° und einer Klemmenspannung von 2·8—3·3 Volt. Nach 4 Stunden ist die Ausscheidung beendet, bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 6 Stunden. Bei Anwendung von schwächeren Strömen gelingt die Abscheidung ebenfalls, nur ist es ratsam, den Strom gegen Ende auf 1—1·5 Ampère zu verstärken, um die letzten Reste des Metalls niederzuschlagen, die mit schwachen Strömen kaum ganz zu fällen sind.

Das erhaltene Nickel ist blank, stahlgrau, mit einem Stiche ins Rötliche. Das Waschen und Trocknen des Metalls geschieht nach *a*. Die Resultate sind vortrefflich.

### Kobalt = Co; At.-Gew. = 59·0.

Bestimmungsformen: Co, CoSO<sub>4</sub>.

#### 1. Bestimmung als Metall.

Man erhitzt die Kobaltlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt das Kobalt als schwarzes Kobaltihydroxyd durch Zusatz von Kalilauge und Bromwasser, filtriert,<sup>1)</sup> trocknet, glüht, extrahiert nach dem Erkalten mit Wasser, um stets zurückgehaltenes Alkali zu entfernen, glüht schließlich im Wasserstoffstrome und wägt das Metall. Nach dem Wägen löst man das Metall in Salzsäure, verdampft zur Trockene, befeuchtet die trockene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser hinzu und filtriert die zurückbleibende Kieselsäure ab, wägt dieselbe nach dem Glühen und zieht deren Gewicht von dem durch Glühen im Wasserstoffstrome erhaltenen Reduktionsprodukt ab. Auch durch Kalilauge allein läßt sich das Kobalt fällen, aber der erhaltene Niederschlag ist nicht so leicht zu filtrieren und auszuwaschen wie das Kobaltihydroxyd. Mit Natriumkarbonat gelingt die Fällung nicht gut.

Durch Glühen der erhaltenen Oxyde des Kobalts an der Luft erhält man ein Gemisch von CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von wechselnder Zusammensetzung, weshalb man dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Kobalts nicht verwerten kann.

#### 2. Elektrolytische Bestimmung des Kobalts.

Das Kobalt läßt sich aus der Lösung des Kobaltammoniumoxalats nach *Classen*, genau wie bei Nickel angegeben, abscheiden, dagegen nicht aus ammoniakalischen Lösungen.

<sup>1)</sup> Das Kobaltihydroxyd hat die Neigung, beim Auswaschen trüb durchs Filter zu gehen (Nickelhydroxyd nicht). Wendet man Schleicher- und Schüllsche Filter Nr. 589, Blauband an, so geht nichts vom Niederschlage durchs Filter.

### 3. Die Bestimmung als Sulfat

wird genau so angeführt wie bei Mangan (S. 96) angegeben.

**Zink = Zn; At.-Gew. 65.4.**

Bestimmungsformen: ZnO; ZnS; Zn.

#### 1. Bestimmung als Zinkoxyd.

\* Karbonat, Nitrat, Azetat und Oxalat des Zinks lassen sich leicht durch Glühen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd verwandeln; das Sulfat, wenn es in einigermaßen großer Menge vorhanden ist, dagegen nur schwer. Kleine Mengen gehen vor der Gebläseflamme in Oxyd über. Es ist aber stets anzuraten, das Zink, falls es als Sulfat vorliegt, als Sulfid abzuscheiden und nach 2. als solches zu bestimmen; oder man löst das Sulfid auf dem Filter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fängt die Lösung in einer gewogenen Platinschale auf, verdampft sie im Wasserbade zur Trockene und verwandelt das Chlorid, wie unten angegeben, nach Volhard in Oxyd, welches gewogen wird.

Das Chlorid läßt sich nach Volhard durch gelindes Glühen mit reinem Merkurioxyd leicht quantitativ in Oxyd verwandeln. Man verfährt wie folgt: Die in einer gewogenen Platinschale befindliche neutrale Lösung des Chlorids versetzt man mit einem großen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmtem, reinem, gelbem Merkurioxyd<sup>1)</sup> und verdampft im Wasserbade zur Trockene, wobei Merkurichlorid und Zinkoxyd entstehen,



welche beide weiß gefärbt sind. Es soll ein großer Überschuß an Merkurioxyd verwendet werden, so daß die eingedampfte Masse stark gelb bleibt.

Die trockene Masse wird hierauf unter gut ziehender Kapelle (wegen der Giftigkeit der Quecksilberdämpfe) gelinde erhitzt, später kräftig geglüht und gewogen. Resultate ausgezeichnet.

Enthält die Lösung außer Zink noch Alkalien, so scheidet man das Zink als Karbonat ab und führt es durch Glühen in Oxyd über. Zur Abscheidung des Zinkkarbonats versetzt man die in einer

<sup>1)</sup> Das Merkurioxyd bereitet man sich durch Füllen von Merkurichlorid mit reiner Kalilauge. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht durch Dekantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und bewahrt das Oxyd, in Wasser aufgeschlämmt, in einer Flasche mit weitem Halse auf. Eine größere Menge davon, ca. 5–10 g, dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Porzellanschale befindliche schwach saure, ammonsalzfreie Zinklösung, in der Kälte, tropfenweise mit Natriumkarbonatlösung bis zur beginnenden Trübung und erhitzt zum Sieden, wobei der größte Teil des Zinks als körniges Zinkkarbonat ausfällt. Nun fügt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf Sodalösung, bis die Lösung deutlich rosa wird. Auf diese Weise erhält man das Karbonat frei von Alkali, was nicht der Fall ist, wenn die heiße Lösung sofort mit einem Überschusse von Natriumkarbonat gefällt wird.<sup>1)</sup> Der erhaltene Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis 20 Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen, getrocknet, der größte Teil des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale (S. 19) verascht, die Asche der Hauptmasse zugefügt, zunächst gelinde, dann kräftig über einem Teclubrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.<sup>2)</sup>

## 2. Bestimmung als Sulfid.

Diese Bestimmung verwendet man, wenn es sich darum handelt, das Zink aus ammonsalzhaltigen Lösungen abzuscheiden oder von alkalischen Erden, Alkalien oder Metallen dieser Gruppe zu trennen. Hierbei kann man das Sulfid in ammoniakalischer oder in essigsaurer, ameisen-, zitronen- oder rhodanwasserstoffsaurer Lösung erzeugen.

### Fällung des Zinksulfides in ammoniakalischer Lösung. ¶

Die schwachsaure Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit Natriumkarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, fügt für je 100 *ccm* Flüssigkeit 5 *g* Ammonazetat oder besser Ammonrhodanat und hierauf frisch bereitetes, farbloses Ammonsulfid in geringem Überschusse hinzu, füllt den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt 12—24 Stunden stehen. Ohne den Niederschlag aufzurühren, gießt man die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter Nr. 590. Den Niederschlag übergießt man mit einer Lösung,

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz kann es vorkommen, daß keine Fällung entsteht. In diesem Falle setzt man Soda hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniaks.

<sup>2)</sup> Enthält die Lösung Sulfate, so enthält das durch Natriumkarbonat erzeugte Zinkkarbonat stets basisches Zinksulfat, wodurch leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Bei Anwesenheit von Sulfaten ist es ratsam, das Zink als Sulfid abzuscheiden und als solches nach 2. zu bestimmen.

die in 100 *ccm* 5 *g* Ammonazetat oder Ammonrhodanat und 2 *ccm* Schwefelammonium enthält, schüttelt, läßt absitzen und gießt die trübe überstehende Lösung durch das Filter, fängt aber das Filtrat in einem frischen Becherglase auf, und sollte es trüb sein, so gießt man es nochmals durch das Filter. Das Dekantieren wiederholt man dreimal, bringt alsdann den Niederschlag aufs Filter und wäscht zuerst völlig mit der Waschflüssigkeit aus, indem man während der ganzen Operation das Filter voll hält, und zuletzt mit schwefelammonhaltigem Wasser. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon in einen gewogenen Roschesen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert und die Asche der Hauptmasse zugefügt. Nun mischt man den Niederschlag mittels eines Platindrahtes, mit  $\frac{1}{3}$  seiner Menge reinen Schwefels, bedeckt mit einer dünnen Schicht Schwefel, erhitzt, wie bei Mangan angegeben (S. 100), im Wasserstoffstrome, wägt nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome das Sulfid und berechnet aus dessen Gewicht das Zink:

$$\begin{aligned} \text{ZnS} : \text{Zn} &= p : s \\ s &= \frac{\text{Zn} \cdot p}{\text{ZnS}} \end{aligned}$$

und in Prozenten, wenn *a* die angewandte Substanz ist:

$$\begin{aligned} a : \frac{\text{Zn}}{\text{ZnS}} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \text{ Zn}}{\text{ZnS}} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Zink.} \end{aligned}$$

### 3. Elektrolytische Bestimmung des Zinks.

Das Zink läßt sich sowohl aus der Lösung der komplexen Zinkkalicyanide bei Gegenwart von Kalilauge, als auch aus der Lösung des Ammoniumdoppeltoxalats elektrolytisch abscheiden. Für Näheres hierüber vgl. „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“ von B. Neumann, Halle a. S. 1897.

### Trennung des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks von den alkalischen Erden.

Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit der Sulfide der Metalle dieser Gruppe und der Löslichkeit der Sulfide der alkalischen Erden.

Ausführung: Die neutrale Lösung der Chloride, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, versetzt man mit Chlorammonium, wenn nicht schon solches vorhanden ist, und hierauf auch

tropfenweise mit frischbereitetem, farblosem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht und die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelammonium riecht. Hierauf füllt man den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt 12 Stunden stehen. Man filtriert und wäscht den Niederschlag genau, wie bei Zinksulfid angegeben (S. 109).

War die Menge der alkalischen Erden klein und das Ammonsulfid frei von Ammonkarbonat, so ist die Trennung nach einmaliger Fällung meist vollkommen; bei Anwesenheit von viel Kalzium, Strontium, Baryum oder Magnesium enthält der Sulfidniederschlag stets etwas von diesen Körpern. In diesem Falle muß die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zwecke trocknet man den gewaschenen Niederschlag, bringt so viel als möglich davon in eine Porzellanschale, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale, bedeckt letztere mit einem Uhrglase und behandelt zuerst mit verdünnter Salzsäure, erhitzt, nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, zum Sieden, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt nun ganz wenig konzentrierte Salpetersäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockene, fügt etwas konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockene, um etwa gebildete Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockene Masse befeuchtet man mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und filtriert den ausgeschiedenen Schwefel ab, der, falls Baryum zugegen ist, immer geringe Mengen Baryumsulfat enthält, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt das zurückbleibende Baryumsulfat. Das Filtrat wird dann, wie oben geschildert, noch einmal mit Schwefelammonium gefällt etc.

Bei Anwesenheit von Nickel achte man darauf, daß kein großer Überschuß von Ammonsulfid zur Fällung benützt wird, weil sonst leicht Nickel in Lösung geht (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 129). In allen Fällen prüfe man das Filtrat auf Nickel, indem man es mit Essigsäure eben ansäuert, zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff einleitet. Entsteht hierbei eine geringe schwarze Fällung, so wird sie abfiltriert, der Niederschlag mit dem Hauptniederschlag vereinigt und mit diesem weiter verarbeitet (vgl. S. 112 ff.). Das Filtrat, welches die alkalischen Erden enthält, wird durch Eindampfen zur Trockene und schwaches Glühen von Ammonsalzen befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach S. 65 ff. weiter verarbeitet.

Bemerkung: Das zu dieser Trennung dienende Ammonsulfid muß frei von Ammonkarbonat sein. Da aber jedes Ammoniak des Handels solches enthält, so darf man es zur Darstellung des Ammonsulfids nicht ohne weiteres verwenden; es muß vorher, wie folgt,

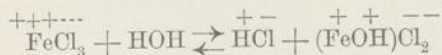
von Kohlensäure befreit werden. Man versetzt ca. 500 *ccm* konzentriertes Ammoniak mit ca. 10 *g* frisch gelöschtem Kalk in einem 1 *l* fassenden und mit Kühler versehenen Kolben, verschließt den Kühler mittels eines Natronkalkrohres und läßt unter häufigem Umrühren einen Tag stehen. Hierauf kocht man 300—400 *ccm* Wasser in einem Kolben, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, welche zuerst konzentrierte Kalilauge, dann einen Natronkalkturm passiert hat, und läßt im Luftstrome erkalten. Nun stellt man den Kolben mit Ammoniak auf ein Wasserbad, so daß der Kühler schräg nach aufwärts geht, und verbindet diesen mit dem Einleitungsrohre des mit dem ausgekochten Wasser gefüllten Kolbens. Jetzt erhitzt man das Wasserbad, wobei das Ammoniak aus dem erhitzten Kolben entweicht und vom Wasser in der Vorlage vollständig absorbiert wird. Mit diesem Ammoniak nun stellt man das nötige Schwefelammonium dar, indem man einen Teil desselben mit Schwefelwasserstoff sättigt.

### Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

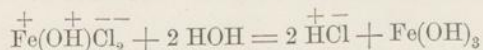
Man bezeichnet diese Trennung oft als die der Monoxyde von den Sesquioxyden; die Bezeichnung paßt aber nicht für Titan und Uranylderivate.

#### 1. Die Baryumkarbonat-Methode.

Diese Methode beruht darauf, daß Ferri-, Aluminium- und Chromisalze (ebenso Titan- und Uranylsalze) durch Baryumkarbonat in der Kälte gefällt werden, während Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, ebenso Ferrosalze nicht gefällt werden. Die dreiwertigen Metallsalze werden durch Wasser stark hydrolytisch dissoziiert:

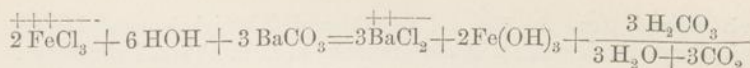


Es bildet sich freie Säure und basisches Salz, dessen Zusammensetzung abhängig ist von der Menge des Wassers und von der Temperatur. Entfernen wir die freie Säure durch Zusatz von Baryumkarbonat, so wird das Gleichgewicht gestört und die Hydrolyse schreitet vorwärts, bis schließlich unlösliches Hydroxyd entsteht:



Das Baryumkarbonat neutralisiert bloß die durch die Hydrolyse freigewordene Säure und die Gesamtreaktion findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:





Die zweiwertigen Metallsalze werden in der Kälte nicht hydrolytisch gespalten und daher durch Baryumkarbonat nicht gefällt. In der Hitze dagegen werden sie merklich hydrolytisch gespalten und dann auch durch Baryumkarbonat gefällt.

Ausführung: Die in einem Erlenmayerkolben befindliche schwachsaure Lösung der Chloride oder Nitrats, nicht aber der Sulfate, versetzt man tropfenweise mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure zum Verschwinden gebracht wird. Hierauf setzt man in Wasser aufgeschlämmtes, reines Baryumkarbonat<sup>1)</sup> hinzu, bis nach längerem Umschütteln ein kleiner Überschuß davon am Boden des Kolbens sichtbar wird. Nun verschließt man den Kolben und läßt mehrere Stunden unter häufigem Schwenken stehen. Dann wird die klare Flüssigkeit dekantiert, der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt und nochmals dekantiert. Die Dekantation wiederholt man dreimal, bringt den Niederschlag schließlich aufs Filter und wäscht völlig mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alles Eisen, Aluminium, Chrom, Titan und Uran, nebst dem Überschusse des Baryumkarbonats. Das Filtrat enthält die zweiwertigen Metalle nebst Baryumchlorid.

Den Niederschlag löst man nun in verdünnter Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure völlig zu vertreiben, und trennt Eisen, Aluminium und Chrom (Titan und Uran) vom Baryum<sup>2)</sup> durch doppelte Fällung mit Schwefelammonium, nach S. 110, worauf die Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms (Titans und Urans) nach S. 88 und 92 vorgenommen wird.

Das Filtrat, welches die Monoxyde nebst Baryumchlorid enthält, befreit man von Baryum durch sorgfältige Fällung der mit Salzsäure angesäuerten kochenden Lösung mittels Schwefelsäure,<sup>3)</sup> filtriert und trennt die Monoxyde nach Seite 115.

Bemerkung: Die obige Trennung der Sesquioxyde von den Monoxyden ist nicht vollkommen sicher bei Gegenwart von Nickel und Kobalt. In diesem Falle, besonders bei Anwesenheit von viel Eisen, enthält der durch Baryumkarbonat erzeugte Niederschlag stets kleine Mengen Nickel und Kobalt. Versetzt man aber die Lösung

<sup>1)</sup> Das Baryumkarbonat muß frei von Alkalikarbonat sein.

<sup>2)</sup> Meistens findet man die Angabe, daß man das Baryum zuerst mit Schwefelsäure ausfällen und erst dann die Trennung des Eisens, Aluminiums etc. vornehmen soll. Da aber mit dem Baryumsulfat stets kleine Mengen der schweren Metalle mitgefällt werden, so halte ich das oben angegebene Verfahren für richtiger.

<sup>3)</sup> Oder besser, wie oben angegeben, durch doppelte Fällung mit Ammonsulfid.

mit Salmiak (ca. 3—5 g auf je 100 ccm Flüssigkeit) und hierauf mit Baryumkarbonat, so ist die Trennung auch in diesem Falle sicher.

### **Trennung des Eisens, Aluminiums, Titans (nicht aber des Chroms und Urans) von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.**

#### **2. Nach der Azetatmethode.<sup>1)</sup>**

Man versetzt die schwach saure Lösung der Chloride in einem geräumigen Becherglase in der Kälte mit Natriumkarbonatlösung, bis eine bleibende Opaleszenz entsteht, fügt hierauf einige Tropfen verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden der Trübung hinzu und dann ca. 5 g Natrium-<sup>2)</sup> oder Ammoniumazetat, verdünnt für je 0.3—0.5 g Fe mit siedend heißem Wasser auf ca. 600—700 ccm, kocht 1 Minute und entfernt die Flamme (durch langes Kochen wird der Niederschlag schleimig und läßt sich nicht filtrieren), läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert sofort heiß und wäscht dreimal durch Dekantation mit heißem Wasser, dem man etwas Ammon- oder Natriumazetat zugefügt hat. Nun löst man den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammon- oder Natriumazetat, wie soeben geschildert.<sup>3)</sup> Den filtrierten und gewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure und trennt Eisen von Aluminium nach S. 88. Die vereinigten Filtrate, welche die Monoxyde enthalten, versetzt man mit etwa 10—20 ccm konzentrierter Salzsäure,<sup>4)</sup> verdampft fast zur Trockene, löst in wenig Wasser, fällt Mangan, Nickel, Kobalt und Zink mittels Schwefelammonium, nach S. 110, und bewirkt die Trennung nach S. 111.

Bemerkung: Diese Methode erfordert Übung. Sie eignet sich ganz speziell zur Scheidung des Eisens und Titans von den Monoxyden; die Abscheidung der Tonerde ist meistens nicht vollkommen. Man wird daher bei Anwesenheit von viel Tonerde die Baryumkarbonatmethode mit Vorteil anwenden.

### **Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.**

#### **3. Nach der Natriumsuccinatmethode.**

Diese Methode, welche namentlich dann Verwendung findet, wenn viel Ferrisalz neben wenig Mangan, Nickel etc. vorhanden

<sup>1)</sup> Vergl. nach W. Funk, Z. f. angew. Ch. 18 (1905), S. 1687 und O. Brunck, Ch.-Ztg. 1904, S. 511.

<sup>2)</sup> Natriumazetat ist oft natriumkarbonathaltig und reagiert infolgedessen alkalisch. Man überzeuge sich stets vor dem Gebrauche desselben hiervon. Ist es alkalisch, so säuert man es ganz schwach mit Essigsäure an.

<sup>3)</sup> Nach A. Mittasch (Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), S. 492) läßt sich das Mangan vom Eisen durch eine einmalige Fällung trennen, wenn man für genügend freie Essigsäure sorgt.

<sup>4)</sup> Um eine Ausscheidung von schwerlöslichem Braunstein zu verhüten.

ist, beruht darauf, daß das Ferriseisen aus neutraler Lösung durch neutrale Alkalisuccinatlösung quantitativ als hellbraunes Ferrisuccinat gefällt wird, während Mangan, Nickel etc. in Lösung bleiben.

**Ausführung:** Man versetzt die Lösung, welche das Eisen in der Ferriform enthält, falls freie Säure zugegen ist, mit Ammoniak bis zur rotbraunen Färbung. Hierauf fügt man neutrales Natrium- oder Ammoniumazetat bis zur tief braunroten Färbung hinzu und dann Alkalisuccinatlösung (bernsteinsaures Natrium), erwärmt gelinde, läßt erkalten, filtriert und wäscht zunächst viermal mit kaltem Wasser, dann mit warmem, ammoniakhaltigem Wasser, bis 20 Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Durch das Auswaschen mit Ammoniak geht das Ferrisuccinat in Ferrihydroxyd über, welches nach dem Trocknen und Glühen im Porzellantiegel gewogen wird. War gleichzeitig Aluminium zugegen, so bestimmt man es im geglühten Rückstand nach S. 88 ff. Die im Filtrat befindlichen zweiwertigen Metalle scheidet man am besten mit Ammonsulfid ab und trennt sie wie folgt.

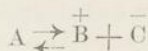
### Trennung der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe voneinander.

#### Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt und Mangan.

Alle hierher gehörenden Trennungsmethoden fußen auf der geringen Löslichkeit des Zinksulfids und der leichten Löslichkeit der übrigen Sulfide im Entstehungszustand.<sup>1)</sup> Zum besseren Verständnisse dieser Methoden wollen wir einige Bemerkungen über den Vorgang der Lösung von Elektrolyten vorausschicken.

#### Löslichkeitsprodukt.

Da kein Körper in Wasser ganz unlöslich ist, so ist jede Lösung, in welcher ein Niederschlag erzeugt wird, mit diesem Körper gesättigt, und zwar ist (nach Ostwald) der gelöste Teil praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert. Der Körper A, bestehend aus den einwertigen Elementen B und C, zerfällt in wässriger Lösung nach dem Schema:



Bezeichnet man die Konzentration der Ionen B und C mit [B] und [C] und die des nicht dissoziierten Teiles mit [A], so gilt nach

<sup>1)</sup> Fertiggebildetes Nickel- und Kobaltsulfid sind in verdünnten Säuren unlöslich. Man nimmt an, daß Nickel- und Kobaltsulfid in zwei allotropischen Modifikationen existieren, wovon die eine löslich, die andere unlöslich ist. Die lösliche Form ist nicht isoliert worden.

dem Massenwirkungsgesetze für eine bestimmte Temperatur die Beziehung:

$$\frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \text{konstant.}$$

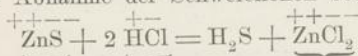
Jede Vergrößerung von [B] oder [C] bedingt eine Vergrößerung von [A] und, da die Lösung mit A bereits gesättigt ist, eine neue Ausscheidung dieses Körpers.

Man nennt dasjenige Produkt ([B] · [C]), welches, wenn überschritten, eine Übersättigung der Lösung durch A und daher eine Ausscheidung desselben verursacht, das Löslichkeitsprodukt. Wenn also das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, so ist die Flüssigkeit in bezug auf den festen Körper A übersättigt; und ist das Löslichkeitsprodukt nicht erreicht, so wirkt die Flüssigkeit lösend auf den festen Körper.

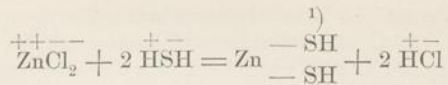
#### Vorgang bei dem Lösen von Sulfiden in Säuren.

Nach Obigem ist die Lösung eines Sulfids in einer Säure, z. B. des Zinksulfids, wie folgt aufzufassen:

Übergießen wir das Sulfid mit Wasser, so geht ein Teil desselben in Lösung, bis das Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Der gelöste, meist sehr kleine Teil ist größtenteils in Ionen gespalten. Fügt man nun der Lösung eine Säure zu, so werden deren positive Wasserstoffionen mit den negativen Schwefelionen zu unelektrischem Schwefelwasserstoff zusammentreten, der als sehr schwache Säure, nur zu sehr geringem Teile dissoziiert ist, und dadurch eine Abnahme der Schwefelionen bedingt,



wodurch das Löslichkeitsprodukt des Schwefelzinks nicht erreicht wird: die Flüssigkeit wirkt lösend auf das feste Zinksulfid ein, es geht daher noch mehr Zinksulfid in Lösung und obiger Ausgleich zwischen Wasserstoff- und Schwefelionen wiederholt sich, bis schließlich alles Zinksulfid gelöst ist. Die Löslichkeit eines Sulfids in einer Säure ist daher um so größer, je größer dessen Löslichkeitsprodukt und je größer die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Wollen wir also Zink aus der neutralen Lösung einer seiner anorganischen Verbindungen mittels Schwefelwasserstoff abscheiden, so zeigt uns folgende Überlegung den Weg: Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mineralsalzlösung des Zinks, so scheidet sich wohl Zinksulfid aus, aber mit der Zunahme des Zinksulfids findet eine Anhäufung von Wasserstoffionen statt:



Die Ausfällung ist demzufolge eine unvollständige. Vollständig können wir sie machen, wenn wir die Anhäufung der Wasserstoffionen verhindern. Dies kann geschehen, indem man die freigewordene Mineralsäure in dem Maße, wie sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht, durch eine schwache Säure, eine solche ersetzt, die nur wenig elektrolytisch dissoziiert ist und daher eine Lösung mit wenigen Wasserstoffionen liefert.

Auf diesem Prinzip beruht die

#### Methode von Smith und Brunner.<sup>2)</sup>

**Ausführung:** Die chlorwasserstoffsäure Lösung der vier Metalle versetzt man so lange mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die man durch Zusatz von einigen wenigen Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder in Lösung bringt. In diese fast neutrale Lösung leitet man 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff in der Kälte ein, fügt hierauf einige Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Natrium- oder Ammoniumazetatlösung hinzu und leitet weiter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 *ccm* 2 *g* Ammonsalz, Chlorid, Sulfat oder Rhodanat enthält, und bestimmt das Zink entweder als Oxyd oder als Sulfid nach einer der auf Seite 108 oder 109 angegebenen Methoden.

**Bemerkung:** Da man die Menge der freigewordenen Mineralsäure nicht kennt, so kann man nicht ganz genau die richtige Menge des Alkaliazetats treffen und hierin liegt eine Unsicherheit der Methode. Fügt man zu viel Alkaliazetat hinzu, so fällt leicht etwas Nickel- oder Kobaltsulfid aus (an der Graufärbung des Zinksulfids zu erkennen). Setzt man zu wenig hinzu, so bleibt leicht Zink in Lösung. Viel sicherer läßt sich diese Trennung nach de

#### Methode von Cl. Zimmermann<sup>3)</sup>

ausführen.

**Ausführung:** Die schwachsaure Lösung versetzt man mit Natriumkarbonatlösung, bis eine kleine bleibende Trübung entsteht, und bringt die Trübung durch Zusatz von wenigen Tropfen ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Verschwinden, fügt auf je 80 *ccm* Lösung 10 bis höchstens 15 Tropfen doppeltnormaler

<sup>1)</sup> Das  $\text{Zn}(\text{SH})_2$  zerfällt dann sofort weiter in  $\text{ZnS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1895, 26.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 199 (1879) S. 3; ferner 204 (1880) S. 226.

Salzsäure,<sup>1)</sup> hierauf 10 *ccm* Ammonrhodanatlösung (1 : 5) hinzu, erhitzt auf ca. 70° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Anfangs trübt sich die Lösung nur wenig,<sup>2)</sup> aber nach einiger Zeit scheidet sich das rein weiße Zinksulfid in immer dichter werdenden Wolken aus. Ist die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so stellt man das Glas bedeckt an einen mäßig warmen Ort, bis der Niederschlag sich völlig abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint, filtriert und wäscht aus, wie oben bei der Smith-Brunnerschen Methode angegeben.

Aus dem Filtrat scheidet man Nickel, Kobalt und Mangan mittels Schwefelammonium ab und trennt sie nach Filtration und Lösen im Königswasser nach der folgenden Methode.

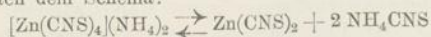
Bemerkung: Welche Rolle spielt das Ammonrhodanat bei dieser Trennung? Gewiß nicht dieselbe Rolle wie das Ammonazetat in der oben besprochenen Smith-Brunnerschen Methode, denn die Rhodanwasserstoffsäure ist nicht wie die Essigsäure eine schwache, sondern eine sehr starke Säure, fast ebenso stark wie die Chlorwasserstoffsäure, von welcher wir wissen, daß die Dissoziation durch Neutralsalze derselben Säure kaum beeinflusst wird.

Wahrscheinlich wirkt das Ammonrhodanat rein aussalzend (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 76).

Durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Zinksalz entsteht Zinksulfid in hydrogeler und in hydrosoler Form, welche letztere durch das Ammonrhodanat in das unlösliche Hydrogel verwandelt wird. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß die Trennung des Zinks vom Nickel etc. ebensogut aus chlorammonium- oder ammoniumsulfathaltiger Lösung, wie aus ammonrhodanathaltiger Lösung gelingen, was in der Tat der Fall ist (vgl. die folgende „Aussalzmethode“).

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ist unumgänglich notwendig, weil sonst Nickelsulfid mit dem Zinksulfid niedergeschlagen wird. G. H. Kramers, welcher diese Methode einer genauen Prüfung in diesem Laboratorium unterzog, fand die Trennung, ohne Zusatz von Mineralsäure, besonders bei Gegenwart von viel Nickel und wenig Zink, unzureichend.

<sup>2)</sup> Da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammonrhodanathaltige Lösung das Zink nur allmählich als Sulfid ausfällt, so können ursprünglich nur sehr wenige freie Zinkionen in der Lösung vorhanden sein. Die vier Metalle sind zum Teil als komplexe Rhodanate von der Formel  $[R(CNS)_4](NH_4)_2$  in der Lösung vorhanden. Das Zinksalz (die übrigen auch) wird in geringer Menge, ähnlich dem Karnallit (vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 9) nach dem Schema:



zerfallen und das Zinkrhodanat durch Schwefelwasserstoff in unlösliches Sulfid verwandelt werden, welches sich ausscheidet. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, das sich sofort wiederherstellt etc., bis alles Zink als Sulfid ausgefällt ist.

Aussalzmethode.

Da die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt aus schwach mineralaurer Lösung bei Gegenwart von Ammonrhodanat möglich ist, so war zu vermuten, daß die Trennung in schwach mineralaurer Lösung, bei Gegenwart irgend eines Ammonsalzes einer starken Säure,<sup>1)</sup> sich ebenso glatt ausführen ließe. Diese Vermutung wurde durch Versuche, welche G. H. Kramers auf Veranlassung des Verfassers ausführte, bestätigt.

Ausführung: Die neutrale Lösung<sup>2)</sup>, welche das Nickel und Zink entweder in Form von Sulfat oder Chlorid enthält (und zwar soll die Summe der Oxyde ca.  $\frac{1}{4}$  % der Lösung betragen), versetzt man für je 80—100 *ccm* mit 8—10 Tropfen doppelnormaler Salzsäure und etwa 2 *g* Ammonsulfat oder Ammonchlorid (bezogen auf die Gesamtmenge Flüssigkeit) und leitet bei ca. 50° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein; hierauf läßt man das rein weiße Zinksulfid in der Wärme absitzen und verfährt dann weiter, wie bei der Zimmermannschen Methode beschrieben.

Belege: Zur Ausführung der folgenden Trennungen wurde eine Zinksulfatlösung mit 5.890 *g* Zink im Liter und eine Nickelsulfatlösung mit 5.320 *g* Nickel im Liter verwendet.

	Anzahl <i>ccm</i> ZnSO <sub>4</sub>	Anzahl <i>ccm</i> NiSO <sub>4</sub>	<i>ccm</i> Wasser	Tropfen $\frac{2}{1}$ nHCl	<i>ccm</i> NH <sub>4</sub> CNS 1:5	<i>ccm</i> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:5	<i>ccm</i> NH <sub>4</sub> Cl 1:5	Gefundenes Zn	Berechnetes Zn	Gefundenes Ni	Berechnetes Ni
NH <sub>4</sub> CNS	20	20	—	3	5	—	—	0.1188	0.1178	0.1072	0.1064
	60	20	—	3	5	—	—	0.3553	0.3534	0.1051	0.1064
	20	60	—	10	10	—	—	0.1184	0.1178	0.3206	0.3192
	20	60	—	15	10	—	—	0.1182	0.1178	—	—
	20	60	—	30	10	—	—	0.1189	0.1178	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	—	5	—	5	—	0.1173	0.1178	—	—
	60	20	—	6	—	10	—	0.3536	0.3534	0.1082	0.1064
	20	60	—	12	—	10	—	0.1184	0.1178	—	—
	20	60	—	12	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	60	60	8	—	5	—	0.1184	0.1178	0.1064	0.1064
NH <sub>4</sub> Cl	60	20	110	8	—	10	—	0.3542	0.3534	—	—
	20	60	100	24	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	20	60	8	—	—	5	0.1182	0.1178	0.1074	0.1064
	60	20	110	8	—	—	10	0.3552	0.3534	—	—
	20	60	100	34	—	—	20	0.1190	0.1178	—	—

Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.

Man versetzt die Lösung der Chloride oder Sulfate mit Natriumkarbonat im Überschusse, säuert stark mit Essigsäure an, fügt für

<sup>1)</sup> Oder irgend eines anderen Alkalisalzes, z. B. eines Kaliumsalzes etc.

<sup>2)</sup> Ist die Lösung sauer, so wird sie wie bei der vorigen Methode mit Soda neutralisiert.

je 1 g Nickel oder Kobalt 5 g Ammonazetat hinzu, erhitzt die 100–200 *ccm* betragende Flüssigkeitsmenge auf ca. 70–80° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Mangan ist in Lösung, Nickel und Kobalt im Niederschlag.

Bemerkung: Oft enthält das Filtrat noch geringe Mengen Nickel und Kobalt. Um diese abzuscheiden, konzentriert man das Filtrat, fügt etwas farbloses Schwefelammonium hinzu und säuert mit Essigsäure schwach an, erwärmt und filtriert. Hatten sich geringe Mengen schwarzen Nickel- oder Kobaltsulfids abgeschieden, so prüfe man das Filtrat hievon in gleicher Weise etc., bis sich keine schwarzen Flocken mehr ausscheiden.

#### Trennung des Kobalts von Nickel.

##### a) Nach der Kaliumnitritmethode von Fischer.<sup>1)</sup>

Man versetzt die konzentrierte Lösung beider Salze mit reiner Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion; säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt die so erhaltene essigsäure Lösung mit einer konzentrierten, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von reinstem Kaliumnitrit,<sup>2)</sup> rührt gehörig um und läßt 24 Stunden bedeckt an einem mäßig warmen Orte stehen. Vor der Filtration überzeuge man sich von der völligen Ausfällung des Kobalts, indem man einen Teil der klaren Lösung herauspipettiert, mit mehr Kaliumnitrit versetzt und mehrere Stunden stehen läßt, wobei keine weitere Fällung entstehen darf. Entsteht aber eine Fällung, so fügt man zu dem ganzen noch mehr Kaliumnitrit hinzu, läßt wiederum längere Zeit stehen etc. bis zur vollständigen Fällung. Nun filtriert man und wäscht mit einer 5%igen ganz schwach essigsäuren Lösung<sup>3)</sup> von Kaliumnitrit aus, bis 1 *ccm* des letzten Waschwassers nach dem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Versetzen mit Kalilauge und Bromwasser keine schwarze Fällung von Nickelhydroxyd mehr gibt. Den Niederschlag bringt man mittels eines

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 72, S. 477; ferner Fresenius Quant. Anal., 6. Auflage, S. 582.

<sup>2)</sup> Das käufliche 95%ige Kaliumnitrit enthält oft geringe Mengen Kaliumsilikat, das aber auf Zusatz von Essigsäure unter Abscheidung von Kieselsäureflocken, die abfiltriert werden, zersetzt wird.

<sup>3)</sup> Meistens findet man die Angabe, daß der Niederschlag mit einer 10%igen Kaliumazetatlösung, der man ein wenig Kaliumnitrit zusetzt, gewaschen werden müsse. Man wählt Kaliumazetat, weil dasselbe nachher durch Waschen mit Alkohol entfernt werden soll, behufs Bestimmung nach der Methode von Brauner, Zeitschr. f. anal. Ch. 16, 395 (das Kaliumazetat ist in Alkohol leichtlöslich, das Kaliumnitrit sehr schwer). Wenn man aber, wie oben geschildert, verfährt, ist es nicht notwendig, den Überschuß des Kaliumsalzes zu entfernen.



Spatels in eine Porzellanschale, bedeckt und fügt allmählich Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis keine Stickoxydentwicklung mehr auftritt, erhitzt hierauf zum Sieden, fällt das Kobalt mit Kalilauge und Bromwasser und bestimmt als Kobalt nach Seite 107.

Das Filtrat, welches das Nickel enthält, behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Zerstörung der Nitrite und fällt hierauf das Nickel mit Kalilauge und Bromwasser als schwarzes Nickelhydroxyd, das nach dem Filtrieren und Waschen nach Seite 103 in Metall übergeführt und gewogen wird.

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz zuverlässige Resultate, vorausgesetzt, daß die Lösung frei von alkalischen Erden ist. In diesem letzteren Falle fällt das Nickel mit aus (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 130).

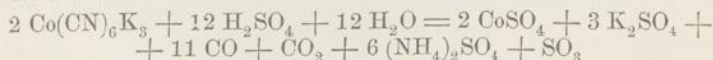
#### b) Nach Liebigs Cyankaliummethode.<sup>1)</sup>

Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der komplexen Cyanverbindungen beider Metalle zu Brom oder Chlor in alkalischer Lösung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 129 und 134).

Ausführung: Man versetzt die neutrale Lösung, die außer Nickel, Kobalt und Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, mit reinstem, 98%igem Cyankalium im Überschusse, fügt 5 g reines Kaliumhydroxyd und hierauf, unter beständigem Umrühren, Bromwasser hinzu, bis kein Nickelhydroxyd mehr gefällt wird. Man muß Sorge tragen, daß die Lösung bis zum Schlusse stark alkalisch bleibt; hievon hängt das Gelingen dieser schönen Methode ab.

Ist die Fällung beendet, so verdünnt man mit kaltem Wasser, filtriert und bestimmt das Nickel nach Seite 103 als Metall.

Im Filtrat befindet sich das Kobalt als Kobaltkaliumcyanid. Man dampft die Flüssigkeit, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade so weit als möglich ein, fügt noch konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt über freier Flamme, bis dichte weiße Nebel entweichen und kein Aufbrausen mehr konstatiert werden kann:



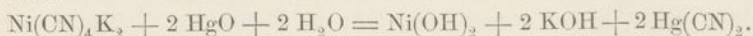
Die erkaltete Masse löst man in Wasser, fällt das Kobalt mit Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser, filtriert, trocknet und bestimmt nach Seite 107 als Metall.

#### c) Liebigs Merkurioxydmethode.

Diese Methode gründet sich darauf, daß Nickelokaliumcyanid, wie fast alle anderen komplexen Cyanverbindungen, durch Queck-

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm. 65, S. 244, ferner 87, S. 128.

silberoxyd zersetzt, das Kobaltcyankalium dagegen nicht zersetzt wird:



**Ausführung:** Man versetzt die neutrale Lösung mit reinem Cyankalium in geringem Überschusse, erwärmt in bedeckter Schale mindestens 1 Stunde im Wasserbade, um das Kobaltcyankalium in Kobaltcyankalium überzuführen, (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 134). Hierauf versetzt man die Lösung mit reinem, in Wasser suspendiertem, feuchtem, gelbem Merkurioxyd und erhitzt längere Zeit unter öfterem Umrühren im Wasserbade. Nach 1—2 Stunden ist die Umsetzung beendet; man verdünnt etwas mit heißem Wasser und filtriert den Rückstand, bestehend aus Nickelhydroxyd und dem überschüssigen Merkurioxyd ab, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle (wegen der giftigen Quecksilberdämpfe) und führt das zurückbleibende Nickeloxyd nach Seite 103 in Metall über, welches gewogen wird. Das Fitrat, welches Kobaltkaliumcyanid und Merkuricyanid enthält, behandelt man, wie sub *b* angegeben, mit Schwefelsäure und bestimmt das Kobalt als Metall.

Auch die Methode von Ilinsky und Knorre (B. B. 18), S. 669) habe ich geprüft und gut gefunden; sie hat, meiner Ansicht nach, gegenüber den besprochenen Methoden keine Vorzüge; ich begnüge mich daher mit ihrer Erwähnung.

Neuerdings haben Rosenheim und Huldshinsky,<sup>1)</sup> Vogels qualitative Reaktion auf Kobalt (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 135) zur quantitativen Trennung dieses Metalls von Nickel verwendet und dabei recht befriedigende Resultate erhalten.

## Metalle der II. Gruppe.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn.

(Platin, Gold, Selen, Tellur, Molybdän, Germanium, Wolfram und Vanadium.)

### A. Abteilung der Sulfobasen.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium.

Quecksilber = Hg; At.-Gew. = 200·0.

Bestimmungsformen: HgS, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hg.

<sup>1)</sup> B. B. 34 (1901), S. 2050.

### 1. Bestimmung als Sulfid.

a) Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Lösung, welche keine oxydierenden Substanzen ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cl}$ , viel  $\text{HNO}_3$  etc.) und das Quecksilber nur als Merkurisalz enthalten darf, sättigt man in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet bei  $105-110^\circ\text{C}$  und wägt.

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz vorzügliche Resultate und sollte wo immer möglich angewendet werden. Leider ist das nicht immer ausführbar, da meistens eine stark salpetersaure Lösung vorliegt, erhalten durch Auflösen von rohem Quecksilbersulfid in Königswasser oder durch Zersetzung von organischen Quecksilberverbindungen (nach Carius), oder durch Oxydation von Merkursalzen. Man darf alsdann die Salpetersäure nicht durch Verdampfen der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure verjagen, weil sich hiebei mit den Wasserdämpfen ganz bedeutende Mengen Quecksilberchlorid verflüchtigen. So ergaben 50 *ccm* einer Merkurichloridlösung mit 0.5235 *g* Salz, nach dem Versetzen mit 10 *ccm* Salpetersäure und fünfmaligem Verdampfen mit je 50 *ccm* konzentrierte Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade fast zur Trockene, einmal 0.3972 *g* Merkurisulfid = 88.56% und ein anderes Mal 0.3695 *g* Merkurisulfid, entsprechend 82.39% Merkurichlorid, also einen Verlust von 11 bis 17%!

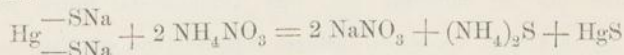
In einem solchen Falle verfährt man am besten nach Volhard

b) durch Fällen mit Ammonsulfid.

Die saure Merkurisalzlösung wird mit reinem Natriumkarbonat fast neutralisiert und dann mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Überschusse versetzt. Hierauf setzt man reinste Natronlauge (frei von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) unter Umschwenken zu, bis die dunkle Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt, erhitzt zum Sieden und fügt so lange Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Die Lösung enthält nun das Quecksilber als Sulfosalz:

$\text{Hg} \begin{matrix} \text{—SNa} \\ \text{—SNa} \end{matrix}$  Man versetzt sie mit Ammoniumnitrat und kocht,

bis das Ammoniak nahezu vertrieben ist, und läßt den Niederschlag in der Wärme absitzen, was viel rascher geschieht, als wenn derselbe durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erzeugt würde. Durch das Kochen mit Ammonnitrat wird das Sulfosalz nach der Gleichung zersetzt:



Man gießt hierauf die Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel und wäscht so lange durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Waschwasser mit Silberlösung nicht mehr reagiert. Nun erst bringt

man den Niederschlag in den Tiegel, trocknet bei 110° C und wägt. Befürchtet man, daß der Niederschlag mit Schwefel verunreinigt sei, so fügt man etwas Natriumsulfit<sup>1)</sup> hinzu, hält kurze Zeit im Sieden und filtriert erst dann.

H. Rauschenbach fand nach dieser Methode bei der Analyse des reinen mit Salpetersäure versetzten Mercurichlorids im Mittel von zwei Versuchen 73·80% Hg statt der berechneten Menge 73·85%.

Noch besser läßt sich der Niederschlag von Schwefel befreien durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff. Zu diesem Zwecke filtriert man das Quecksilbersulfid samt Schwefel durch einen Goochtiegel, wäscht vollständig mit Wasser und dann dreimal mit Alkohol aus. Nun stellt man den Tiegel, nach Friedheim und Michaelis<sup>2)</sup> auf einem Glasdreifuße in ein Becherglas (Fig. 32), welches etwas Schwefelkohlenstoff enthält, setzt das Becherglas auf ein mit heißem Wasser gefülltes Gefäß und bedeckt mit einem Rundkolben, der kaltes Wasser enthält und als Rückflußkühler wirkt. Nach ca. einer Stunde ist die Extraktion des Schwefels beendet. Hierauf entfernt man den noch im Niederschlage verbliebenen Schwefelkohlenstoff, indem man einmal mit Alkohol und dann einmal mit Äther wäscht. Durch gelindes Erwärmen vertreibt man den Äther, trocknet bei 110° C und wägt.

H. Rauschenbach fand bei der Analyse des reinen Mercurichlorids nach der soeben geschilderten Methode im Mittel von acht Versuchen 73·79% Hg statt 73·85% und im Mittel von acht weiteren Versuchen, bei welchen der Schwefel nicht entfernt wurde, 74·17% Hg, statt des theoretischen Wertes 73·85%.

Will man Quecksilber in einem organischen Nichteletrolyten bestimmen, so zersetzt man die Verbindung im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet nach Volhard das Quecksilber als Sulfid ab; oder man versetzt die saure Lösung mit reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit reinem Cyankalium, bis sich das Quecksilberoxyd gelöst hat, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fügt Ammonazetat hinzu, kocht,

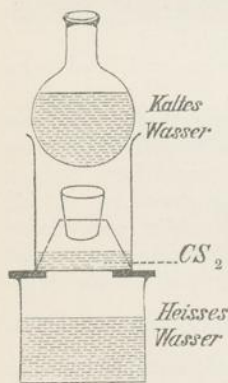
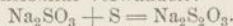


Fig. 32.

lium, bis sich das Quecksilberoxyd gelöst hat, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fügt Ammonazetat hinzu, kocht,

<sup>1)</sup> Durch Kochen des schwefelhaltigen Niederschlages mit Natriumsulfit wird letzteres in Natriumthiosulfat verwandelt:



<sup>2)</sup> Z. f. anal. Ch. 34 (1895), S. 526, ferner G. Vortmann: Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, Wien 1899, S. 28.

bis das Ammoniak fast vertrieben ist, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert und wäscht zuerst mit heißem Wasser, dann mit heißer verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 110° C wägt man.

## 2. Bestimmung als Chlorür ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Liegt eine Merkursalzlösung vor, so versetzt man sie mit Chlornatrium, verdünnt stark mit Wasser und filtriert nach zwölfstündigem Stehen durch einen Goochtiiegel, trocknet bei 105° C und wägt. Enthält die Lösung Merkurisalz, so reduziert man nach H. Rose das Merkurisalz, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, mittels phosphoriger Säure zu Merkursalz.

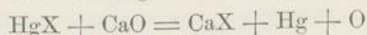
Ausführung: Die fast immer Salpetersäure enthaltende Quecksilberlösung versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit überschüssiger phosphoriger Säure, läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind stets um ca. 0.4% zu niedrig, aber immerhin ist die Methode zu empfehlen.

Man erhält die zu verwendende phosphorige Säure durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft oder durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser, Eindampfen bis zur Verjagung der Salzsäure und Lösen des Rückstandes in Wasser.

## 3. Bestimmung als Metall.

Quecksilberverbindungen, mit Kalk erhitzt, werden fast alle quantitativ nach der Gleichung:



zersetzt.

Nur beim Jodid verläuft die Reaktion nicht ganz glatt.

Zur Ausführung der Bestimmung beschickt man eine 50 cm lange und 1.5 cm weite, beiderseits offene Glasröhre zunächst mit einem Asbestpfropfe, dann mit einer 8 cm langen Schicht von reinem Kalk, hierauf mit einer innigen Mischung von gewogener Substanz und Kalk, und sodann mit einer 30 cm langen Kalkschicht, die man mit einem Asbestpfropfe abschließt. Nach der Beschickung der Röhre zieht man das Ende derselben, hinter dem letztgenannten Asbestpfropfen, zu einer 4 mm weiten Spitze aus, biegt diese rechtwinklig um und verbindet sie mittels eines Gummischlauches mit dem leeren engeren Schenkel einer sehr kleinen Péligotröhre. Der

andere weitere Schenkel der Péligrötöhre ist lose mit reinem Goldblatt angefüllt. Nun leitet man durch die Verbrennungsröhre  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einen langsamen Leuchtgasstrom (Kohlendioxyd ist weniger geeignet), erhitzt zunächst die 30 cm lange Kalkschicht bis zur schwachen Rotglut und schreitet hierauf mit dem Erhitzen nach rückwärts, bis die ganze Röhre schwach glüht. Während der ganzen Operation ist der Leuchtgasstrom durch den Apparat im Tempo von ca. 3 bis 4 Blasen pro Sekunde zu leiten. Der größte Teil des Quecksilbers sammelt sich im unteren leeren Teile der Péligrötöhre, während fortgeführter Quecksilberdampf sich mit dem Golde amalgamiert und zurückgehalten wird. Ein kleiner Teil des Quecksilbers kondensiert sich in der ausgezogenen Röhre. Nach dem Erkalten des Apparats (im Leuchtgasstrom) schneidet man die Spitze rechts und links von den Quecksilbertropfen ab und wägt sie, erhitzt hierauf, indem man gleichzeitig Luft durchleitet, und wägt nach dem Erkalten wieder. Die Differenz gibt die Menge Quecksilber, die in der engen Röhre enthalten war. Die Péligrötöhre ist meistens feucht; man leitet daher längere Zeit trockene Luft durch und wägt.

Die nach dieser ursprünglich von Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> angegebenen Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Winteler fand bei der Analyse von reinem Mercurichlorid 73·81, 73·88, 73·74 Quecksilber, statt des theoretischen Wertes 73·85 $\frac{0}{10}$ .

Versuche, welche angestellt wurden, um das Quecksilber unter Wasser zu kondensieren, gaben durchweg zu niedrige Zahlen (ca. 1—2 $\frac{0}{10}$ ).

Ogleich man leicht genaue Resultate nach dieser Methode erhält, so ist sie doch ganz entbehrlich, weil die Sulfidmethode in viel kürzerer Zeit ebenso exakte Resultate gibt.

Handelt es sich darum, die in einem Raume vorhandenen Quecksilberdämpfe zu bestimmen, so aspiriert man das vorhandene Gas durch eine mit Goldblatt gefüllte Chlorkalziumröhre. Die Gewichtszunahme der letzteren gibt die im durchgesaugten Gase vorhandene Quecksilbermenge an.

### Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.<sup>2)</sup>

Quecksilber läßt sich aus saurer, neutraler und alkalischer Lösung durch Elektrolyse leicht quantitativ abscheiden, und zwar in

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 31 (1844), S. 385.

<sup>2)</sup> Luckow, Z. f. anal. Ch. 19 (1880) S. 15. Smith u. Knerr, Amer. chem. Journ. 8, S. 206. F. W. Clarke, B. B. 11 (1878), S. 1409. Rüderff, Z. f. angew. Ch. 1894, S. 388; Classen u. Ludwig, B. B. 19 (1886) S. 324. Vatmann, B. B. 24 (1891), S. 2750. Ferner Neumann, Theorie und Praxis der anal. Elek. d. Metalle, Halle 1897, S. 140.

Form von kleinen Metalltröpfchen, die, wenn in geringer Menge vorhanden fest an der Schalenwandung haften, wenn in größerer Menge dagegen, sich in Form von größeren Tropfen am Boden der Schale ansammeln.

Am besten führt man die Elektrolyse in schwach salpetersaurer Lösung aus.

**Ausführung.** Man bringt die neutrale oder schwach saure Lösung des Merkuro- oder Merkurisalzes in eine Classensche mattierte Platinschale, verdünnt auf 150 *cm* mit Wasser, fügt 2—3 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0.3—0.5 Ampère. Die Spannung beträgt je nach dem Säurezusatz 3.5—5 Volt. Setzt man die Elektrolyse abends in Gang, so ist die Abscheidung des Quecksilbers am nächsten Morgen beendet, wenn die Menge desselben 1 *g* nicht überschreitet. Bei Anwendung stärkerer Ströme (0.6—1 Amp.) ist die Abscheidung schon nach 2—3 Stunden beendet. Nach beendigter Elektrolyse wäscht man das Metall ohne Stromunterbrechung mit Wasser, nicht mit Alkohol und Äther! und gießt das Wasser so vollständig wie möglich von den Quecksilbertröpfchen ab. Den Rest des Wassers entfernt man durch Betupfen mit Fließpapier und trocknet nach A. Miolati<sup>1)</sup>, in einem Exsikkator, der geschmolzenes Kalihydrat und ein Schälchen mit etwas Quecksilber enthält. Auf diese Weise erhält man richtige Resultate. Trocknet man, wie die meisten Autoren angeben, zuerst bei ca. 100° und läßt dann über Schwefelsäure erkalten, so erhält man nach A. Miolati zu niedrige Resultate, weil die Schwefelsäure erhebliche Mengen Quecksilberdampf absorbiert.<sup>2)</sup>

Bei der Elektrolyse des Merkurichlorides trübt sich häufig die Lösung infolge der Bildung von unlöslichem Merkurochlorid, was aber durchaus nicht schadet, da dieses Salz an der Kathode bald zu Metall reduziert wird.

Auch läßt sich das Quecksilber aus der Lösung in Cyankalium bei Gegenwart von etwas Kali- oder Natronlauge, ebenso aus der Lösung des Merkurisulfides in Schwefelnatrium (50—60 *ccm* konzentrierte Na<sub>2</sub>S-Lösung) leicht quantitativ durch Elektrolyse abscheiden.

Der große Vorteil der Elektrolytischen Quecksilberbestimmung ist, daß man vollständig unabhängig ist von der Natur des an das Quecksilber gebundenen Säurerestes; stets findet eine glatte Abscheidung des Metalles statt.

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von A. Miolati an den Verfasser. Vergl. auch V. Borelli, *Rivista tecnica* V (1905), Heft 7.

<sup>2)</sup> Schon bei 20° ist die Tension des Quecksilberdampfes recht erheblich; sie beträgt nach Van der Plaats 0.00133 *mm*, Landolt, Börnstein, 3. Aufl. S. 132.

### Blei = Pb; At.-Gew. 206.9.

Bestimmungsformen: Bleioxyd ( $\text{PbO}$ ), Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ), Bleiperoxyd ( $\text{PbO}_2$ ), in seltenen Fällen Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ).<sup>1)</sup>

#### 1. Bestimmung als Bleioxyd.

Liegt das Blei als Karbonat, Nitrat oder als Bleiperoxyd vor, so glüht man die abgewogene Probe über kleinem Flämmchen im bedeckten Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Die Überführung des Nitrats erfordert Vorsicht, weil bei zu raschem Erhitzen die Masse dekrepitiert.

#### 2. Bestimmung als Bleisulfat.

Ist das Blei als Chlorid oder Nitrat in Lösung, so versetzt man letztere in einer Porzellanschale mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich, erhitzt sodann über freier Flamme, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen, und läßt erkalten. Hierauf fügt man etwas Wasser hinzu, rührt um, läßt einige Stunden stehen und filtriert dann durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet bei  $100^\circ\text{C}$  und erhitzt durch Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel (S. 24) mit der vollen Flamme eines Teclubrenners.

Will man ein gewöhnliches Filter anwenden, so wäscht man den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert das Filterchen in der Platinspirale (S. 19) ein und bringt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel. Durch das Einäschern wird immer ein Teil des am Papier haftenden Bleisulfats zu Metall reduziert, welches vor dem Wägen in Sulfat verwandelt werden muß. Zu diesem Zwecke befeuchtet man den ganzen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, fügt 2 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erwärmt über freier Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, glüht dann schwach und wägt. Liegt das Blei als Azetat vor, so versetzt man die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit dem doppelten Volumen Alkohol, filtriert nach einigen Stunden und behandelt den Niederschlag, wie oben angegeben.

Um das Blei in organischen Verbindungen zu bestimmen, kann man die Verbindung in einem geräumigen Porzellantiegel mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure behandeln und sehr sorgfältig im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen erhitzen, bis die Schwefelsäure völlig verjagt ist. Hierauf wird schwach geglüht,

<sup>1)</sup> Vergl. Analyse des Vanadinit.



und wenn der Rückstand im Tiegel weiß ist, gewogen; andernfalls fügt man wieder etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verdampft von neuem, glüht etc., bis die Masse weiß erscheint.

Im Falle die organische Bleiverbindung im Wasser löslich ist, so ist es oft vorteilhafter, das Blei zunächst mittels Schwefelwasserstoff abzuscheiden, das Bleisulfid zu filtrieren mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen und zu trocknen. Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich auf ein Uhrglas, das Filter mit dem noch daran haftenden Rest des Niederschlages dagegen in einen geräumigen, schräg stehenden Porzellantiegel und erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme, bis das Filter vollkommen verascht ist. Jetzt fügt man die Hauptmenge des Niederschlages zu der Asche im Tiegel, befeuchtet mit Wasser, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und behandelt den Tiegelinhalt bei Wasserbadtemperatur mit konzentrierter Salpetersäure, später, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wiederholt man die Behandlung mit rauchender Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiß erscheint. Jetzt entfernt man das Uhrglas, fügt 5—10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade soweit wie möglich, raucht dann die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade (Vgl. S. 24, Fig. 11) ab und wägt das Bleisulfat. Sollte der Niederschlag nach dem Glühen dunkel gefärbt sein, so befeuchtet man ihn mit konzentrierter Schwefelsäure und raucht diese wieder ab.

Ist das Blei in nicht ionisierbarer Form in einer organischen Verbindung vorhanden, so zersetzt man die Verbindung\* durch Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet aus dem ausgespülten Röhreninhalt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure als Bleisulfat ab etc., wie oben geschildert.

#### Trennung des Bleisulfats von Baryumsulfat und Kieselsäure.

Bei der Analyse von bleihaltigen Sulfiden pflegt man meistens das feingepulverte Erz mit Salpetersäure oder Königswasser zu zersetzen, und um die flüchtigen Säuren zu entfernen, fügt man nach der Zersetzung eine genügende Menge Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade so weit wie möglich und erhitzt hierauf über freier Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, filtriert und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure. Dieser Rückstand, der alles Blei als Sulfat, oft aber Kieselsäure (Gangart) und Baryumsulfat enthält, wird am besten mit einer konzentrierten Lösung von Ammonazetat, der man Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt hat,  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade digeriert, hierauf mit Ammonazetatlösung, dann mit Wasser gewaschen. Jetzt befindet sich alles Bleisulfat in Lösung, die Gangart und das Baryumsulfat im Rückstand.

Um das Blei aus der Lösung zu gewinnen, fällt man es mittels Schwefelwasserstoff, filtriert das Bleisulfid ab und verwandelt nach dem Trocknen nach Seite 129 in Bleisulfat.

War die Menge des Bleies nur gering, so kommt man schneller zum Ziele, indem man die Azetatlösung des Bleisulfats in einem gegogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft, die Ammonsalze im Luftbade verjagt und das zurückbleibende Bleisulfat wägt. Oder aber man versetzt die bleihaltige Azetatlösung mit etwas Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Essigsäure, nimmt dann mit Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab, am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit 1%iger Schwefelsäure, erhitzt im Luftbade und wägt.

### 3. Elektrolytische Bestimmung des Bleies als Bleiperoxyd ( $PbO_2$ ).

Viele neutrale Lösungen komplexer Bleisalze, ebenso eine neutrale Bleiazetatlösung oder auch alkalische Bleilösungen scheiden, wenn man sie der Elektrolyse unterwirft, das Blei als Metall an der Kathode ab; allein diese Methode wird in der quantitativen Analyse nicht verwendet, teils wegen ihrer Umständlichkeit, teils wegen der leichten Oxydierbarkeit des abgeschiedenen Bleies. Unterwirft man dagegen eine neutrale oder schwach salpetersaure Bleinitratlösung der Elektrolyse, so scheidet sich das Blei zum Teil als Metall an der Kathode, zum Teil als braunes Peroxyd an der Anode ab. Enthält aber die Lösung genügend freie Salpetersäure so gelingt es leicht, alles Blei quantitativ als fest anhaftendes Bleiperoxyd an der Anode abzuscheiden.

Ausführung: Man bringt die Bleinitratlösung, welche nicht mehr als 0.2 g Blei enthalten soll, in eine Classensche Schale, deren innere Wandung mattiert ist, versetzt sie mit 15 ccm reiner Salpetersäure, vom spezifischen Gewicht 1.40, verdünnt auf 100 ccm und elektrolysiert in der Kälte mit sehr schwachem Strom, ca. 0.05 Ampère, 12—14 Stunden lang. Die Anordnung des Apparats ist genau so, wie bei der Elektrolyse des Nickels (S. 104) beschrieben; nur macht man die Schale zur Anode, indem man sie mit dem positiven Pol verbindet; die Spirale wird mit dem negativen Pol der Batterie verbunden.

Man setzt die Elektrolyse am besten des Abends in Gang und überzeugt sich am folgenden Morgen von der völligen Abscheidung des Bleies, indem man die Schale etwas mit Wasser auffüllt und beobachtet, ob sich nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch ein gelbbrauner Anflug an der Schalenwandung zeigt. Ist alles Blei niedergeschlagen,

was bei Innehaltung der obigen Bedingungen sicher der Fall sein wird, so wäscht man die Schale, ohne den Strom zu unterbrechen, mit Wasser aus. Dies geschieht durch Einleiten von destilliertem Wasser, während man gleichzeitig mittels eines Hebers die Flüssigkeit aus der Schale abfließen läßt. Wichtig bei dieser Operation ist es, das Abfließen der Flüssigkeit so zu regulieren, daß der Beschlag von Bleiperoxyd während der ganzen Zeit von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die abfließende Flüssigkeit nicht oder nur noch ganz schwach sauer reagiert. Nun erst unterbricht man den Strom, spült die Schale noch einigemal mit destilliertem Wasser aus, trocknet bei  $180^{\circ} \text{C}$  im Trockenschrank und wägt als  $\text{PbO}_2$ . Die erhaltenen Resultate sind immer etwas zu hoch (das  $\text{PbO}_2$  wird bei dieser Temperatur nicht ganz entwässert), daher empfehle ich, die Schale, nachdem man konstantes Gewicht erhalten hat, ganz schwach zu glühen, wobei das Bleiperoxyd glatt in Bleioxyd ( $\text{PbO}$ ) übergeht, und dann zu wägen.<sup>1)</sup> Die so in diesem Laboratorium erhaltenen Zahlen lassen nichts zu wünschen übrig.

Belege: a) 10 *ccm* Bleinitratlösung enthaltend 0.0631 g Blei gaben  $\text{PbO}_2$ : 0.0734, 0.0731, 0.0735, 0.0733; im Mittel 0.07332, entsprechend 0.0635 g Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.0679, 0.0678, 0.0679, 0.0681; im Mittel 0.0679, entsprechend 0.0630 statt 0.0631 g Blei.

b) 10 *ccm* einer Bleinitratlösung enthaltend 0.1898 g Blei gaben  $\text{PbO}_2$  0.2202; 0.2200; 0.2203; 0.2202, im Mittel 0.2202, entsprechend: 0.1907 g Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.2042, 0.2046, 0.2043, 0.2044; im Mittel 0.2044, entsprechend: 0.1897 g Blei statt 0.1898 g. Diese Versuche wurden von M. Stoffel ausgeführt.

Bemerkung: Durch Anwendung von stärkerem Strom und Elektrolysieren in der Hitze ist die Elektrolyse in kürzerer Zeit beendet, aber die Resultate sind nach meiner Erfahrung nicht so günstig, wie nach der obigen Angabe.

Außer den oben erwähnten Bestimmungsformen läßt sich das Blei auch als Chromat und Chlorid bestimmen, die Methode hat indessen keine Vorzüge gegenüber den bereits geschilderten.

### Wismut = Bi; At.-Gew. = 208.5.

Bestimmungsformen: Wismutoxyd ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Wismut-sulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), metallisches Wismut.

#### 1. Bestimmung als Wismutoxyd.

Liegt das Wismut als festes Nitrat oder Karbonat vor, so läßt es sich leicht durch schwaches Glühen in Oxyd überführen. Ist aber das Wismut als Nitrat in Lösung, so scheidet man es

<sup>1)</sup> Vergl. W. C. May, Z. f. analyt. Ch. 14 (1875), S. 347.

als basisches Karbonat ab und verwandelt dieses durch Glühen in Oxyd.

Ausführung: Man verdünnt die Lösung mit Wasser (eine hierbei entstandene Trübung ist ohne Belang) und fügt Ammonkarbonat in geringem Überschuß hinzu, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht<sup>1)</sup> und wägt als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Enthält die Lösung, woraus das Wismut gefällt wurde, außer Salpetersäure noch andere Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc.), so enthält der durch Ammonkarbonat erzeugte Niederschlag stets basische Salze dieser Säuren, welche durch Glühen nicht in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle, und das ist bei Analysen der häufigste, bestimmt man das Wismut nach einer der folgenden Methoden.

## 2. Bestimmung als Sulfid.

Man sättigt die schwachsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiigel (oder durch ein bei  $100^\circ$  getrocknetes und gewogenes Filter), wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, hierauf mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, und dann mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aus,<sup>2)</sup> um eventuell beigemengten Schwefel zu entfernen.

Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff setzt man so lange fort, bis einige Tropfen der Waschflüssigkeit, auf einem Uhrglase im Wasserbade verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man mehrmals mit Alkohol aus, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, dann mit Äther, trocknet bei  $100^\circ \text{C}$  und wägt als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Die Destillation des Schwefelkohlenstoffes wird wie folgt ausgeführt: Man bringt von dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff des Handels in einen langhalsigen Kolben, den man mit einem einfach durchbohrten, dicht passenden Kork versieht (nicht Gummipfropfen).

Durch die Bohrung des Korkes geht eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren zweites Ende in einen trockenen Kolben (ohne Kork) mündet. Man stellt nun zwei große Bechergläser nebeneinander auf den Tisch, füllt das eine Glas mit Wasser

<sup>1)</sup> Ist der Niederschlag bedeutend, so bringt man den größten Teil davon auf ein Uhrglas, löst den am Filter noch haftenden Teil in heißer, verdünnter Salpetersäure, fängt die Lösung in einem gewogenen Porzellantiigel auf, verdampft zur Trockene, fügt dann die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht, anfangs schwach, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners.

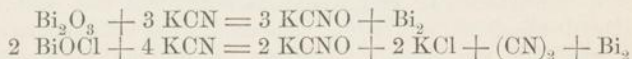
Bei kleinen Niederschlägen von Wismutoxyd trocknet man das Filter nicht, sondern löst sofort in heißer verdünnter Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt.

<sup>2)</sup> Entweder nach S. 124 oder nach S. 161.

von ca. 60—70° und das andere mit kaltem Wasser. Hält man nun den mit Schwefelkohlenstoff beschickten Kolben in das warme, den als Vorlage dienenden Kolben in das kalte Wasser, so destilliert der Schwefelkohlenstoff rasch in die Vorlage über. Bei dieser Operation sorge man dafür, daß sich nicht offene Gasflammen in der Nähe befinden, weil sich der leicht flüchtige Schwefelkohlenstoff entzünden und Brandwunden verursachen könnte.

### 3. Bestimmung als Metall nach H. Rose.<sup>1)</sup>

Man fällt das Wismut als basisches Salz mit Ammonkarbonat, wie sub 1. angegeben, und bringt den trockenen Niederschlag samt Filterasche in einen Porzellantiegel, glüht schwach, fügt die fünf-fache Menge 98%igen Cyankaliums hinzu und schmelzt, wobei Oxyd und basisches Salz zu Metall reduziert werden:



Da das Wismut bei 269° C schmilzt und erst bei ca. 1600° siedet, so kann man getrost mit einer auf halbe Höhe geschraubten Bunsenflamme erhitzen, ohne einen Verlust an Metall befürchten zu müssen. Meistens ist die Reduktion nach 20 Minuten beendet. Nachdem die Schmelze erkaltet ist, behandelt man sie mit Wasser. Die Salze gehen in Lösung, während das Wismut in Form von geschmolzenen Metallkügelchen ungelöst zurückbleibt. Häufig werden beim Schmelzen der Masse im Porzellantiegel Teilchen von der Glasur des Tiegels abgelöst, welche beim Wismut nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleiben. Man filtriert die Metallkügelchen durch ein bei 100° C getrocknetes Filter, das man mit dem Tiegel vor dem Versuche wägt, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und Äther, trocknet bei 100°, legt das Filter wieder in den Tiegel und wägt. Die Gewichtszunahme gibt metallisches Wismut an.

Wismutsulfid läßt sich auch durch Cyankalium reduzieren, nur ist hiezu stärkeres und längeres Erhitzen erforderlich.

### 4. Bestimmung als Metall nach Vanino und Treubert.<sup>2)</sup>

Nach L. Vanino und F. Treubert wird das Wismut mittels alkalischer Formalinlösung als Metall gefällt, indem man die schwachsaure Wismutlösung mit Formalin und einem starken Überschusse an reiner Natronlauge (10%ig) versetzt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis sich die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollständig geklärt hat; man erhitzt dann, unter erneutem Zusatz

<sup>1)</sup> Pogg. Ann., 110, S. 425.

<sup>2)</sup> B. B. 31 (1898), S. 1303.

von Formalin und Natronlauge (10<sup>0</sup>/ig) über freier Flamme, <sup>3)</sup> dekantiert wiederholt mit Wasser, dem man stets ein wenig Formalin zusetzt, kocht wieder auf und bewirkt durch Drücken mit einem Glasstabe, daß das teils schwammig, teils pulverig ausgeschiedene Metall sich größtenteils zu Klümpchen vereinigt. Nun filtriert man durch ein bei 105<sup>0</sup> C getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 105<sup>0</sup> C und wägt.

Bemerkung: Die in diesem Laboratorium nach dieser Methode gewonnenen Resultate fielen meistens etwas zu hoch aus. So erhielt W. Urech aus einer reinen Wismutnitratlösung im Mittel von vier Versuchen 100.78<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Bi statt 100.

Die zu hohen Resultate rühren daher, daß es sehr schwer ist, die letzten Spuren des Alkalis zu entfernen. Ganz genaue Resultate werden erhalten, wenn man das abgeschiedene Wismut in Salpetersäure löst, mit Ammoniak und Ammonkarbonat füllt und dann nach 1. in Oxyd überführt und wägt. Diesen Umweg würde man aber selbstverständlich nur dann einschlagen, wenn die Wismutlösung außer Salpetersäure noch andere Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthält; man umgeht so die sonst notwendige, etwas umständliche Cyankaliumschmelze.

Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts liefert keine brauchbaren Resultate.

### Kupfer = Cu; At.-Gew. = 63.6.

Bestimmungsformen: Kupferoxyd CuO, Kupfersulfür Cu<sub>2</sub>S, Metall Cu, Kupferrhodanür Cu<sub>2</sub>(CNS)<sub>2</sub>.

#### 1. Bestimmung als Kupferoxyd.

Die Lösung, welche frei von organischen Substanzen und Ammonsalzen sein muß, wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und tropfenweise so lange mit reiner Kalilauge versetzt, bis der Niederschlag dunkelbraun wird und bleibt und die Lösung schwach alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier zeigt. Nach dem Absetzen des Niederschlages gießt man die überstehende Flüssigkeit sorgfältig durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht vollends aus. An der Schale bleibt meistens eine geringe Menge Kupferoxyd so fest haften, daß es nur sehr schwer durch Reiben mittels eines mit Gummischlauch versehenen Glasstabes entfernt werden kann, und wenn es schließlich doch gelingt, so bleibt am Gummi immer noch eine bestimmbare Menge hängen. Man verfährt daher

<sup>3)</sup> Häufig, besonders bei zu langem Kochen, färbt sich die Flüssigkeit gelb bis braun, was aber keinen Einfluß auf das Resultat hat.

besser wie folgt: Sobald so viel des Niederschlages wie möglich durch Ausspülen mit der Spritzasche entfernt ist, fügt man zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu und benetzt, durch Neigen der Schale und Reiben mit dem Glasstabe, die ganze mit Kupferoxyd bedeckte Fläche damit. Zwei Tropfen der Säure genügen stets, bei richtiger Arbeit, um alles Kupferoxyd zu lösen. Nun bereitet man sich ein neues, kleines Filter vor, spült die Wandung der schiefgehaltenen Schale einmal mit heißem Wasser ab, so daß die ganze Flüssigkeitsmenge nahe dem Ausgusse zu liegen kommt, erhitzt die immer noch schief gehaltene Schale über sehr kleinem Flämmchen zum Sieden und fällt nun tropfenweise mit Kalilauge, bis das Kupferoxyd braun fällt und so bleibt (ein großer Überschuß an Alkali ist hiebei zu vermeiden, weil das Kupferoxyd merklich darin löslich ist).<sup>1)</sup> Hierauf gießt man den ganzen Schaleninhalt rasch auf das kleine Filter und spült sofort einmal mit Wasser nach. Jetzt ist alles Kupferoxyd auf dem Filter. Man wäscht mit heißem Wasser völlig aus, trocknet beide Filter, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert die Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse und glüht zunächst gelinde im bedeckten Tiegel und hierauf mit der vollen Bunsenflamme und wägt. Bei richtiger Ausführung liefert diese Methode fast theoretische Werte; meistens sind die Resultate ein klein wenig zu hoch.

## 2. Bestimmung als Kupfersulfür.

Man erhitzt die Lösung, welche auf 100 *ccm* ca. 5 *ccm* konzentrierte Säure (am besten Schwefelsäure) enthält, zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff bis zum Kaltwerden der Lösung ein. War die richtige Säuremenge vorhanden, so setzt sich der Niederschlag rasch grobflockig ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen farblos. Ehe man zur Filtration schreitet, bereitet man sich das Waschwasser, indem man durch die lange Röhre einer Spritzflasche rasch Schwefelwasserstoff durch das darin befindliche Wasser leitet (1 Minute), dann das kurze Rohr mit einem Gummischlauch und Glasstab verschließt und kräftig schüttelt. Sobald keine Blasen mehr durch die Waschflasche gehen, ist das Wasser gesättigt, was nach höchstens einer Minute der Fall ist.

Nun bringt man ein Filter in einen mit Platinkonus versehenen Trichter, befestigt den Trichter in einer Saugflasche und filtriert anfangs ohne Druck, sorgt aber, daß das Filter immer gefüllt bleibt. Ist aller Niederschlag auf dem Filter, so wäscht man mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, indem man auch hiebei das Filter immer voll hält. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis 1 *ccm*

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 168.

des Waschwassers mit Methylorange keine Rotfärbung mehr zeigt. Nun erst läßt man die Flüssigkeit völlig abfließen, saugt mit ganz schwachem Drucke den Niederschlag möglichst trocken und trocknet hierauf vollständig durch Erhitzen des Trichters im Trockenschranke bei 90—100°.

Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen gewogenen Roseschenschen Tiegel<sup>1)</sup> (von unglasiertem Porzellan),

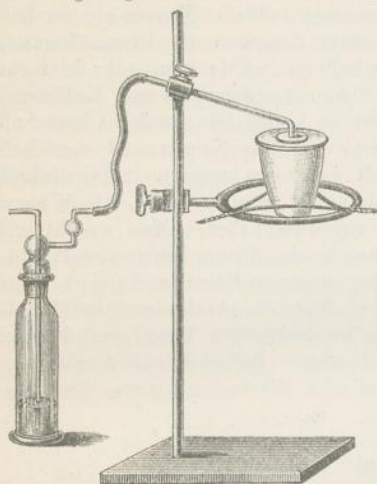
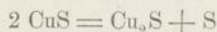


Fig. 33.

äschert das Filter in der Platinspirale ein, läßt die Asche zunächst auf einen glasierten Porzellantiegeldeckel fallen und erhitzt nochmals schwach zum Glühen, um sicher zu sein, daß kein unverbrannter Kohlenstoff dabei ist, bringt erst jetzt die Asche in den Tiegel zur Hauptmasse, bestreut mit ein wenig aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Schwefel, setzt den durchlocherten Deckel, wie in Fig. 33 ersichtlich auf, leitet einen trockenen Wasserstoffstrom durch (die Waschflasche ist mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt) und erhitzt zunächst über kleinem Flämmchen und schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners, bei welcher Temperatur das Kuprisulfid in Kuprosulfid übergeht:



Ist der überschüssige Schwefel vertrieben (was leicht daran konstatiert werden kann, daß oben am Deckel keine blaue Flamme mehr sichtbar ist und kein Geruch von  $\text{SO}_2$  mehr wahrgenommen wird), so verstärkt man den Wasserstoffstrom so, daß 8 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche streichen (anfänglich gibt man dem Strome eine Geschwindigkeit von höchstens 4 Blasen pro Sekunde), löscht die Flamme, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen im Exsikkator. Das erhaltene Kuprosulfid muß braunschwarz bis schwarz aussehen und darf keine rotbraunen Stellen ( $\text{Cu}$  oder  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) enthalten, was der Fall ist, wenn beim Erkalten der Wasserstoffstrom zu schwach war. In diesem Falle fügt man noch ein wenig Schwefel hinzu und erhitzt von neuem.

<sup>1)</sup> Noch viel praktischer ist es, Quarztiegel zu verwenden, weil man den ganzen Vorgang der Umwandlung des  $\text{CuS}$  in  $\text{Cu}_2\text{S}$  sehen kann.



Bemerkung: Der zu diesem Versuche verwendete Schwefel darf selbstredend beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Daher ist es zweckmäßig, aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten Schwefel zu verwenden.

Der Grund, weshalb beim Auswaschen des Kuprisulfids der Niederschlag von Anfang bis Ende mit der Waschlösung bedeckt sein muß, ist der: Setzt man das feuchte Kupfersulfid der Luft aus, so wird es rasch oxydiert, und beim Aufgießen von Schwefelwasserstoff das durch Oxydation entstandene Salz ( $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) in kolloidales Kuprisulfid verwandelt, welches als Pseudolösung durch das Filter geht und beim Zusammentreffen mit dem säurehaltigen Filtrat koaguliert. Hält man den Niederschlag aber bedeckt, so findet keine Oxydation statt und das Filtrat bleibt klar.

Anstatt das Kuprosulfid in Kuprisulfid zu verwandeln, hat man vorgeschlagen, dasselbe durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen und dieses zu wägen. Wenn es auf den höchsten Grad von Genauigkeit ankommt, darf das nicht geschehen, denn das geglühte Produkt ist immer schwefelsäurehaltig. Will man die Umwandlung doch vornehmen, so erhitzt man das Sulfid in einem glasierten Porzellantiegel zunächst über ganz kleiner Flamme, so daß die Masse nicht schmilzt, steigert allmählich die Hitze, erhitzt schließlich vor dem Gebläse und wägt als  $\text{CuO}$ . Das so erhaltene Kupferoxyd enthält sehr wenig Schwefelsäure, so daß die Resultate, obgleich ca. 0.1% zu hoch, immerhin brauchbar sind, bei Anwendung von nicht mehr als 0.2 g. Holthof<sup>1)</sup> gibt an, daß man völlig sulfatfreies Kupferoxyd erhält, wenn man das Kuprisulfid im schrägliegenden Porzellantiegel naß verbrennt.

### 3. Bestimmung als Rhodanür nach Rivot.<sup>2)</sup>

Die neutrale oder schwach schwefel- oder chlorwasserstoffsäure Lösung (oxydierende Körper dürfen nicht zugegen sein) versetzt man mit schwefliger Säure im Übersusse<sup>3)</sup> und hierauf tropfenweise, unter beständigem Umrühren mit Rhodanammonium in geringem Übersusse, wobei zuerst ein grünlicher Niederschlag von Kupri- und Kuprorhodanid ausfällt, der nach dem Umrühren rein weiß wird. Man läßt nun den Niederschlag sich vollständig absetzen, wozu mehrere Stunden erforderlich sind, filtriert durch ein bei 110—120° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem  $\text{SO}_2$ -haltigem, später mit reinem Wasser, bis das Filtrat nur

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Ch. 28 (1889), S. 680.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 38 (1854), S. 868, ferner: R. G. van Name, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901), S. 230 und Busse, Zeitschr. f. analyt. Ch. 17 (1878), S. 53 und 30 (1902), S. 122.

<sup>3)</sup> Statt schwefliger Säure, kann man auch Ammonbisulfid anwenden. Das Bisulfid stellt man dar durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit  $\text{SO}_2$ .

noch eine schwache Rötung mit Ferrichlorid gibt, trocknet bei 110—120° C und wägt. R. Philipp fand nach dieser Methode als Mittel von 12 Versuchen 99·95%, statt 100% Kupfer. Das Kupfer-rhodanür läßt sich sogar bei 160° C ohne Zersetzung trocknen, erst bei 180° C beginnt die Zersetzung. Ausgezeichnete Dienste leisten die Gooch-Neubauer-Platintiegel bei der Bestimmung des Kupfers als Rhodanür. Der Niederschlag filtriert sich sehr rasch und nie erhält man ein trübes Filtrat. Nach beendeter Bestimmung schüttet man den größten Teil des Niederschlages aus dem Tiegel und entfernt die Reste durch Lösen in warmer Salpetersäure.

#### 4. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers.

Diese genaueste und bequemste aller Kupferbestimmungsmethoden wurde zuerst 1864 von W. Gibbs<sup>1)</sup> in die analytische Chemie eingeführt.

Das Kupfer läßt sich aus saurer, alkalischer und neutraler Lösung mittels des Stromes abscheiden, aber nur die Abscheidung aus saurer Lösung ist von Belang. Am schönsten scheidet es sich aus einer salpetersäurehaltigen Lösung ab (Luckow,<sup>2)</sup> Hampe), wenn der Salpetersäuregehalt 8—10% nicht übersteigt.

Ausführung: Die Lösung des Sulfats oder Nitrats, nicht aber die des Chlorids, bringt man in eine Platinschale, deren innere Wandung mattiert und tadellos rein sein muß, fügt, falls eine neutrale Lösung vorliegt, 10 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·20 hinzu, füllt mit Wasser auf 100—150 *ccm* auf und elektrolysiert mit einem Strome von 0·2 Ampère,<sup>3)</sup> bei einer Klemmenspannung von 2·0 bis 2·5 Volt. Nach 12 Stunden ist die Fällung beendet, wovon man sich leicht überzeugen kann durch Nachgießen von Wasser und Beobachten, ob an der neubenenetzten Fläche der Schale nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch Kupfer niedergeschlagen wird, was bei Anwendung von Kupfermengen bis zu 0·3 *g* nie der Fall ist. Nun wird, ohne den Strom zu unterbrechen, das Kupfer (genau wie bei Blei angegeben) ausgewaschen, bis keine Blasen mehr an der Anode auftreten. Dann erst wird der Strom unterbrochen und das Metall so rasch wie möglich mit Wasser, hierauf mit absolutem (über Kalk destilliertem) Alkohol gewaschen, durch ganz schwaches Er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1874), S. 334.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 1.

<sup>3)</sup> Man kann auch mit stärkeren Strömen, z. B. mit solchen von 1 bis 1·5 Ampère arbeiten, wodurch natürlich die Dauer der Elektrolyse wesentlich abgekürzt wird (0·4 *g* Cu lassen sich dann in 4—5 Stunden abscheiden). Will man die Elektrolyse über Nacht gehen lassen, so wendet man schwache Ströme an.

wärmen bei ca. 80° C getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikator gewogen.

Bemerkung: Das aus salpetersaurer Lösung abgeschiedene Kupfer ist von hellroter Farbe und kristallinischer Struktur und haftet sehr fest an der Schale. Bei der Einwirkung des Stromes nimmt die Säure, indem sie zu Ammoniak reduziert wird, ab. Bei Anwesenheit von zu wenig Säure und Überhandnehmen von Ammoniak scheidet sich das Kupfer als brauner, schwammiger, nicht fest haftender Überzug ab, so daß beim Auswaschen Teilchen davon losgelöst und fortgeführt werden und daher bedeutende Verluste entstehen. Besonders schön erhält man das Kupfer, wenn man dem Bade vor der Elektrolyse 1—2 *ccm* reinen Alkohol hinzufügt.

Enthielt die ursprüngliche Kupferlösung viel freie Salpetersäure, so verdampft man zur Trockene, fügt dann die vorgeschriebenen 10 *ccm* Salpetersäure hinzu, füllt auf 100—150 *ccm* auf und elektrolysiert. Enthielt aber die ursprüngliche Kupferlösung viel freie Schwefelsäure, so neutralisiert man mit Ammoniak und fügt dann die Salpetersäure hinzu etc. oder man unterwirft die schwefelsaure Lösung direkt nach dem Verdünnen mit Wasser der Elektrolyse und verfährt genau, wie oben angegeben. Die aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen Kupferüberzüge sind nicht so lebhaft rot wie die aus salpetersaurer Lösung erhaltenen; die Resultate sind aber ebenso gut. Ich will bemerken, daß man in der Wärme die Elektrolyse in beiden Fällen abkürzen kann, allein die Beschläge sind nie so schön, wie die in der Kälte erzeugten.

### Kadmium = Cd; At.-Gew. = 112.4.

Bestimmungsformen: Metallisches Kadmium, elektrolytisch; Kadmiumsulfat  $\text{CdSO}_4$ , Kadmiumoxyd  $\text{CdO}$ .

#### 1. Elektrolytische Bestimmung des Kadmiums.

Von allen Bestimmungsmethoden des Kadmiums ist die elektrolytische nicht nur die bequemste, sondern weitaus die genaueste, und von den vielen Methoden der Elektrolyse dieses Metalls kann nur die von Beilstein und Jawein<sup>1)</sup> empfohlen werden. Nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen verfährt man am besten wie folgt: Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einem Tropfen Phenolphthalein und hierauf mit reiner Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Nun fügt man unter beständigem Umrühren so lange eine Lösung von 98<sup>0</sup>/<sub>100</sub>igem Cyankalium hinzu, bis sich der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag von Kadmiumhydroxyd

<sup>1)</sup> B. B. 12 (1879), S. 446.

vollständig gelöst hat, und hierauf noch ein wenig mehr der Cyankaliumlösung, verdünnt mit Wasser auf 100—150 *ccm* und elektrolysiert in der Kälte 5—6 Stunden mit einem Strom von 0·5—0·7 Ampère und einer Klemmenspannung von 4·8 bis 5 Volt; hierauf steigert man die Stromstärke auf 1—1·2 Ampère und elektrolysiert weiter 1 Stunde lang. Arbeitet man in dieser Weise, so wird alles Kadmium (wenn nicht mehr als 0·5 *g* vorhanden sind) als fest anhaftendes, mattes, fast silberweißes Metall abgeschieden. Nun unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit rasch ab,<sup>1)</sup> wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther, trocknet und wägt. Versuche, welche v. Girsewald ausführte, lieferten tadellose Resultate.

Bemerkung: Elektrolysiert man mit einem Strom von 0·5 Ampère, so wird nach 12 Stunden nicht alles Kadmium abgeschieden: verstärkt man aber den Strom, wie oben angegeben, zum Schlusse auf 1 Ampère, so geschieht dies sicher nach 6—7 Stunden. Von vornherein mit dem starken Strome zu arbeiten, ist nicht zu empfehlen, weil sich das Metall dann in schwammiger Form absetzt und beim Auswaschen leicht etwas verloren gehen kann.

## 2. Bestimmung als Kadmiumsulfat.

Nächst der elektrolytischen, ist die Bestimmung des Kadmiums als Sulfat die beste. Ist das Kadmium an eine flüchtige Säure gebunden, so behandelt man die Verbindung in einem gewogenen Porzellantiegel mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Überschusse, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im Luftbade (Porzellantiegel mit Asbestring, vgl. S. 24). Man erhitzt zuerst gelinde und steigert die Temperatur allmählich, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den äußeren Tiegel kann man sogar mit der vollen Flamme eines Teclubrenners erhitzen, ohne befürchten zu müssen, das Kadmiumsulfat zu zersetzen; es ist aber nicht nötig, so hoch zu erhitzen. Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, ist die Operation beendet. Das Kadmiumsulfat stellt eine rein weiße, in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit lösliche Masse dar.

Hat man das Kadmium aus einer Lösung als Sulfid abgeschieden, so bringt man den größten Teil des Niederschlages in einen

<sup>1)</sup> Man versäume nie, die abgegossene Flüssigkeit auf Kadmium zu prüfen. Zu diesem Zwecke leitet man  $H_2S$  in die abgegossene cyanalkaliumhaltige Lösung ein. Größere Mengen Kadmium geben sich durch das Entstehen eines gelben Niederschlages, geringe Mengen durch eine Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Ein vorheriges Ansäuern der Lösung mit Salzsäure ist, wie früher angegeben, ganz überflüssig.

geräumigen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Uhrglase und behandelt mit Salzsäure (1 : 3) im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gelöst und die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, spült man das Uhrglas in den Tiegel ab, stellt den Tiegel unter den Trichter und löst den am Filter noch haftenden Niederschlag durch Auftröpfeln von heißer Salzsäure (1 : 3), wäscht mit heißem Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Resultate vorzüglich.

#### Die Abscheidung des Kadmiums als Sulfid.

Die oft empfohlene Bestimmung des Kadmiums als Sulfid muß, weil unbrauchbar, verworfen werden. Es ist nicht möglich, reines Kadmiumsulfid aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten; stets ist der Niederschlag durch basisches Salz ( $\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{S}$  —  $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$  etc.) verunreinigt, einerlei ob die Fällung in der Kälte oder in der Wärme, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke (Druckflasche) vorgenommen wird, und zwar enthält der Niederschlag um so mehr von dem basischen Salz, je reicher die Lösung an Säure ist. Man erhält also stets viel zu hohe Resultate, bis zu 5% zu hoch! Follenius<sup>1)</sup> suchte die Methode dadurch zu einer brauchbaren zu gestalten, daß er einen aliquoten Teil des getrockneten und gewogenen Niederschlages in einem Strom von Schwefelwasserstoff schwach glühte. War das Sulfid mit Sulfat verunreinigt, so gelang es ihm, letzteres in Sulfid zu verwandeln, so daß er recht brauchbare Resultate erhielt. War aber Chlorid vorhanden, so sublimierte dieses zum größten Teile fort, wodurch viel zu niedrige Resultate erhalten wurden. Auch geht es nicht an, das durch basisches Salz verunreinigte Kadmiumsulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bestimmen zu wollen, wie bei Zink und Kupfer angegeben, denn das Kadmiumsulfid ist so flüchtig, daß bedeutende Verluste entstehen würden.

Sehr zu empfehlen ist dagegen die Abscheidung des Kadmiums als Sulfid aus stark schwefelsaurer Lösung (auf 100 *ccm* Lösung 2—7 *ccm* konzentrierte Säure), weil man dadurch einen leicht filtrierbaren Niederschlag erhält, der durch Lösen in heißer Salzsäure (1 : 1) und Verdampfen mit Schwefelsäure ohne Verlust in Sulfat übergeführt und gewogen werden kann.

### 3. Bestimmung als Kadmiumoxyd.

Kadmiumkarbonat und Kadmiumnitrat lassen sich durch heftiges Glühen leicht in Oxyd verwandeln.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. XIII. (1874), S. 422.

Man fällt das Kadmium aus seinen Lösungen, bei Siedehitze, mit Kaliumkarbonat in geringem Überschusse als Karbonat, läßt bei Wasserbadtemperatur längere Zeit stehen und filtriert nach dem völligen Absitzen des Niederschlages, wäscht mit heißem Wasser und trocknet. Von dem trockenen Niederschlage bringt man so viel wie möglich auf ein Uhrglas und stellt letzteres vorläufig beiseite. Das Filter, an welchem noch kleine Mengen des Niederschlages haften, wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und fängt die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel auf, verdampft zur Trockene, fügt jetzt die auf dem Uhrglase befindliche Hauptmenge des Niederschlages hinzu, und erhitzt anfangs sehr gelinde, indem man den offenen Tiegel hoch über die ganz kleine Flamme eines Teclubrenners stellt und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die Masse gleichmäßig braun geworden ist. Nun steigert man ganz allmählich die Hitze, bis man schließlich die volle Temperatur des Teclubrenners erhält. Hierbei lasse man den inneren Flammenkegel den Boden des Tiegels nicht berühren, weil sonst reduzierende Gase in den Tiegel gelangen und einen Teil des Oxyds zu Metall reduzieren, welches sich leicht verflüchtigt.<sup>1)</sup> Das so erhaltene Kadmiumoxyd stellt ein braunes Pulver dar, das ganz unsmelzbar, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist.<sup>2)</sup>

Bemerkung: Die Fällung des Kadmiums mittels Natriumkarbonat ist nicht statthaft, weil der Niederschlag dann immer Alkali zurückhält, das durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, was bei der Fällung mit Kaliumkarbonat nicht der Fall ist.

### Trennung der Sulfobasen von den Metallen der vorhergehenden Gruppen.

Durch Schwefelwasserstoff werden aus saurer Lösung nur die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt und somit die Trennung bewerkstelligt. Zu bemerken ist, daß Zink leicht mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe namentlich mit dem Kupfer ausgefällt wird; ist aber genügend Mineralsäure vorhanden, so fällt kein Zinksulfid aus. 100 *ccm* Flüssigkeit sollen wenigstens 5 bis 7 *ccm* konz. Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure enthalten.

#### Beispiel: Analyse des Messings.

<sup>1)</sup> Filtriert man das Kadmiumkarbonat durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht im elektrischen Ofen, so geht die Umwandlung des Kadmiumkarbonates in Oxyd glatt von statten und man riskiert nie Verluste zu erleiden.

<sup>2)</sup> Das durch Glühen des Kadmiumnitrats erhaltene Oxyd stellt ein schwarzes kristallinisches Pulver dar.

Legierung von Kupfer und Zink (mit geringen Mengen Zinn, Blei, Eisen und Nickel).

Man löst ca. 0.4—0.5 g der Legierung [am besten in Form von Bohrspänen]<sup>1)</sup> in einer 200 ccm fassenden, mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale, in ca. 20 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man im Wasserbade bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit wenig Salpetersäure, löst in ca. 50 ccm heißen Wassers, rührt um und läßt die fast immer vorhandene Metazinnsäure sich absetzen, filtriert und wäscht mit heißem selpetersäurehaltigem Wasser aus, trocknet und bestimmt das Zinn nach Seite 165. Das Filtrat versetzt man in der Kälte mit 3 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und erhitzt dann sorgfältig über freier Flamme bis zum Auftreten von schweren weißen Dämpfen von Schwefelsäure. Nach dem Erkalten versetzt man den Rückstand mit 50 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol, rührt um, filtriert, wäscht und bestimmt das Bleisulfat nach Seite 128. Das Filtrat vom Bleisulfat verdampft man bis zur völligen Verjagung des Alkohols, fügt 100 ccm Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten derselben, filtriert das Kupfersulfid, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 ccm 20 ccm  $\frac{2}{1}$  n.-Schwefelsäure enthält und zum Schlusse mit reinem Schwefelwasserstoffwasser, trocknet und bestimmt das Kupfer nach Seite 135 als  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Das Filtrat vom Kupfersulfid dampft man auf ein kleines Volumen ein, um den Schwefelwasserstoff völlig zu verjagen, oxydiert durch Zusatz von etwas Bromwasser und kocht, fällt das Eisen mit Ammoniak und filtriert. Um sicher zu sein, daß der Niederschlag kein Zink enthält, löst man denselben in wenig Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Das filtrierte und gewaschene Eisenhydroxyd wird nach dem Glühen im Porzellantiegel als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen (vgl. S. 72).

Die beiden Filtrate vom Eisenhydroxyd säuert man schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt auf ca. 50° C und bestimmt das Zink als Zinksulfid nach der Aussalzmethode Seite 119. Zur Bestimmung des Nickels verdampft man das Filtrat des Zinksulfids zur Trockene, zerstört die Ammonsalze durch schwaches Glühen, löst den Glührückstand in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet aus dieser Lösung das Nickel, nach Seite 103, als  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  ab und bestimmt als Oxyd oder als Metall.

<sup>1)</sup> Die Bohrspäne sind meist mit Fett verunreinigt, weshalb man sie vor dem Abwägen mit Äther wäscht. Vgl. S. 171 Fußnote.

## Trennung der Sulfobasen voneinander.

### 1. Trennung des Quecksilbers von Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium.

#### Methode von Gerhard v. Rath.

**Prinzip:** Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Merkurisulfids in kochender, verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1·2—1·3) und die Löslichkeit der übrigen Sulfide in dieser Säure.

**Ausführung:** Die Lösung, welche das Quecksilber nur in der Merkuriform enthalten darf, wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, hierauf in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von obiger Konzentration längere Zeit gekocht, mit ein wenig Wasser verdünnt, filtriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Merkurisulfid ist stets mit Schwefel und, bei Anwesenheit von viel Blei, mit Bleisulfat verunreinigt. Man löst es daher in möglichst wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel und Bleisulfat ab und fällt das Quecksilber nach Volhard mit Schwefelammonium (vgl. S. 123, b). Sollte beim Behandeln mit Königswasser etwas Bleisulfat in Lösung gegangen sein, so wird dieses bei Zusatz von Schwefelammonium und Kalilauge in Bleisulfid übergehen, während das Quecksilber als Sulfosalz in Lösung geht. In diesem Falle filtriert man das Bleisulfid ab, wäscht mit verdünnter Kalilauge und scheidet erst dann, wie auf Seite 123 beschrieben, das Quecksilber als Sulfid ab.

### 2. Trennung des Wismuts vom Blei und Kadmium.

#### a) Methode von Löwe.

**Prinzip:** Die Trennung beruht darauf, daß Wismutnitrat durch Wasser leicht in unlösliches basisches Salz verwandelt wird, während Blei- und Kadmiumnitrat hierbei keinerlei Veränderung erleiden.

**Ausführung:** Die Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure verdampft man im Wasserbade bis zur sirupdicken Konsistenz, fügt Wasser hinzu, rührt gehörig mit einem Glasstabe um und verdampft wieder, fügt von neuem Wasser hinzu und wiederholt diese Operation so oft, bis auf weiteren Wasserzusatz keine milchweiße Trübung mehr entsteht, ein Zeichen, daß die Umwandlung des Wismutnitrats in das basische Salz:  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NO}_3\text{OH}$  vollständig statt-



gefunden hat. Nun setzt man eine kalte Lösung von Ammonnitrat ( $1 \text{ NH}_4\text{NO}_3 : 500 \text{ H}_2\text{O}$ ) hinzu und läßt unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen, um sicher zu sein, daß alles Bleinitrat in Lösung geht. Hierauf filtriert man und wäscht mit der verdünnten Ammonnitratlösung völlig aus, trocknet den Niederschlag, bringt so viel wie möglich davon in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein,<sup>1)</sup> fügt die Asche zur Hauptmasse hinzu, glüht anfangs gelinde, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners und wägt als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Aus dem Filtrat scheidet man das Blei nach Seite 128 als Sulfat ab und wägt es. Weniger gut ist es, dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid abzuscheiden und letzteres, nach gelindem Erhitzen mit Schwefel im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome, zu wägen.

#### b) Methode von Jannasch.

Prinzip: Die Trennung beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide. Das Wismutbromid ist ziemlich leicht flüchtig, das Bleibromid nur sehr schwer.

Ausführung: Die Lösung der Nitrats verdampft man zur Trockene, fügt 100 *ccm* Wasser und hierauf genügend starke Salzsäure hinzu, um eine klare Lösung zu erhalten, setzt hierauf einige Tropfen rauchende Salpetersäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein.<sup>2)</sup> Die gefällten Sulfide werden nun sofort filtriert, der Niederschlag bei  $100^\circ$  im Kohlensäurestrom getrocknet, so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen Achatmörser gebracht, das Filter verascht, der Hauptmasse zugesetzt, mit dem Pistill fein verrieben, hierauf ohne Verlust in ein gewogenes Porzellanschiffchen und in die in Fig. 34, S. 146 angegebene Zersetzungsröhre R von schwerschmelzbarem Glase gebracht.<sup>3)</sup> Zunächst leitet man einen trockenen Kohlensäurestrom durch den Apparat und erhitzt dabei die Substanz ganz gelinde mit einem kleinen Flämmchen, um den Niederschlag vollkommen trocken zu erhalten. Das vorn in der Röhre R sich kondensierende Wasser wird durch sorgfältiges Erhitzen in die Vorlage E getrieben.

<sup>1)</sup> Noch besser ist es nach Seite 142, zu verfahren.

<sup>2)</sup> Durch den Zusatz der rauchenden Salpetersäure erhält man beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  einen stark mit Schwefel verunreinigten Niederschlag, der aber viel leichter durch Brom zersetzt wird als die reinen Sulfide.

<sup>3)</sup> Dem Zersetzungsröhre R gibt man zu dieser Bestimmung die Form wie in Fig. 34 II, also ohne Kugel. Für die Fehleranalyse und andere natürliche Sulfide dagegen ist die Kugelhöhre vorteilhafter.

Nun schaltet man die mit Brom<sup>1)</sup> beschickte Flasche A ein und leitet Kohlensäure durch; letztere führt Bromdampf mit, zunächst durch die mit Kalzitstücken gefüllte, aufrechtstehende Chlorkalziumröhre, hierauf durch die in B befindliche konzentrierte Schwefelsäure, dann durch die mit Glasperlen beschickte Röhre C (die Glasperlen sind mit wenigen Tropfen Schwefelsäure benetzt) und schließlich

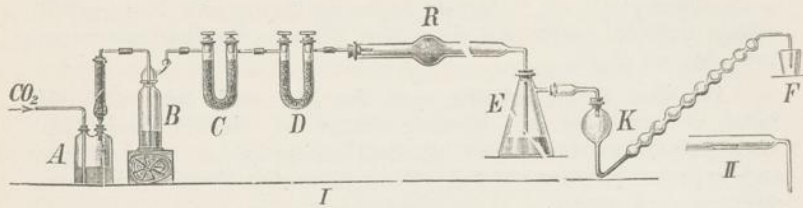


Fig. 34.

durch die mit Glaswolle gefüllte Röhre D, wodurch der Bromdampf vollständig trocken zur Substanz gelangt. Man erhitzt die Substanz über kleiner Flamme, welche man fortwährend in Bewegung hält, wobei das gelbe Wismutbromid abdestilliert und sich zum Teil vorn in der Spritze der Röhre kondensiert, zum Teil aber in die mit verdünnter Salpetersäure ( $1 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) beschickten Vorlagen E und K gelangt. Nun erhitzt man die im Schiffschen befindliche Substanz sorgfältig von neuem, wobei wieder gelbes Wismutbromid entsteht, das wiederum möglichst vollständig in die Vorlage E hindüberdestilliert wird. Schließlich erhitzt man die Substanz noch stärker, bis das zurückbleibende Bleibromid eben schmilzt. Tritt nun kein gelbes Sublimat mehr auf, so ist die Zersetzung beendet und man läßt im Bromstrom erkalten. Das aus der 10-Kugelröhre K entweichende Brom leitet man in Alkohol, welcher sich im Becherglas F befindet. Ist der Apparat kalt, so schaltet man die Bromflasche A wieder aus und leitet längere Zeit Kohlensäure durch, um das überschüssige Brom zu verjagen. Nun wird das Schiffschen mit dem Bleibromid gewogen und aus dem Gewicht des gefundenen  $\text{PbBr}_2$  das Blei berechnet. Zur Kontrolle löst man das Bleibromid in frischbereitetem Chlorwasser, versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdampft bis zur völligen Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zuerst im Wasserbade und schließlich

<sup>1)</sup> Das zu dieser Bestimmung zu verwendende Brom muß chlorfrei sein und wird wie folgt bereitet: 50–60 ccm des käuflichen Broms versetzt man in einem gut schließenden Scheidetrichter mit einer 10%igen Bromkaliumlösung, schüttelt kräftig durch und trennt das Brom in einem Scheidetrichter von der wässrigen Alkalilösung. Das abgelassene Brom wäscht man noch zwei- bis dreimal mit Wasser und erhält das Brom so völlig chlorfrei.

über freier Flamme bis zum Auftreten von dicken Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten setzt man Wasser und Alkohol hinzu, filtriert und bestimmt das Gewicht des Bleisulfats nach Seite 128. Um das Wismut zu bestimmen, gießt man die in E und K enthaltene salpetersaure Lösung in ein Becherglas, filtriert, wenn nötig, vom ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft auf ein kleines Volumen, scheidet das Wismut mittels Ammonkarbonat ab und bestimmt es nach Seite 133 als Metall.

Außer diesen soeben geschilderten Trennungsmethoden von Blei und Wismut gibt es eine Menge andere, welche diesen beiden in jeder Beziehung nachstehen (vgl. Olav Steen, Zeitschrift für angewandte Chemie 1895, S. 530), weshalb ich deren nähere Schilderung hier unterlassen will.

### 3. Trennung des Wismuts von Kupfer.

Man versetzt die Lösung mit Ammonkarbonat und Ammoniak im Überschusse, erwärmt gelinde und filtriert. Den Niederschlag von basischem Wismutkarbonat, der fast immer geringe Menge Kupfer enthält, löst man in Salpetersäure auf und wiederholt die Trennung mit Ammonkarbonat, reduziert den schließlich erhaltenen Niederschlag von basischem Wismutsalz durch Schmelzen mit Cyankalium und bestimmt nach Seite 133 als Metall.

Zur Bestimmung des Kupfers vereinigt man die beiden Filtrate, verdampft, um das Ammonkarbonat zu vertreiben, säuert mit Schwefelsäure an, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt nach Seite 135 als Kupfersulfür, oder man scheidet das Kupfer aus der schwefelsauren Lösung durch Elektrolyse ab nach Seite 138 und bestimmt als Metall.

Nach Fresenius und Haidlin läßt sich das Wismut recht gut mittels Cyankalium vom Kupfer trennen. Zu diesem Behufe wird die saure Lösung mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse gefällt, dann Cyankalium hinzugefügt, erwärmt und filtriert. In Lösung befindet sich alles Kupfer, im Rückstand alkalihaltiges Wismutoxyd. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, fällt mit Ammonkarbonat und bestimmt nach Seite 133 als Metall. Das kupferhaltige Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, um die Cyanverbindungen zu zerstören, und bestimmt das Kupfer elektrolytisch nach Seite 138.

### 4. Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse.

Diese Trennung beruht darauf, daß das Blei aus einer Lösung von bestimmtem Salpetersäuregehalte durch schwache Ströme quan-

titativ als  $\text{PbO}_2$  an der Anode abgeschieden wird, während sich das Kupfer entweder gar nicht oder nur teilweise an der Kathode abscheidet. Nach der völligen Abscheidung des Bleies gießt man die kupferhaltige Lösung in eine zweite gewogene Schale, stumpft die überschüssige Säure mit Ammoniak ab und elektrolysiert weiter, wobei das Kupfer an der Kathode quantitativ zur Ausscheidung gelangt.

**Ausführung:** Man bringt die Lösung der beiden Nitate in eine mattierte Classensche Schale, fügt 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·35—1·38 hinzu, verdünnt auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei 50—60° mit einem Strome von 1 bis 1·5 Ampère und einer Klemmenspannung von 1·4 Volt. Nach 3—4 Stunden ist meistens alles Blei an der Anode (Schale) in Form eines festhaftenden, braunen Überzuges als Peroxyd abgeschieden. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen (vgl. S. 131), und behandelt das  $\text{PbO}_2$  nach Seite 131. Die abgeheberte Lösung dampft man auf ca. 130 *ccm* ein, fügt Ammoniak zu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich mit dunkelblauer Farbe löst, hierauf 10 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·20 und elektrolysiert mit einem Strome von 1 Ampère bei 2·2—2·5 Klemmenspannung. Die Schale dient diesmal als Kathode, während man eine gewogene, mattierte Scheibenelektrode als Anode verwendet, damit, falls noch Spuren von Blei vorhanden sein sollten, diese bestimmt werden können. Letztere scheiden sich an der mattierten Scheibenelektrode ab. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen, aus und ermittelt das Gewicht des Kupfers und des  $\text{PbO}_2$ .

**Bemerkung:** Diese Methode liefert außerordentlich genaue Resultate. Bei größeren Bleimengen empfiehlt es sich, die Elektrolyse mit schwächeren Strömen, als oben angegeben, zu beginnen (ca. 0·5 Ampère) und nach einer Stunde die Stromstärke auf 1·5 Ampère zu erhöhen. So erhält man das Bleiperoxyd stets als fest anhaftende Schicht, während, wenn man die Elektrolyse mit starken Strömen beginnt, sich das Bleiperoxyd manchmal nicht festhaftend an der Anode abscheidet.

Sind nur kleine Mengen von Kupfer und Blei vorhanden, so führt man die Elektrolyse, wie bei Kupfer (S. 138) angegeben, aus, nur wendet man als Anode eine gewogene mattierte Scheibenelektrode an. An dieser scheidet sich alles Blei als Bleiperoxyd ab, während sich alles Kupfer an der Kathode befindet.

##### 5. Trennung des Bleies von Kupfer und Kadmium (weniger gut von Wismut).

Man versetzt die Lösung der Nitate oder Chloride mit Schwefelsäure im Überschusse, verdampft, um die Salpeter- oder

Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, und bestimmt das Blei als Sulfat nach Seite 128.

## 5. Trennung des Kupfers von Kadmium.

### a) Methode von A. W. Hofmann.<sup>1)</sup>

A. W. Hofmann erwähnt, daß man Kupfer und Kadmium voneinander trennen kann durch Kochen der beiden Sulfide mit Schwefelsäure (1 : 5), wobei das Kadmiumsulfid gelöst wird, während das Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. Hofmann scheint diese Trennung nur in qualitativer, nicht in quantitativer Hinsicht geprüft zu haben, aber nichtsdestoweniger ist diese Methode in fast alle Lehrbücher übergegangen, ohne aber Belege für deren Richtigkeit geliefert zu haben. Versuche, die in diesem Laboratorium angestellt wurden, lehrten, daß die Methode in der von Hofmann geschilderten Form nicht zu einer quantitativen Trennung der beiden Metalle verwendet werden kann; dagegen führt sie in der folgenden Modifikation ganz ausgezeichnet zum Ziele.

**Ausführung:** Man versetzt die Lösung der Sulfate mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß auf 4 Teile der wässrigen Lösung 1 Teil Schwefelsäure kommt. Nun erhitzt man die Lösung zum Sieden und leitet während des Siedens 20 Minuten lang einen raschen Strom Schwefelwasserstoff durch, worauf man letzteren abstellt, das Sieden aber noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang fortsetzt. Man filtriert dann sofort die noch heiße Flüssigkeit, indem man dabei den Trichter mit Kohlendioxyd gefüllt hält, und wäscht mit ausgekochtem, heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Das so erhaltene Kupfersulfid läßt sich vorzüglich filtrieren und auswaschen; es enthält aber stets geringe Mengen Kadmiumsulfid, weshalb die Trennung ein zweites Mal wiederholt werden muß. Man spült daher den Niederschlag des Schwefelkupfers in eine Porzellanschale, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockene, versetzt die trockene Masse mit etwas Schwefelsäure (1 : 4) und verdampft so weit als möglich im Wasserbade, um die Salpetersäure möglichst zu vertreiben. Hierauf spült man die Masse, ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenen Schwefel, mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben, fügt auf je 0.3 — 0.5 g Kupfer ca. 150—200 *ccm* Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und wiederholt die Trennung genau, wie oben geschildert. Das nun rein erhaltene Kupfersulfid wird getrocknet und nach Seite 135, als Sulfür bestimmt, oder in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch nach Seite 138, abgeschieden und gewogen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 115 (1860), S. 286.

Zur Bestimmung des Kadmiums fällt man aus den vereinigten Filtraten vom Kupfersulfid das Kadmium in der Kälte mit Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und bringt den größten Teil des nicht gewaschenen Niederschlages mittels eines Spatels in eine Porzellanschale, übergießt das Kadmiumsulfid mit Salzsäure (1 : 3), bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im Wasserbade bis zur völligen Lösung und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes. Nun stellt man die Schale unter den Trichter und löst das noch am Filter haftende Kadmiumsulfid durch Aufträufeln von heißer Salzsäure (1 : 3) und wäscht dann mit Wasser vollständig aus. Den Inhalt der Schale verdampft man nun zur Trockene, löst die trockene Masse in wenig verdünnter Schwefelsäure auf, spült in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt 1 *ccm* konzentrierte Salpetersäure<sup>1)</sup> und noch Schwefelsäure in geringem Überschusse hinzu verdampft im Wasserbade so weit als möglich, vertreibt hierauf den Überschuß der Schwefelsäure im Luftbade und bestimmt als Sulfat nach Seite 140.

Herr Oberer, welcher obige Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, erhielt folgende Resultate:

	Angewandt	Gefunden	Differenz	Gefunden in Pro- zenten des theo- retischen Wertes
1.	Cu = 0·3126 g	0·3130 g	+ 0·0004	100·12
	Cd = 0·2504 g	0·2506 g	+ 0·0002	100·08
2.	Cu = 0·2126 g	0·2125 g	— 0·0001	99·96
	Cd = 0·2504 g	0·2501 g	— 0·0003	99·88
3.	Cu = 0·3126 g	0·3134 g	+ 0·0008	100·25
	Cd = 0·2504 g	0·2496 g	— 0·0008	99·68
4.	Cu = 0·3126 g	0·3120 g	— 0·0006	99·81
	Cd = 0·6259 g	0·6252 g	— 0·0007	99·88
5.	Cu = 0·3142 g	0·3147 g	+ 0·0005	100·16
	Cd = 0·6259 g	0·6248 g	— 0·0011	99·82
6.	Cu = 0·3142 g	0·3150 g	+ 0·0008	100·25
	Cd = 0·6259 g	0·6240 g	— 0·0019	99·69

#### b) Methode von Rivot-Rose.

Man fällt das Kupfer nach Seite 137 als Rhodanür. Das Filtrat von Kupferrhodanür wird mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, gekocht, um das überschüssige Brom zu vertreiben, und hierauf das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und nach Seite 140 in Sulfat übergeführt und gewogen.

Resultate gut.

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Salpetersäure dient zur Oxydation der vorhandenen Filterfasern, welche, wenn nicht zerstört, eine teilweise Reduktion des Kadmiumsulfats bewirken.

c) Methode von Fresenius und Haidlen.

(Die Cyankaliummethode.)

Man versetzt die neutrale Lösung beider Metallsalze mit Cyankalium bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Niederschlages, fügt dann noch etwas (ca. dreimal mehr, als man zur Fällung und zum Wiederauflösen verwendet) Cyankalium zu und fällt mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in der Kälte. Das Kadmium fällt als gelbes Sulfid, während Kupfer als Kaliumcuprocyanid in Lösung bleibt.<sup>1)</sup>

Da das so gefällte Kadmiumsulfid so sehr leicht durchs Filter geht, sogar durch „Hartfilter“, so salzt man den Niederschlag aus. Man versetzt die Lösung mit viel reinem, festem Chlorkalium, rührt um und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Schleicher, und Schülliches Hartfilter. wäscht den Niederschlag zuerst durch Dekantation mit konzentrierter Chlorkaliumlösung und schließlich mit derselben Lösung, nachdem der Niederschlag aufs Filter gebracht worden ist. Zur Bestimmung des Kadmiums kann man den Niederschlag, wegen des noch anhaftenden Chlorkaliums, nicht direkt verwenden und ein Auswaschen mit Wasser ist nicht zu empfehlen, weil der Niederschlag nach Entfernung des Chlorkaliums trüb durchs Filter geht. Man löst ihn daher durch Aufspritzen von heißer Salzsäure (1 : 3), verdampft zur Trockene, löst in Wasser, filtriert, wenn nötig, von ausgeschiedenem Schwefel ab, fügt für je 100 *ccm* Lösung 5—7 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und fällt das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte als leicht filtrierbares Kadmiumsulfid, welches nach Seite 140 in Sulfat übergeführt und bestimmt wird.

Das Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, bis der Geruch von Blausäure nicht mehr auftritt, und bestimmt das Kupfer am bequemsten nach Seite 135 als Sulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Bemerkung: Resultate gut, Methode jedoch sehr umständlich.

d) Die Trennung des Kupfers von Kadmium durch Elektrolyse.

In den früheren Auflagen besprach ich diese Trennungsmethode nicht, weil ich die Methode nicht genügend kannte, bald erhielt ich

<sup>1)</sup> Das Kupfer bleibt aber nur dann quantitativ in Lösung, wenn mehr Cyankalium vorhanden ist, als erforderlich, um das komplexe Salz  $\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{K}_6$  zu erzeugen. Löst man das reine Kaliumcuprocyanid in viel Wasser auf und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, so wird es teilweise unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zersetzt, und zwar hängt die Menge des abgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{S}$  von der Verdünnung ab. Nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium wird kein Kupfersulfür abgeschieden. Eine konzentrierte wässrige Lösung von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$  wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (v. Girsowald, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902); ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 92.

vorzügliche Resultate, bald, aus mir damals unbekanntem Gründen, ganz unbrauchbare Zahlen. So fanden sich oft, namentlich bei kadmiumreichen Bädern, größere oder kleinere Mengen Kadmium beim Kupfer. Ich glaube nun, nachdem die Methode in meinem Laboratorium von R. Philipp gründlich geprüft worden ist, sie auf das wärmste empfehlen zu können.

Die Trennung wird, wie Neumann empfiehlt, in salpetersaurer Lösung ausgeführt.

Nach R. Philipp erhält man stets richtige Resultate, wenn 150 *ccm* Lösung 4—5 *ccm* konzentrierte Salpetersäure, beziehungsweise 10 *ccm* Salpetersäure s. G. 1:2, und nicht mehr als 0.2 *g* Kadmium enthalten, in Platinschalen mit Scheibenelektroden der Elektrolyse unterworfen werden. Dabei muß die Anode in den obersten Schichten der Flüssigkeit sich befinden. Unter diesen Bedingungen wird alles Kupfer bei Anwendung von Strömen von 0.2 bis 0.3 Amp. und 1.9—2.3 Volt Klemmspannung in 12—14 Stunden, bei Strömen von 1 bis 1.5 Amp. und 2.5—2.6 Volt in ca. 5 Stunden frei von Kadmium gefällt. Die Lösung wird nun abgehebert, indem man gleichzeitig Wasser nachfließen läßt, ohne den Strom zu unterbrechen, die Schale dann mit Alkohol gespült, getrocknet und mit dem Kupfer gewogen. Das Filtrat wird nach Zusatz von genügend Schwefelsäure, zur Trockene, verdampft, um das Kadmiumnitrat in Sulfat zu verwandeln, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Seite 139 aus cyankaliumhaltiger Lösung elektrolytisch abgeschieden, oder mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, welches dann nach Seite 140 in Sulfat umgewandelt und gewogen wird.

Bemerkung: Enthält die Lösung, welche man der Elektrolyse unterwirft, auf 150 *ccm* erheblich mehr als 0.2 *g* Kadmium, so scheiden sich während des Auswaschens oft kleinere oder größere Mengen Kadmium auf das Kupfer aus; besonders stark, wenn die Anode tief in die Flüssigkeit taucht. Der Grund dieser nachträglichen Kadmiumabscheidung liegt in der Abnahme der Säurekonzentration, infolge der Verdünnung mit Wasser. Ist man daher genötigt, die Elektrolyse bei Anwesenheit von großen Kadmiummengen auszuführen, was bei kupferarmen Kadmiumlegierungen der Fall ist, so verfährt man, wie oben angegeben, nur wäscht man anfänglich statt mit Wasser, mit 2% iger Salpetersäure — 200—300 *ccm* genügen — und dann mit Wasser aus.

Belege: R. Philipp fand nach der soeben geschilderten Methode bei der Elektrolyse einer Lösung, welche 0.2010 *g* Kupfer und 0.2032 *g* Kadmium enthielt, folgende Kupfermengen: 0.2013 — 0.2009 — 0.2011 — 0.2012 — 0.2013 — 0.2011 — 0.2013 — 0.2010 — 0.2010. Das Kupfer war fast durchwegs frei von Kadmium; in einigen wenigen Fällen war eine minimale Spur Kadmium vorhanden, höchstens  $\frac{3}{10}$  *mg*.



## B. Abteilung der Sulfosäuren.

Arsen, Antimon, Zinn.

(Selen, Tellur, Gold, Platin, Wolfram, Molybdän,  
Vanadin.)

Arsen = As; At.-Gew. = 75.0.

Bestimmungsformen: Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Arsenpentasulfid ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ), Magnesiumpyroarseniat ( $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ).

### 1. Bestimmung als Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Zur Bestimmung des Arsens in Form des Trisulfids muß die Lösung das Arsen in der dreiwertigen Form enthalten, also als arsenige Säure oder als Arsenit.

Man säuert die Lösung stark mit Salzsäure an und fällt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verdrängt hierauf den Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert durch einen bei 105° C getrockneten Goochtiigel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 105° bis zu konstantem Gewicht und wägt das  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

### 2. Bestimmung als Arsenpentasulfid ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) nach Bunsen.<sup>1)</sup>

Modifiziert von Fr. Neher.<sup>2)</sup>

Die Lösung, welche alles Arsen in Form von Arsensäure enthalten muß, wird nach und nach, am besten unter Eiskühlung, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß die Lösung auf 1 Teil Wasser wenigstens 2 Teile konzentrierter Salzsäure enthält. In diese Lösung, welche sich in einem geräumigen Erlenmeyerkolben befindet, leitet man einen möglichst raschen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, verschließt den Kolben und läßt zwei Stunden stehen. Nun filtriert man das Arsenpentasulfid durch einen bei 105° C getrockneten Goochtiigel, wäscht mit Wasser völlig aus, dann mehrmals mit heißem Alkohol, um das nachherige Trocknen zu erleichtern, trocknet bei 105° C und wägt als  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Ein Auswaschen des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff ist unnötig.

Bemerkung: Wenn man genau die oben angegebenen Bedingungen einhält, so erhält man tadellose Resultate. Weicht man um ein geringes hievon ab, so enthält der Niederschlag leicht etwas

<sup>1)</sup> Ann Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

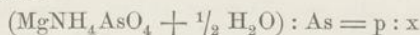
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXI. (1893), S. 45. Vgl. ferner: Brunner und Tomicek, Monatshefte 8, S. 607; Mc. Cay Zeitschr. f. anal. Ch. 27 (1888), S. 682 und J. Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 265 (1890), S. 65.

Trisulfid, wodurch das Resultat zu niedrig ausfällt. Versetzt man die Arsenlösung ohne vorherige Abkühlung zu rasch mit Salzsäure, so genügt die hierbei entwickelte Wärme, um das jedenfalls in der Lösung vorhandene Arsenpentachlorid zum Teil in Arsentrichlorid und Chlor zu spalten, wodurch man, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, ein Gemenge von Arsenpenta- und -trisulfid erhält.

### 3. Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat nach Levol.

Die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthalten muß, versetzt man, auf je 50 *ccm* Lösung, mit ca. 10—20 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Ammonchloridlösung, hierauf tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 20 *ccm* Magnesiamixtur<sup>1)</sup> und dann mit  $\frac{1}{3}$  des Volums der Flüssigkeit an starkem Ammoniak, läßt 12 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$  % igem Ammoniak, zuerst durch Dekantation und dann im Tiegel bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nun trocknet man den Niederschlag bei 110° und stellt den Tiegel in ein Luftbad (Porzellantiegel mit Asbestring, siehe S. 24, Fig. 11), so daß der Boden des Goochtiegels nur 2—3 *mm* vom Boden des äußeren Porzellantiegels entfernt ist, bedeckt den Niederschlag mit einer dünnen Schicht Ammonnitratpulver<sup>2)</sup>, erhitzt zuerst ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator als  $Mg_2As_2O_7$ . Resultate vorzüglich. Statt des Goochtiegels von Porzellan wendet man noch besser die Gooch-Neubauer-Platintiegel an und glüht im Luftbade wie oben angegeben.

Bemerkung: Da der durch Magnesiamixtur erzeugte Niederschlag von der Zusammensetzung:  $Mg(NH_4)AsO_4 + 6 H_2O$  bei 102° C  $5\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser verliert, so hat man vorgeschlagen, den Niederschlag bei dieser Temperatur zu trocknen und das Arsen nach dem Ansatz:



zu berechnen. Es ist aber bei dieser Temperatur nicht möglich, konstantes Gewicht zu erhalten, weshalb diese Art der Bestimmung zu verwerfen ist. Trocknet man den Niederschlag bei 105—110°, so erhält man das Salz fast wasserfrei und bei etwas höherer Temperatur beginnt seine Zersetzung. Die einzig zulässige

<sup>1)</sup> Die Magnesiamixtur wird bereitet durch Lösen von:  
 55 *g* kristallisiertem Magnesiumchlorid } in 650 *ccm* Wasser und verdünnen  
 70 *g* Ammonchlorid }  
 dieser Lösung mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.96) auf 1 *l*.

<sup>2)</sup> Anstatt Ammonnitrat anzuwenden, kann man den Tiegel mit einem durchlochten Deckel versehen und im Sauerstoffstrom erhitzen.

Wägungsform ist die des oben geschilderten Pyroarseniats.

#### Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats nach Levol:

600 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 1 Teil des Salzes auf.

In  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ist das Salz fast unlöslich. Nach J. Fages Virgili (Z. f. anal. Ch. 44 (1905) S. 504) löst sich 1 Teil wasserfreies Magnesiumammoniumarseniat in 24558 Teilen Ammoniakwasser. (Mittel von 3 Versuchen.)

#### Kolorimetrische Bestimmung des Arsens.

Durch passende Verwendung der Gutzeitschen Reaktion (vgl. Bd. I., 4. Aufl., S. 193) ist es dem Verfasser und P. Commen gelungen, folgende kolorimetrische Arsenbestimmung auszuarbeiten, welche gestattet, in kürzester Zeit geringe Arsenmengen, wie sie in manchen Mineralwässern vorkommen, quantitativ an Ort und Stelle zu bestimmen.

Zur Ausführung der Bestimmung ist folgender Apparat erforderlich:

In das 15 *ccm* fassende Glas G (Fig. 35) mit seitlichem Hahnröhre bringt man 1—5 *ccm* des zu untersuchenden Wassers, das höchstens 15 *mg*  $As_2O_3$  im Liter enthalten soll, und hierauf einen sehr dünnen Streifen chemisch reinen Zinks,<sup>1)</sup> setzt das Trichterrohr T auf und beschickt letzteres bis dicht unter die kreisförmige Umbiegung des Kapillarrohres mit konzentrierter Schwefelsäure; dann hängt man einen kleinen Glaszylinder g, wie in der Zeichnung angegeben, ein. Auf dieses Zylinderchen bringt man einen dünnen Bausch von gleichmäßig gezupfter Glaswolle (w). Nun legt man eine Scheibe Silbernitratpapier, dessen Bereitung weiter unter angegeben ist, auf den breiten umgebogenen, mit einem Gummiring versehenen Rand des Trichterrohres T und dichtet durch Beschweren mit einem Bleiringe.<sup>2)</sup>

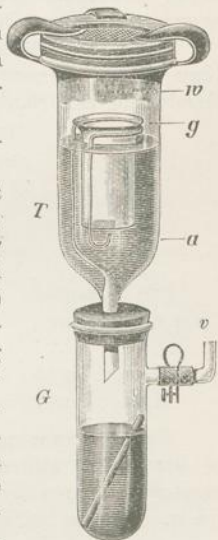


Fig. 35.

<sup>1)</sup> Die Zinkstreifen bereitet man sich durch Auswalzen von auf ca. 150° C erhitztem, ausgehämmerem Zink. Vgl. Bd. I., 4. Aufl., 137.

<sup>2)</sup> Klammern, wie in der Figur angegeben, zur Befestigung des Bleiringes, sind recht praktisch, können aber auch weggelassen werden.

Hierauf läßt man durch das seitliche Hahnrohr mittels eines langstieligen Trichters, von dem nur das untere Ende (v) in der Figur angegeben ist, 10 *ccm* Schwefelsäure (1·5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 8·5 *ccm* Wasser) auf einmal einfließen. Sofort beginnt eine regelmäßige Gasentwicklung. Die Silbernitratscheibe färbt sich bei Anwesenheit von nur  $\frac{1}{100}$  *mg*  $\text{As}_2\text{O}_3$  nach wenigen Minuten deutlich gelb und nach 20 Minuten ist die Operation beendet. Die Silbernitratscheibe bringt man sofort in den Exsikkator und bewahrt vorläufig auf. Hierauf öffnet man den Hahn, entfernt die Trichterröhre T, reinigt dieselbe aber nicht (sie kann so zu einer ganzen Reihe von Bestimmungen verwendet werden), reinigt das Reagenzglas und wiederholt den Versuch unter Anwendung verschiedener Arsenlösungen von bekanntem Gehalt. Man erhält so eine Reihe von gefärbten Scheiben von immer tieferer Nuance, welche 1—2 Tage im Dunkeln im Exsikkator unverändert aufbewahrt werden können. Durch Vergleichung der durch die Probelösung erzeugten Färbung mit der durch die Normallösungen erzeugten findet man leicht den Arsengehalt derselben.

Als Normallösung verwendet man eine solche, welche im Liter 20 *mg* Arsenitrioxyd gelöst enthält, und benützt davon zur Herstellung der Skala:

0·05 <i>ccm</i>	=	0·001 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$
0·1 <i>ccm</i>	=	0·002 <i>mg</i>
0·15 <i>ccm</i>	=	0·003 <i>mg</i>
⋮		⋮
1·00 <i>ccm</i>	=	0·02 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Comment fand:

	I	II	III
Berechnet	14·08	28·1	52·18 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$ pro 1 l.
Kolorimetrisch	15·0	27·5	50 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$ „ 1 l.

Zur Bestimmung des Arsens in einem Mineralwasser genügen in der Regel 100 *ccm*, die man in einer Porzellanschale auf ein möglichst kleines Volum verdampft und mit Schwefelsäure neutralisiert. Die so erhaltene Lösung spült man vorsichtig in das Zeretzungsgefäß und verfährt dann, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Silbernitratscheiben stellt man eine kaltgesättigte Kaliumchloratlösung dar, sättigt diese mit Silbernitrat, tränkt reines Filtrierpapier damit und trocknet im Vakuum über Chlorkalzium im Dunkeln. Die so getrockneten Scheiben taucht man ein zweites Mal in das Silbernitratbad und trocknet wieder. Derartig vorbereitete Scheiben halten sich im Dunkeln unbegrenzt lang.

Unterläßt man den Kaliumchloratzusatz, so gelingt es nicht, rein weiße Scheiben zu erhalten; sie färben sich grauviolett, wodurch die Schärfe der Reaktion bedeutend herabgemindert wird.

### Antimon = Sb; At.-Gew. = 120·2.

Bestimmungsformen: Antimontrisulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), Antimon-tetroxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) und als Metall.

#### 1. Bestimmung als Trisulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

Die beste Methode zur Bestimmung des Antimons ist unstreitig die nachfolgende Trisulfidmethode.

Man leitet zunächst 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff in die kalte, schwachsaure Lösung des Antimonits oder Antimonats, erhitzt hierauf langsam zum Sieden, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen, setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes noch ca. eine Viertelstunde lang fort, entfernt die Flamme und läßt den dichtgewordenen Niederschlag sich absetzen. Nun gießt man die überstehende Lösung durch einen bei  $280-300^\circ\text{C}$  getrockneten und gewogenen Goochtiegel, wäscht den Niederschlag durch vier- bis fünfmalige Dekantation mit  $50-70\text{ cm}$  heißer, verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht, um die Chlorwasserstoffsäure völlig zu entfernen, weiter mit der heißen essigsäuren Waschlösung aus. Zunächst geht, wie F. Henz<sup>1)</sup> in diesem Laboratorium beobachtet hat, die Flüssigkeit vollkommen klar durchs Filter. Nachdem aber die Mineralsäure völlig entfernt ist, zeigt das nun folgende Filtrat einen ganz schwachen Stich ins Orange, herrührend von unwägbarer Spuren von Antimonsulfid. Sobald man diesen Punkt erreicht hat, ist das Auswaschen beendet.<sup>2)</sup>

Nun wird der Niederschlag nach F. Henz am besten wie folgt weiter behandelt:

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1903, S. 22; ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 18.

<sup>2)</sup> Vortmann und Metzel (Z. f. analyt. Ch. 44 [1905], S. 526) haben die wertvolle Beobachtung gemacht, daß man beim Fällen des Antimons mittels  $\text{H}_2\text{S}$  aus stark salzsaurer Lösung in der Hitze, das Antimonsulfid in Form eines grauschwarzen, kristallinischen, sehr leicht zu filtrierenden Niederschlages erhält, der mit Wasser gewaschen werden kann, ohne die geringste Spur von Hydrosolbildung einzugeben. Sie beschreiben die Fällung wie folgt: „Die Lösung, welche das Antimon enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und zwar mit  $24\text{ cm}$  auf je  $100\text{ cm}$  neutraler Lösung; hierauf wird bis zum Sieden erhitzt und dann in die siedend heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Gefäß, in welchem die Fällung vorgenommen wird — am besten ein Erlenmeyerkolben — wird in einen Topf mit siedendem

Man bringt den Tiegel mit dem möglichst trocken gesogenen Niederschlag in das Rohr R, Fig. 36, das sich in einem kleinen

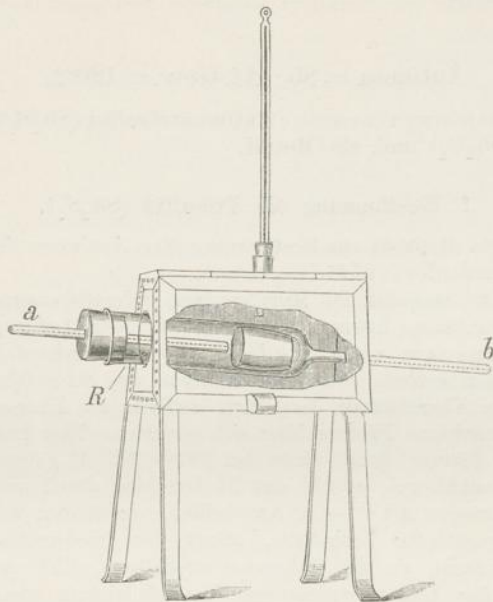


Fig. 36.

18 cm langen und 10 cm hohen keilförmigen, mit Asbestpappe überzogenen Trockenschrank befindet. Hierauf verschließt man das Rohr

Wasser gestellt und darin bis zur Ausführung der Fällung belassen, wobei das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Es ist vorteilhaft, anfangs einen rascheren Schwefelwasserstoffstrom anzuwenden; wenn die Fällung beendet ist, kann man ihn verlangsamen. Das Antimontrisulfid fällt aus dieser Lösung zunächst gelblich aus; je weiter die Fällung vorschreitet, desto röter wird der Niederschlag; nach und nach wird er schwerer und dichter, nimmt eine kristallinische Form an und wird dunkler, schließlich ganz schwarz. Der Übergang in die kristallinische Form wird durch öfteres Schütteln des Kolbens wesentlich beschleunigt. Anfangs, solange der Niederschlag noch gelblich ist, braucht man nicht zu schütteln, später jedoch, wenn er rot geworden, wird die Umwandlung stark beschleunigt, und ist daher ein öfteres Schütteln sehr am Platze. Man schüttle nicht zu heftig, da sonst etwas vom Niederschlag an den Wandungen des Kolbens hängen bleibt und der Umwandlung entzogen wird. Die Dauer des ganzen Prozesses, die Fällung eingerechnet, beträgt 30—35 Minuten. Man erhält zum Schluß einen schweren, dichten, kristallinischen Niederschlag von Antimontrisulfid, der sich schnell absetzt und sehr rasch filtrieren läßt. Man verdünnt nun mit demselben Volum Wasser, am besten, indem man es über die Wandungen des Kolbens fließen läßt, um das

R mit dem mit der Gaseinleitungsröhre a versehenen Kautschukpfropfen und schiebt R bis zu dem Pfropfen in den Trockenschrank hinein.

Zum Schutze des Gummipfropfens während des nachfolgenden Erhitzens ist dessen innere Fläche mit einem Rosetiegeldeckel versehen, der durch Umwickeln des Rohres a mit einem Streifen Asbestpapier in seiner Lage festgehalten wird.

Nun verdrängt man die Luft durch rasches Einleiten von trockenem, luftfreiem<sup>1)</sup> Kohlendioxyd und erhitzt 2 Stunden lang auf 100—130° C. Dadurch, daß sich das Rohr R bis zum Pfropfen in dem heißen Trockenschranke befindet, kann sich nirgends in der Röhre Wasser kondensieren; dieses entweicht vollständig in Form von Dampf bei b.

Jetzt ist der Niederschlag trocken und die Luft völlig aus der Röhre R verdrängt.

Nun zieht man R ca. 5 cm aus dem Trockenschranke heraus

dort anhaftende Sulfid abzuspielen. Beim Verdünnen entsteht fast immer eine gelbe Trübung. Der Grund hiefür liegt darin, daß eine kleine Menge Sulfid in Lösung gegangen ist, da die Säure doch ziemlich stark ist; beim Zusatz von Wasser wird das gelöste Antimon durch den Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Man schaltet den Kolben nun wieder ein, stellt ihn in den Topf mit Wasser, leitet wieder Schwefelwasserstoff durch und schüttelt einigemal um. Nach 2—3 Minuten ist die Flüssigkeit wieder wasserhell und klar. Hierauf läßt man erkalten und filtriert den Niederschlag durch einen Goochtiiegel mit Hilfe der Saugpumpe. Die Filtration geht sehr schnell vor sich und das Filtrat ist immer vollständig klar. Man wäscht einigemal mit Wasser, um die Säure zu entfernen, schließlich mit etwas Alkohol und bringt dann den Niederschlag in den Trockenofen.“ Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigen die obige Angabe vollkommen.

<sup>1)</sup> Um richtige Resultate zu erhalten, ist es unumgänglich nötig, vollständig luftfreies Kohlendioxyd anzuwenden, weil sonst das Antimonsulfid zum Teil zu Oxyd oxydiert wird.

Das luftfreie Kohlendioxyd erhält man am besten durch Anwendung des von F. Henz modifizierten Kippschen Apparats (Chem. Ztg. 1902, S. 386), Fig. 37, S. 160.

Derselbe unterscheidet sich von den gewöhnlichen Apparaten nur durch Anbringung des Heberrohres a, aber gerade dadurch ist der Apparat ganz wesentlich verbessert. Die Beschickung desselben geschieht wie folgt: Zunächst bringt man reine Marmorstücke in den mittleren Raum, öffnet das Hahnenrohr und gießt Wasser durch die obere Kugel ein, bis es durch das Hahnenrohr auszufließen beginnt, worauf der Hahn zuge dreht wird. Jetzt ist alle Luft aus dem Apparat vertrieben und es erübrigt nur, die Salzsäure einzuführen. Zu diesem Zwecke hebt man das Wasser aus dem mittleren Raume, während man gleichzeitig Salzsäure (1 : 4) in die obere Kugel nachgießt. Sobald die Kohlendioxydentwicklung beginnt, schließt man das Rohr a und der Apparat ist zum Gebrauche fertig. Wenn die Säure verbraucht ist, hebt man sie ab und füllt gleichzeitig frische Säure durch die obere Kugel nach, eine Operation, welche vorgenommen werden kann, ohne den Apparat zu demontieren. Selbstverständlich läßt sich die Henzsche Einrichtung auch mit Vorteil auf Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffapparate anwenden.

und erhitzt weitere 2 Stunden lang auf 280—300° C, indem man beständig trockenes Kohlendioxyd einleitet.

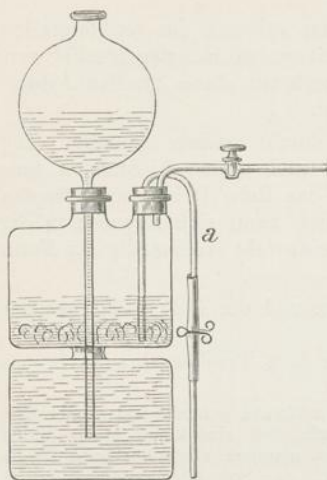


Fig. 37.

Hiebei verflüchtigt sich etwa beigemischter Schwefel und sammelt sich in dem oberen Teile der Röhre R außerhalb des Trockenschranke. Auch zerfällt Antimonpentasulfid glatt in graphitfarbenes Trisulfid<sup>1)</sup> und Schwefel. Nach zweistündigem Erhitzen löscht man die Flamme unter dem Trockenschranke und läßt den Tiegel im Kohlendioxydstrome erkalten. Man verdrängt hierauf das Kohlendioxyd durch trockene Luft, stellt den Tiegel<sup>2)</sup> offen in die Wage und wägt nach halbstündigem Stehen. Das Antimonsulfid ist durchaus nicht hygroskopisch. Durch nochmaliges Erhitzen im Kohlendioxydstrome findet in der Regel keine Gewichtsänderung statt.

## 2. Bestimmung als Tetroxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) (Bunsen).

Diese Methode wurde erst von Bunsen<sup>3)</sup> empfohlen, später aber wieder aufgegeben, weil er sie für ungenau hielt.<sup>4)</sup> Durch die Versuche von Brunk,<sup>5)</sup> Rössing<sup>6)</sup> und Henz<sup>7)</sup> zeigte sich jedoch, daß die Methode, wenn richtig ausgeführt, durchaus zuverlässige

<sup>1)</sup> Nach Paul (Zeitschr. f. anal. Ch. 31 [1892], S. 540) führt man die Umwandlung des Antimonpentasulfides in Trisulfid durch Erhitzen in dem von ihm angegebenen Trockenschranke (vgl. Fig. 20, S. 29) bei 230° C aus. Diese Angabe ist vollkommen richtig, allein die Umwandlung dauert sehr lange, während sie bei 280–300° C unvergleichlich viel rascher stattfindet.

Die Anwendung des Paulschen Trockenschranke, um Antimonpentasulfid in Trisulfid zu verwandeln, kann ich nach den Erfahrungen von F. Henz in diesem Laboratorium nicht empfehlen, weil es sehr schwer ist, die Luft ganz fernzuhalten. In zwei Apparaten, die ich hier anfertigen ließ, war es Henz unmöglich, konstante Zahlen zu erhalten, da das Antimonsulfid, trotz raschen Einleitens von Kohlendioxyd, allmählich in weißes Oxyd verwandelt wurde.

<sup>2)</sup> Damit der Tiegel beim Entfernen aus dem Rohre R nicht durch den an der Mündung des letzteren kondensierten Schwefel verunreinigt wird, schiebt man ein Stück zusammengerolltes, festes Schreibpapier zwischen Tiegel und Rohrwandung und zieht den ersteren mit der Papierrolle heraus.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1858) 106, S. 3.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1878) 192, S. 316.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. (1895) XXXIV, S. 171.

<sup>6)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. (1902) XLI, S. 9.

<sup>7)</sup> loc. cit.



Resultate gibt. In der großen Mehrzahl der Fälle handelt es sich um die Bestimmung des Antimons in Niederschlägen von Tri- und Pentasulfid oder in Gemengen der einen oder anderen Verbindung mit Schwefel. Nach Henz verfährt man wie folgt: Das in der Hitze gefällte Antimonsulfid wird abfiltriert und um etwa beigemengten Schwefel zu entfernen mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther<sup>1)</sup> gewaschen und getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlags, die sich leicht vom Filter ablösen läßt, bringt man vorläufig auf ein Uhrglas. Um die am Filter verbleibenden Sulfidreste zu gewinnen, kocht man das Filter, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, in einem kleinen Porzellanschälchen mit wenig frischbereitetem Ammonsulfid. Nun gießt man die Lösung durch ein kleines Filter in einen 30 *cm* fassenden und gewogenen Porzellantiegel. Das in der Schale verbleibende Filter wird hierauf so oft mit kleinen Mengen Schwefelammonium extrahiert, bis der Eintrocknungsrand über dem Papier nicht mehr braunrot gefärbt wird, ein sicheres Zeichen für die vollendete Extraktion. Die im Porzellantiegel gesammelten Schwefelammoniumauszüge verdampft man zur Trockene, bringt die Hauptmenge des Niederschlags in den Tiegel und oxydiert vorsichtig auf dem Wasserbade mit aufgelegtem Uhrglase, zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und endlich mit rauchender Salpetersäure. Die Oxydation mit der rauchenden Säure wird so lange fortgesetzt, bis aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt ist. Hierauf verdampft man im Wasserbade zur Trockene und verjagt schließlich den größten Teil der Schwefelsäure durch Erhitzen im Tiegelluftbade Fig. 11, S. 24. Die letzten Spuren von Schwefelsäure werden entfernt, indem man den Niederschlag nach wiederholtem Zusatz einiger Kristalle von Ammonnitrat im bedeckten Tiegel erhitzt, bis sich darin keine größeren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Um nun etwa vorhandene Spuren organischer Substanz sicher zu beseitigen, fügt man, wie es Bunsen zuerst vorschrieb, ein wenig Quecksilberoxydpaste hinzu, dampft im Wasserbade vollständig ein, stellt den offenen Tiegel in die Öffnung einer schräg gehaltenen Asbestscheibe und erhitzt unter gutem Abzug langsam über freier Flamme, und dann mit der vollen Flamme eines Teclubrenners. Dabei muß man peinlich darauf bedacht sein, daß keine reduzierenden Gase der Flamme in den Tiegel gelangen, da alsdann sofort Reduktion zu flüchtigem Trioxyd stattfindet und man ganz erhebliche Verluste hat. Zum Schlusse erhitzt man den Tiegel einige Minuten vor einem kräftigen Gebläse, um die letzten Spuren des Oxydationsmittels zu entfernen. In der Hitze ist das Antimon-tetroxyd gelb, nach dem Erkalten aber fast rein weiß. Nach dem Erkalten im Exsikkator, läßt man den Tiegel mit dem Tetroxyd

<sup>1)</sup> Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 263 (1891), S. 372.

20 Minuten in der Wage stehen und wägt. Das Tetroxyd ist nicht hygroskopisch, wie Finkener<sup>1)</sup> behauptet hat. Dagegen nimmt der große Porzellantiegel nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator oft um 2—3 *mg* an Gewicht zu, während er in der Wage steht.

Man erhält nur dann richtige Resultate, wenn man mit dem Wägen wartet, bis der Tiegel, mit und ohne Tetroxyd, keine Gewichtsänderung mehr zeigt.

F. Henz fand bei Anwendung von 0.1855 *g* Antimon (in Form von Natriumsulfantimonit) in zwei Versuchen: 0.1854 und 0.1852 *g* Antimon.

Bei dem ersten Versuche wurde der durch Oxydation des Antimonsulfids mit Salpetersäure erhaltene Rückstand, ohne vorheriges Abrauchen mit Ammonnitrat, direkt mit Quecksilberoxyd geglüht, und zwar 2 Stunden über dem Teclubrenner und 1½ Stunden vor dem Gebläse. Bei dem zweiten Versuche, bei welchen das Abrauchen mit Ammonnitrat vorgenommen wurde, trat nach 1½stündigem Glühen über dem Teclubrenner und 15 Minuten langem Glühen vor der Gebläseflamme Gewichtskonstanz ein.

Man erkennt hieraus den großen Vorteil des Abrauchens mit Ammonnitrat. Die Dauer des Glühens wird ganz wesentlich abgekürzt.

### 3. Bestimmung des Antimons als Metall.

Aus saurer Lösung läßt sich das Antimon durch den elektrischen Strom abscheiden; das Metall haftet aber nicht fest an der Anode und somit eignet sich diese Methode für analytische Zwecke nicht. Hingegen ist die folgende zuerst von Parrodi und Mascazzini,<sup>2)</sup> dann von Luckow<sup>3)</sup> beschriebene, später von Classen und Reiß<sup>4)</sup> verbesserte Methode recht brauchbar; sie ist aber nach den in diesem Laboratorium gewonnenen Erfahrungen nicht so genau wie die beiden vorstehenden, namentlich weniger genau als die Trisulfidmethode.

Unterwirft man eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfantimonit der Elektrolyse in der Kälte mit Strömen von 0.05 - 0.1 Ampère, bei Anwendung von Scheibenanode und Schalenkathode von 1 *qdm* Fläche und 1 Volt Spannung, so scheidet sich das Antimon als stahlgraue, an der Kathode festhaftende Metallschicht aus und kann ohne Gewichtsänderung getrocknet und gewogen werden. Die Hauptbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist die Abwesenheit von Polysulfiden. Bei Anwesenheit dieser

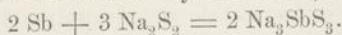
<sup>1)</sup> Mitteilungen aus d. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 7 (1889), 80. Ref. Classen, Ausgew. Methoden I, S. 144.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 18 (1879), S. 587.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 13.

<sup>4)</sup> B. B. 14 (1881), S. 1629; ferner B. B. 17 (1884), S. 2474.

Verbindungen wird das Antimon nicht vollständig oder manchmal gar nicht gefällt, oder das ausgeschiedene Antimon geht bei zu lang dauernder Elektrolyse wieder in Lösung, weil das Antimon durch das Polysulfid, das sich stets an der Anode während der Elektrolyse bildet, zu Natriumsulfoantimonit oxydiert wird <sup>1)</sup>:



Es handelt sich also darum, die Bildung des Polysulfids während der Elektrolyse zu verhindern. Lecrenier <sup>2)</sup> erreicht dies in sehr wirksamer Weise durch Zusatz von Natriumsulfit zum Bade, wodurch das Polysulfid in Thiosulfat verwandelt wird:



Ost und Klapproth <sup>3)</sup> führten die Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas aus, wodurch das Polysulfid von der Kathode ferngehalten wurde. Am wirksamsten aber verfährt man nach F. Henz <sup>4)</sup> und Hollard durch Verwendung von Cyankalium, welches das Polysulfid in Alkalirhodanat verwandelt:



Ausführung: Man löst das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimonsulfid in möglichst wenig Schwefelnatrium, <sup>5)</sup> fügt hierauf 50 *ccm* überschüssige Schwefelnatriumlösung und 2 *g* Cyankalium hinzu, verdünnt auf ca. 150 *ccm*

<sup>1)</sup> Ost und Klapproth, Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 13 (1889), S. 1219.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

<sup>4)</sup> Inaug. Dissert. Zürich (1903), S. 35, und Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 31. Ferner Hollard, Bull. Soc. Chim. Paris 29 (1903), S. 266.

<sup>5)</sup> Zur Bereitung der Schwefelnatriumlösung verfährt man wie folgt: Aus durch Alkohol gereinigtem Natronhydrat bereitet man eine wässrige Lauge vom spezifischen Gewichte 1.35, bringt sie in einen langhalsigen Kolben, so daß die Lösung den unteren Teil des Halses erreicht, und leitet unter möglichstem Luftabschlusse (doppeldurchbohrter Kork) rasch Schwefelwasserstoff ein, bis keine Volumzunahme (1000 *ccm* dieser Lösung nehmen nach der Sättigung 1218 *ccm* ein; das Volum des Kolbenhalses muß sich zum Volum des Kolbenbauches verhalten wie 218:1000) mehr eintritt, was leicht an dem Stande der Flüssigkeit im Kolbenhalse erkannt wird. Nun filtriert man die hellgelb, ja bisweilen rot gefärbte Flüssigkeit, worin Sulfide (Eisen, Nickel, Silber) suspendiert und wahrscheinlich zum Teil als gefärbte Sulfosalze gelöst sind, ab, dampft das Filtrat rasch in einer Platin- oder dünnwandigen Porzellan- schale ein, bis eine Kristallhaut zu entstehen beginnt, gießt die heiße Lösung in vorgewärmte, kleine, etwa 30 *ccm* fassende Flaschen mit Glasstöpsel und in Abkühlung der Lösung scheidet sich große tetragonale Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$  ab. Die so luftdicht abgeschlossene Lösung hält sich unbegrenzt lange. Interessant ist, daß die Mutterlauge vorzugsweise Natriumsulfhydrat ( $\text{NaSH}$ ) enthält. Durch Einkochen der Lösung entweicht sehr wenig Schwefelwasserstoff (F. Henz). F. Wegelin fand nach stundenlangem Kochen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge im Wasserstoffstrom 69%  $\text{NaSH}$  und 31%  $\text{Na}_2\text{S}$  in der Lösung.

und elektrolysiert in der Kälte mit einem Strome von 1 Volt und 0.05 bis 0.1 Ampère. Setzt man die Elektrolyse abends in Gang, so ist sie, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 0.15 g Antimon zugegen sind, am nächsten Morgen beendet. Um sich aber von der vollständigen Abscheidung des Antimons zu überzeugen, gießt man die Flüssigkeit in eine andere Schale und elektrolysiert weiter eine Stunde lang. Sollte sich hiebei noch eine Spur Antimon abscheiden, so wird die Schale mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen, bei ca. 80° getrocknet und gewogen.

F. Henz, welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, erhielt stets etwas zu hohe Resultate, ca 1.5—2% höher als die Theorie. Wurde aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon gelöst, als Trisulfid abgeschieden und gewogen, so fand er jedesmal die theoretische Antimonmenge, beweisend, daß der elektrolytisch abgeschiedene Niederschlag alles Antimon enthielt. Löst man aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon in Alkalipolysulfid, wie es A. Fischer<sup>1)</sup> tat, und elektrolysiert, nach Zusatz von Cyankalium, von neuem, so erhält man wohl dieselbe Antimonmenge wieder, die ursprünglich elektrolytisch abgeschieden wurde, aber der Niederschlag ist nicht rein.

Die Fehler sind so konstant, daß man sich nicht weit von der Wahrheit entfernen wird, wenn man von dem Gewichte des elektrolytisch abgeschiedenen Antimons 1.6% abzieht.

Was die zu hohen Resultate bedingt, ist noch nicht aufgeklärt.

Bemerkung: Führt man die Elektrolyse in der Wärme (70—80° C) mit Strömen von 1 bis 1.5 Ampère und 2.5—3.2 Volt Klemmenspannung aus, so werden die Elektrolysen wohl viel rascher beendet (0.35 g Antimon lassen sich in 1½ Stunden niederschlagen).

Das Reinigen der Elektroden. Um das Antimon von den Elektroden zu entfernen, erwärmt man sie, nach Ost,<sup>2)</sup> mit einem Gemische von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und einer gesättigten wässerigen Lösung von Weinsäure. Diese Lösung bleibt lange brauchbar.

Zinn = Sn; At.-Gew. = 119.0.

Bestimmungsformen: Zinndioxyd (SnO<sub>2</sub>), Metall (Sn).

<sup>1)</sup> B. B. 36 (1903), S. 2348.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 827.

### 1. Bestimmung als Zinndioxyd ( $\text{SnO}_2$ ).

Wir haben hier zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Das Zinn liegt vor als Metall (Legierung).
- b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

#### a) Das Zinn liegt vor als Legierung.

Liegt eine antimonfreie Zinnlegierung vor, so verfährt man nach einer der folgenden Methoden.

#### I. Methode.

Etwa 0.5 g der Legierung, in Form von Bohrspänen, übergießt man nach Busse<sup>1)</sup> in einem Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5, fügt dann langsam 3 ccm Wasser hinzu und bedeckt rasch mit einem Uhrglase. In dem Maße, wie das Wasser sich mit der Säure mischt, tritt die Reaktion ein. Hat die Entwicklung von Stickoxyd (braune Dämpfe an der Luft) aufgehört, so erhitzt man zum Sieden, verdünnt mit 50 ccm siedenden Wassers, läßt den Niederschlag völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet und glüht im Porzellantiegel, nach dem Veraschen des Filters, Befeuchten der Asche mit Salpetersäure und Trocknen im Wasserbade, erst gelinde, dann stark über einem Teclubrenner oder vor dem Gebläse und wägt als  $\text{SnO}_2$ .

Das so erhaltene Zinndioxyd ist niemals rein; es enthält stets geringere oder größere Mengen fremder Oxyde und muß wie folgt gereinigt werden: Nach dem Wägen verreibt man einen aliquoten Teil des Oxydgemisches auf das feinste im Achatmörser, wägt nach dem Glühen im Porzellantiegel, mengt mit 6 Teilen einer Mischung, bestehend aus gleichen Teilen reiner kalzinierter Soda und reinem Schwefel und erhitzt im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen, bis der überschüssige Schwefel fast ganz entfernt ist. Letzteres wird leicht daran erkannt, daß der Geruch nach  $\text{SO}_2$  nicht mehr auftritt und zwischen Deckel und Tiegel kein blaues Flämmchen von brennendem Schwefel mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit wenig heißem Wasser, wobei das Zinn als Natriumsulfostannat (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 217) in Lösung<sup>2)</sup> geht, ebenso aber auch größere Mengen Kupfer und Eisen. Man versetzt daher die tiefbraun gefärbte Lösung mit einer

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1878) 17, S. 53.

<sup>2)</sup> Häufig genügt ein einmaliges Schmelzen nicht, um alles Zinndioxyd in lösliches Sulfosalz zu verwandeln, was man daran erkennt, daß der in Wasser unlösliche Rückstand von sandiger Beschaffenheit ist. In diesem Falle wird der Rückstand nach dem Filtrieren, Waschen und Verbrennen nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen etc., bis alles Zinn in Lösung geht.

solchen von Natriumsulfit<sup>1)</sup> und erwärmt gelinde, bis sie nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint, filtriert die nun quantitativ abgetrennten Sulfide und wäscht zuerst mit Wasser, dem man ein wenig Natriumsulfid zugesetzt hat, und zuletzt mit Schwefelwasserstoffwasser völlig aus. In der Regel ist die Menge der ungelöst gebliebenen Sulfide so klein, daß man letztere ohne merklichen Fehler, nach dem Trocknen, durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyde verwandeln und wägen kann. Zieht man das Gewicht derselben von dem des unreinen Zinndioxyds ab, so erhält man das Gewicht des reinen Zinndioxyds. Sollte aber die Menge der verunreinigenden Metalle bedeutend sein, so muß man sie nach den unter Sulfobasen angegebenen Methoden trennen und einzeln bestimmen und so das Gewicht der verunreinigenden Oxyde ermitteln. Anstatt die im Zinndioxyd befindlichen Oxyde zu bestimmen, kann man das Filtrat von den unlöslichen Sulfiden mit Essigsäure ansäuern und das Zinn als gelbes Zinndisulfid abscheiden, welches nach dem völligen Absitzen abfiltriert und nach Seite 168 durch sorgfältiges Glühen in Zinndioxyd übergeführt und gewogen wird.

## II. Methode.

Man zersetzt die Legierung mit Salpetersäure, filtriert und wäscht die unreine Metazinnsäure, wie bei Methode I. Anstatt sie nun zu trocknen und zu glühen, spült man sie in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, fügt 1 *ccm* reine Natronlauge und 10—15 *ccm* konzentrierte Schwefelnatriumlösung (vgl. S. 163 Fußnote) hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbade, wobei alles Zinn als Natriumsulfostannat in Lösung geht und die verunreinigenden Metalle, die durch Filtration von der Zinnlösung getrennt werden, als Sulfide ungelöst bleiben.

Am Filter, durch welches die unreine Metazinnsäure filtriert wurde, haften noch geringe Mengen des Niederschlages. Man legt es daher in eine zweite Schale, übergießt mit 1 *ccm* der Schwefelnatriumlösung und erwärmt im Wasserbade.

Nach etwa  $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion hat sich alles Zinn gelöst. Man gießt die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser. Die beiden Filter werden hierauf getrocknet, in der Platinspirale verascht, die Asche mit konzentrierter Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit dem Filtrat der unreinen Metazinnsäure vereinigt und nach den unter Sulfobasen etc. angegebenen Methoden weiter untersucht.

<sup>1)</sup> Durch Erwärmen der Polysulfid enthaltenden Lösung mit Natriumsulfit wird ersteres zu Monosulfid reduziert, worin Kupfer- und Eisensulfid unlöslich sind.

Zur Bestimmung des Zinns werden die beiden Lösungen von Natriumsulfotannat vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, das ausgeschiedene Schwefelzinn nach Seite 168 in primärem Ammonoxalat gelöst und das Zinn elektrolytisch abgeschieden.

**b) Das Zinn befindet sich in Lösung.**

**α) Die Lösung enthält nur Zinn.**

Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalz (Chlorid oder Bromid), so versetzt man sie mit einigen Tropfen Methylorange und hierauf so lange mit Ammoniaklösung, bis die rote Farbe eben ins Gelbe umschlägt. Zu der so neutralisierten Lösung fügt man noch Ammonnitrat (erhalten durch Neutralisieren von 20 *ccm* konzentriertem Ammoniak mit Salpetersäure), verdünnt auf etwa 300 *ccm*, erhitzt zum Sieden und filtriert nach dem Absitzen, wäscht mit heißem, ammonitrrathaltigem Wasser,<sup>1)</sup> trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als  $\text{SnO}_2$ .

Bemerkung: Enthält die Lösung nichtflüchtige organische Säuren, so ist diese Methode zur Abscheidung des Zinns nicht anwendbar. Man muß in diesem Falle das Zinn als Sulfid mittels Schwefelwasserstoff abscheiden (vgl. unten sub β). Ist das Zinn in der Lösung nicht als Stanni-, sondern als Stannosalz vorhanden, so versetzt man die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, neutralisiert dann mit Ammoniak und verfährt, wie oben angegeben.

Ferner läßt sich das Zinn nach J. Löwenthal<sup>2)</sup> aus der schwach sauren Stannichlorid- oder Stannibromidlösung bei Gegenwart von Ammonnitrat abscheiden. Die Lösung wird mit Methylorange und hierauf mit Ammoniak versetzt bis zur Gelbfärbung;<sup>3)</sup> dann setzt man tropfenweise verdünnte Salpetersäure hinzu, bis die Lösung eben wieder rot gefärbt wird, fügt noch Ammonnitrat bei (20 *ccm* konzentrierter Ammoniak mit Salpetersäure genau neutralisiert), verdünnt auf ca. 300 *ccm*, erhitzt längere Zeit zum Kochen, filtriert und wäscht mit heißem, ammonitrrathaltigem Wasser, trocknet, glüht und wägt als  $\text{SnO}_2$ . Diese Methode wendet man an, wenn die Lösung geringe Mengen alkalische Erden enthält; letztere bleiben in Lösung. Statt Ammonnitrat hat man auch Natriumsulfat als Aussalzmittel vorgeschlagen. Die Abscheidung des Zinnoxids geht dabei quantitativ von statten, der Niederschlag hält jedoch stets geringe Mengen Natriumsulfat zurück, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen.

<sup>1)</sup> Das Ammonnitrat verhütet die Entstehung von löslicher, amorpher Zinnsäure, wirkt also aussalzend, vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 76.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Ch. 56 (1852), S. 366.

<sup>3)</sup> Die überschüssige Säure darf man nicht durch Eindampfen entfernen, weil Zinnchlorid sich dabei merklich verflüchtigt.

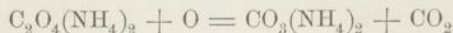
β) Die Lösung enthält außer Zinn Metalle der vorhergehenden Gruppen oder auch organische Substanzen.

In diesem Falle leitet man in die stark verdünnte saure Lösung, gleichgültig, ob das Zinn in Form von Stanno- oder Stannisalze vorliegt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, und filtriert. Zum Auswaschen wendet man eine Lösung von Ammonnitrat oder auch von Ammonacetat an, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmenge des Zinnsulfids hinzu. Nun erhitzt man zunächst gelinde in bedecktem Tiegel, um Verluste durch Dekrepitation zu vermeiden, und hierauf im offenen Tiegel, bis kein Geruch von Schwefeldioxyd mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf steigert man die Hitze, bis schließlich die volle Temperatur eines guten Teclubrenners erreicht wird, oder man erhitzt vor dem Gebläse. Da das Zinndioxyd Schwefelsäure mit Hartnäckigkeit zurückhält, so fügt man nach einigem Erkalten ein erbsengroßes Stück Ammonkarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel, erhitzt wieder und wägt nach dem Erkalten als  $\text{SnO}_2$ . Selbstverständlich wiederholt man das Erhitzen mit Ammonkarbonat und das Wägen, bis man konstantes Gewicht erhält.

Bemerkung: F. Henz<sup>1)</sup> fand nach dieser Methode stets etwas zu hohe Resultate. Das schleimige Zinnsulfid hält Salze sehr hartnäckig zurück, so daß es ungemein schwer ist, diese durch Auswaschen zu entfernen. Ich empfehle daher das Zinnsulfid in Salzsäure zu lösen und, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen in einem Kolben mit Rückflußkühler vertrieben ist, das Zinn nach  $\alpha$  als Zinnhydroxyd abzuscheiden und zu bestimmen.

## 2. Bestimmung des Zinns als Metall.

Ganz vorzüglich läßt sich das Zinn nach Classen<sup>2)</sup> aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxyals durch Elektrolyse abscheiden. Man muß nur dafür sorgen, daß stets freie Oxalsäure zugegen ist. Bei fortschreitender Elektrolyse wird das Ammonoxalat durch den anodischen Sauerstoff zu Ammonkarbonat und Kohlendioxyd oxydiert:



was man an dem auftretenden Ammoniakgeruch erkennt. Von diesem Punkte an, scheidet sich kein Zinn mehr aus, ja das bereits ausgeschiedene Zinn geht allmählich wieder in Lösung. Man muß daher das Alkalisichwerden des Bades vermeiden; dies geschieht am

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 39.

<sup>2)</sup> Quant. Anal. durch Elektrolyse. 3. Aufl. S. 104, und ausgewählte Methoden I, S. 169.



besten nach F. Henz durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, welche das gebildete Ammonkarbonat zerstört und aus dem Ammonoxalat Oxalsäure in Freiheit setzt. Ein geringer Überschuß an Schwefelsäure schadet nicht.

Diese prächtige Methode hat bis jetzt wenig Anwendung in der analytischen Chemie gefunden, weil im Gange der Analyse es sich meistens darum handelt, das Zinn aus der Lösung des Ammonium- oder Natriumsulfosalzes abzuscheiden und man keine bequeme Methode besaß, um das Sulfostannat in das Doppellammoniumoxalat zu verwandeln. Man zog es daher vor, das Zinn direkt aus der Lösung des Ammoniumsulfostannats, durch Elektrolyse abzuscheiden. Seitdem es F. Henz<sup>1)</sup> gelungen ist, das Zinn, wenn es in Form von Alkalisulfostannat vorliegt, glatt in das Ammoniumdoppeloalat überzuführen, lasse ich das Zinn jetzt immer aus der Lösung des Ammoniumdoppeloalats abscheiden und bestimmen. Diese Methode ist derjenigen, bei welcher das Zinn durch Elektrolyse des Ammoniumsulfostannats ermittelt wird, weit überlegen.

Nach der letzteren Methode scheidet sich das Zinn sehr häufig schwammig aus, wodurch das Auswaschen und Trocknen sehr erschwert wird<sup>2)</sup> und, was noch schlimmer ist, die Platinelektroden werden stark angegriffen.<sup>3)</sup> Nach der Oxalalmethode aber scheidet sich das Zinn stets als silberweiße, an der Kathode fest anhaftende Metallschicht ab.

Ausführung: Im Gange der Analyse handelt es sich meistens darum, das Zinn aus der Lösung des Alkalisulfostannats (vgl. S. 166) abzuscheiden. Nach F. Henz verfährt man hiebei wie folgt: Man säuert die konzentrierte Lösung des Alkalisulfostannats mit verdünnter Essigsäure an, wobei gelbbraunes bis hellgelbes Zinnsulfid ausgefällt wird. Sofort nach der Fällung versetzt man den Brei mit einer heißen Lösung von primärem Ammonoxalat, und zwar für je 0.1 g Zinn mit 3.2 g Oxalsäure und 3.5 g Ammonoxalat, beide zusammen gelöst in ca. 100 ccm heißem Wasser. Das Sulfid löst sich augenblicklich zu einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sich nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, schwach trübt, was aber durchaus ohne Belang ist. Diese Lösung unterwirft man in der Kälte der Elektrolyse mit einem Strome von 0.3 bis 0.4 Ampère (entsprechend 2.8—3.5 Volt Klemmenspannung). Nach sechs Stunden ist die Hauptmenge des Zinns ausgeschieden. Im Laufe der Elektrolyse, wird das Bad infolge der Spaltung des Ammonoxalates in Kohlendioxyd und Ammoniak, alkalisch, wodurch, namentlich bei Gegenwart von viel Zinn, eine Ausscheidung von Zinnsäure

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> Medicus & Mebold, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, S. 690.

<sup>3)</sup> Ost. Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 327.

stattfinden kann. Man setzt daher von Zeit zur Zeit etwas Oxalsäure hinzu, wodurch etwa ausgeschiedene Zinnsäure sofort gelöst wird.

Nun elektrolysiert man weiter mit einem Strom von ca. 1 Am-père. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hat sich alles Zinn abgeschieden. Man wäscht, ohne Stromunterbruch mit Wasser, dann mit Alkohol, trocknet und wägt.

Viel schneller läßt sich die Elektrolyse in der Hitze bei ca. 60° C durchführen. In diesem Falle setzt man die Oxalsäure nach ca. 2 Stunden hinzu und setzt die Elektrolyse noch ca. 1 bis 2 Stunden lang fort, nach welcher Zeit 0.1—0.2 g Zinn sicher abgeschieden sein werden. Man muß nur das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzen. Zum Schlusse der Elektrolyse ist das Bad vollkommen klar, nur im Falle die ursprüngliche Lösung Polysulfid enthielt, bleibt Schwefel darin suspendiert, der jedoch die Richtigkeit der Resultate in keiner Weise beeinflusst. Will man aber diese Aus-scheidung des Schwefels vermeiden, so verfährt man wie folgt: Man erhitzt die gelb bis braun gefärbte Lösung des Natriumsulfostannats bis fast zum Sieden und fügt 30 ccm einen konzentrierte Natrium-sulfidlösung bis zur Entfärbung hinzu, und verfährt weiter wie oben angegeben.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind tadellos.

#### **Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.**

Man bewirkt die Trennung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung obiger Metalle, wodurch Arsen, Antimon und Zinn als Sulfide gefällt werden, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Liegt eine Legierung obiger Metalle vor, oder Sulfosalze derselben, so kann man Arsen, Antimon und Zinn leicht durch Erhitzen im Chlorstrom von den übrigen Metallen trennen, indem die Chloride der ersteren leicht, die übrigen dagegen schwer flüchtig sind.

Ein Beispiel hiefür ist die Fahlerzanalyse, siehe diese.

#### **Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut.**

Befinden sich die Metalle in Lösung, so fällt man sie mittels Schwefelwasserstoff als Sulfide aus und behandelt diese nach dem Filtrieren und Waschen mit Schwefelalkalien. Bei Anwesenheit von Quecksilber wendet man Schwefelammonium, bei Abwesenheit desselben farbloses Schwefelnatrium oder Schwefelkalium an (vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 149).

Sind die Metalle dieser Gruppe in Form von Legierungen vorhanden (Arsen und Quecksilber kommen hier selten in Betracht), so trennt man Antimon und Zinn von den übrigen Metallen durch Behandeln der Legierung mit Salpetersäure. Hierbei wird alles Zinn als in verdünnter Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure und das Antimon fast ganz als unlösliche Antimonsäure abgeschieden. Der geringe Rest des letzteren und die übrigen Metalle dieser Gruppe scheidet man aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff als Sulfide ab und nimmt dann die Trennung mittels Schwefelalkalien vor.

Wir wollen die Trennung des Zinns von den übrigen Metallen dieser Gruppe an der Hand eines praktischen Beispiels illustrieren.

### Analyse der Bronzen.

Unter Bronze versteht man eine Legierung von Zinn und Kupfer von verschiedener Zusammensetzung. Außerdem enthalten die Bronzen fast immer geringere oder größere Beimengungen von Blei, Aluminium, Eisen, Mangan, Zink und sehr häufig Phosphor.

Ausführung: Ca. 0.5—1 g der Legierung, in Form von Bohrspänen,<sup>1)</sup> behandelt man in einem Becherglase mit 6 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5, fügt 3 *ccm* Wasser hinzu und bedeckt sofort mit einem Uhrglase. Hat die Reaktion nachgelassen, so erhitzt man zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt mit 50 *ccm* siedenden Wassers, läßt den Niederschlag, der alles Zinn, die Phosphorsäure und immer geringe Mengen Kupferoxyd enthält, völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, verbrennt im Porzellantiegel und wägt. Man erhält so die Summe des  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 +$  fremdes Oxyd. Um das fremde Oxyd (hauptsächlich Kupferoxyd) zu ermitteln, schmilzt man den Niederschlag mit einem Gemenge von Soda und Schwefel, wie dies Seite 165 angegeben ist. Die bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser zurückbleibenden Sulfide werden nach dem Filtrieren und Waschen durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyd übergeführt und

<sup>1)</sup> Da die Bohrspäne meist durch Öl verunreinigt sind, so wäscht man sie vor dem Abwägen mit reinem, über Pottasche destilliertem Äther, trocknet bei ca. 80° C und wägt erst nach dem Erkalten im Exsikkator ab. Das Auswaschen mit Äther wird am besten in einem Soxhlets Fettextraktionsapparat bewerkstelligt (Fig. 38). In die Extraktionsröhre bringt man die Bohrspäne, füllt die Röhre nicht ganz bis zur Biegung b des seitlichen Heberrohres mit Äther an und setzt den Kühler K auf, wie in der Figur angegeben. Hierauf gießt man noch 20—30 *ccm* Äther in den Kolben und erwärmt gelinde auf einem Wasserbade. Der Ätherdampf geht durch das weite seitliche Rohr nach dem Kühler K, wo er kondensiert wird und auf die Späne herabtropft. Sobald der Äther im Rohre die Höhe b erreicht hat, fließt er durch das Heberrohr wieder in den Kolben zurück, worauf die Destillation von neuem beginnt etc. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist alles Fett von den Spänen entfernt.

gewogen. Zieht man das so gefundene Gewicht von obiger Summe ab, so erhält man das Gewicht des  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . Um das  $\text{SnO}_2$  zu ermitteln, bestimmt man, wie weiter unten angegeben, nach Oettel in einer besonderen Probe das  $\text{P}_2\text{O}_5$  und zieht dessen Gewicht von dem des  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$  ab.

Die erhaltenen fremden Oxyde löst man in wenig Salpetersäure (bei Anwesenheit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nötig) und fügt die Lösung zum Filtrat der unreinen Zinnsäure, dampft, nach Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, so weit als möglich im Wasserbade ein und erhitzt hierauf über freier Flamme, bis schwere, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten fügt man 50 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Alkohol hinzu, filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab und bestimmt dessen Gewicht nach Seite 127. Das Filtrat vom Bleisulfat befreit man durch Erwärmen von Alkohol, scheidet das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ab und bestimmt es nach Seite 135 als  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Im Filtrat des Kupfersulfids können sich Eisen, Aluminium und Zink (eventuell auch Mangan) befinden. Man verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, oxydiert durch Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und trennt Eisen und Aluminium von dem meist nur in geringen Mengen vorhandenen Zink durch doppelte Fällung mit Ammoniak,<sup>1)</sup> wobei Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt, die nach Seite 88 getrennt und bestimmt werden. Das Zink fällt man aus dem Filtrat, nach Ansäuern mit Essigsäure, bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert, löst in Chlorwasserstoff, verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene, verwandelt durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd, nach Volhard (vgl. S. 107), in Oxyd und wägt.

Zur Bestimmung des Phosphors verfährt man am besten nach Oettel.<sup>2)</sup> Ca. 2—5 *g* Substanz werden, wie oben angegeben, mit Salpetersäure zersetzt und die, allen Phosphor als Phosphorsäure

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von größeren Zinkmengen ist obige Trennung nicht genau. In diesem Falle versetzt man das Filtrat vom Kupfersulfid mit Natriumazetat, erwärmt auf 60°, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt, nach Filtration des Schwefelzinks, Eisen und Aluminium, wie oben angegeben. War aber Mangan in der Bronze vorhanden, so trennt man dieses von Eisen und Aluminium nach einer der auf Seite 111 oder 113 angegebenen Methoden.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung (1896), S. 19.

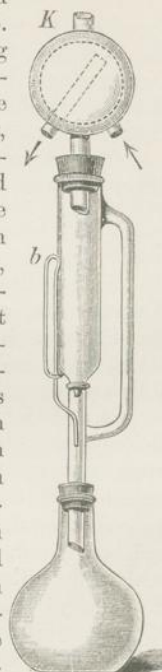
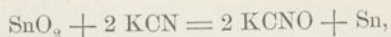


Fig. 38.

enthaltende, unreine Zinnsäure wird abfiltriert, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche der Hauptmasse zugefügt und gegläht. Nach dem Erkalten mischt man die Substanz mit der dreifachen Menge Cyankalium, bedeckt den Tiegel und schmilzt; dabei wird die Zinnsäure zu Metall reduziert:



während sich das  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Kaliumphosphat in der Schmelze befindet.

Durch geschicktes Schwenken des Tiegels während des Schmelzens gelingt es leicht, die kleinen geschmolzenen Zinnkügelchen zu einem größeren Regulus zu vereinigen, wodurch die nachherige Filtration bedeutend erleichtert wird. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure (unter der Kapelle), kocht, um die Blausäure zu vertreiben, sättigt, weil fast immer kleine Mengen Kupfer und Zinn in der Lösung vorhanden sind, mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Das Filtrat wird nun durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, ammoniakalisch gemacht und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat gefüllt. Nach zwölfstündigem Stehen filtriert man letzteres, wäscht mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, trocknet, führt durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über und wägt.

Sehr elegant lassen sich die gewöhnlichen Bronzen, wie folgt, analysieren: Man zersetzt die Legierung, wie vorhin angegeben, mit Salpetersäure, filtriert die Metazinnsäure ab und unterwirft das Filtrat der Elektrolyse, wobei man eine mattierte Platinschale als Kathode und eine mattierte Scheibenelektrode als Anode benützt. Beide werden vor dem Versuch gewogen. Man elektrolysiert mit einem Strom von 0.2 bis 0.25 Ampère in der Kälte und wäscht nach zwölf Stunden ohne den Strom zu unterbrechen. An der Anode befindet sich alles Blei als  $\text{PbO}_2$  und an der Kathode alles Kupfer. In der abgeheberten Lösung befindet sich Eisen, Aluminium und Zink, die, wie oben angegeben, bestimmt werden. Den Phosphor bestimmt man in einer besonderen Probe, wie soeben geschildert, nach Oettel.

Bemerkung: Ganz exakt wird diese Methode nur dann, wenn man das in der Metazinnsäure befindliche Kupferoxyd, wie in der vorigen Methode angegeben, durch Schmelzen der unreinen Metazinnsäure mit Soda und Schwefel abscheidet, in Salpetersäure löst und dem Hauptfiltrat zusetzt.

## Trennung der Sulfosäuren voneinander.

### 1. Arsen von Antimon.

#### a) Methode von Bunsen.<sup>1)</sup>

Prinzip: Versetzt man eine schwachsaure Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte und vertreibt sofort den Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Luft, so fällt das Antimon quantitativ als Pentasulfid, während das Arsen in Lösung bleibt und durch Filtration getrennt wird.

Ausführung: Arsen und Antimon seien als arsenige und antimonige Säure in Lösung. Man fällt beide durch Schwefelwasserstoff, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Hierauf bringt man mittels eines Spatels den größten Teil des Niederschlages in einen Porzellantiegel von 150 bis 200 *ccm* Inhalt und löst den auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlag durch Aufträufeln von reiner, warmer, verdünnter Kalilauge. Die Lösung wird in dem Tiegel, in welchem sich die Hauptmenge des Niederschlages befindet, aufgefangen und noch 3—5 *g* festes, reines Ätzkali hinzugefügt, wobei der Niederschlag sich klar löst.<sup>2)</sup>

Nun bedeckt man den Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglase und leitet auf dem Wasserbade so lange Chlor ein, bis alles Alkali zersetzt ist, wozu  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde hinreichend sind. Durch diese Operation sind das Arsenit und Antimonit zu Arseniat und Antimonat oxydiert worden, außerdem haben sich größere Mengen Kaliumchlorat gebildet. Nun fügt man mit einer Pipette sorgfältig konzentrierte Salzsäure tropfenweise, unter beständigem Erwärmen hinzu, bis alles Chlorat zerstört ist und kein Chlor mehr entweicht, entfernt jetzt das Uhrglas, dampft die Flüssigkeit auf die Hälfte ein, ersetzt das Verdampfte durch konzentrierte Salzsäure und verdampft wieder auf die Hälfte. Den Tiegelinhalt spült man mit sehr verdünnter Salzsäure in ein geräumiges Becherglas, verdünnt mit Wasser auf ca. 600 *ccm* und versetzt die Lösung für jedes Deziagramm oder weniger der darin zu erwartenden Antimonsäure mit 100 *ccm* frisch bereitetem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Es entsteht sofort oder nach ganz kurzer Zeit der orangegefärbte Niederschlag von Antimonpentasulfid. Nun leitet man unverzüglich einen stürmischen, durch Watte filtrierten Luftstrom durch, bis jeder

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

<sup>2)</sup> Wären außer Arsen und Antimon nur Alkalien oder alkalische Erden in der Lösung, so würde man die Ansfällung mit  $H_2S$  weglassen, und direkt zur Oxydation schreiten. In der Mehrzahl der Fälle wird man gezwungen sein, wie oben angegeben, zu verfahren.

Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden ist, wozu ca. 20 Minuten erforderlich sind. Um hiebei Verluste zu vermeiden, wendet man ein geräumiges Becherglas an, welches mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt ist. Der Niederschlag von Antimonpentasulfid, der noch Spuren von Arsenpentasulfid enthalten kann, wird nochmals in Kalilauge gelöst und die obige Operation wiederholt. Der jetzt erhaltene Niederschlag ist reines Antimonpentasulfid. Man filtriert ihn durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf  $280^{\circ}$  im Kohlen säurestrom (vgl. S. 158, Fig. 36) und wägt als  $Sb_2S_3$ .<sup>1)</sup>

Um das Arsen zu bestimmen, fügt man zu den vereinigten, durch Verdampfen etwas konzentrierten Filtraten einige Tropfen Chlorwasser und leitet bei Wasserbadtemperatur anhaltend Schwefelwasserstoffgas ein (6—8 Stunden), entfernt dann vom Wasserbade, leitet aber bis zum Erkalten einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff durch. Nun läßt man den Niederschlag einen Tag lang sich absetzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol (dreimal), dann viermal mit einem Gemenge von reinem Schwefelkohlenstoff und Alkohol und zum Schlusse dreimal mit Alkohol, trocknet bei  $110^{\circ}C$  und wägt als  $As_2S_3$ .

Bemerkung: Enthält die Lösung keinen sehr großen Überschuß an Schwefelwasserstoff, so ist der Arsenniederschlag stets trisulfidhaltig und deshalb ist es sicherer, das Arsensulfid durch ein gewöhnliches Filter zu filtrieren, den Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu lösen,<sup>2)</sup> nach Seite 154 durch Magnesiamixtur zu fällen und als  $Mg_2As_2O_7$  zu wägen.

Bemerkung: Die Methode liefert sehr genaue Resultate, ist aber etwas zeitraubend.

#### b) Methode von Fred. Neher.<sup>3)</sup>

Diese meiner Ansicht nach beste Methode zur Trennung des Arsens und Antimons beruht darauf, daß aus einer stark salz-

<sup>1)</sup> Bunsen verwandelt das Antimonpentasulfid nicht in Trisulfid, sondern wägt das Pentasulfid als solches, nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff. Da das Antimonpentasulfid Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgeben kann, so ist obige Behandlungsweise die bessere. Nach Braun (Michaelis, Anorg. Ch., V. Aufl., Bd. 2, S. 598) wird sogar das  $Sb_2S_3$  durch längeres Behandeln mit  $CS_2$  bis zu  $Sb_2S_2$  entschwefelt.

<sup>2)</sup> Zu diesem Zwecke bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in ein Becherglas, löst den am Filter haftenden Anteil des Niederschlages in warmem Ammoniak und läßt die Lösung zu der Hauptmenge des Niederschlages im Becherglase fließen, erwärmt, bis der ganze Niederschlag in Lösung geht, fügt dann für je 0.1 g  $As_2S_3$  30—50 ccm reines 3%iges  $H_2O_2$  hinzu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und hierauf 10 Minuten lang zum Sieden.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1803), S. 45.

sauren Lösung durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff das Arsen quantitativ als Pentasulfid, das Antimon dagegen nicht gefällt wird.

**Ausführung:** Es liege ein Niederschlag, bestehend aus Arsen- und Antimontrisulfid vor. Man löst in Kalilauge und oxydiert mit Chlor, genau wie bei der vorigen Methode beschrieben. Die schließlich erhaltene saure, von Chlorat befreite Lösung spült man in einen Erlenmeyerkolben und kühlt mit Eis ab. Ebenso kühlt man in einer besonderen Flasche konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.20 ab. Haben beide Lösungen 0° angenommen, so gießt man langsam zu der Arsenantimonlösung das doppelte Volum an starker Salzsäure. In diese kalte Lösung leitet man 1½ Stunden lang einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, verstopft hierauf den Kolben und läßt 1—2 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit Salzsäure (1 Vol. Wasser + 2 Vol. konzentrierte Salzsäure), bis 1 ccm des Filtrats, nach starkem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Fällung gibt, hierauf mit Wasser und schließlich mehrmals mit heißem Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt als  $As_2S_5$ .<sup>1)</sup>

Das Filtrat vom Arsensulfid verdünnt man stark mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf 280° C im Kohlensäurestrom und wägt als  $Sb_2S_3$  (vgl. S. 157).

### c) Die Weinsäuremethode.

**Prinzip:** Die Trennung beruht darauf, daß durch Magnesiainxur aus einer weinsäurehaltigen Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat Arsen allein gefällt wird.

**Ausführung:** Man oxydiert die Sulfide, wie oben sub a geschildert, durch Lösen in Kalilauge und Einleiten von Chlor. Zu der erhaltenen sauren Lösung fügt man Weinsäure und hierauf Ammoniak im Überschusse, wobei keine Trübung entstehen soll. Entsteht eine solche, so fehlt es an Weinsäure. In diesem Falle gießt man die klare Lösung ab, bringt den Niederschlag durch Erwärmen mit Weinsäure in Lösung und gießt dann beide Lösungen zusammen. Zu der klaren ammoniakalischen Lösung setzt man unter Umrühren Magnesiainxur (vgl. S. 154, Fußnote), läßt 12 Stunden stehen,

<sup>1)</sup> Arbeitet man ohne Eiskühlung, so enthält das Arsenpentasulfid geringe Mengen Trisulfid, wodurch natürlich die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. Handelt es sich um den höchsten Grad von Genauigkeit, so ist zu empfehlen, den abfiltrierten Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder in rauchender Salpetersäure zu lösen und nach S. 154 als  $Mg_2As_2O_7$  zu bestimmen.



filtriert das Magnesiumammoniumarseniat, das meistens mit basischem Magnesiumtartrat verunreinigt ist, ab, wäscht einigemal mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, löst in Salzsäure, fügt einige Tropfen Magnesiummixtur hinzu und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gewaschen, nach Seite 154, 3, in Magnesiumpyroarseniat ( $Mg_2As_2O_7$ ) übergeführt und gewogen.

Bemerkung: Nach der oben beschriebenen Methode läßt sich das Arsen auch von Zinn trennen, nur bedarf es, um die Zinnsäure in Lösung zu halten, mehr Weinsäure als bei Anwesenheit von Antimon.

d) Methode E. Fischer<sup>1)</sup> modifiziert von M. Rohmer<sup>2)</sup>.

Prinzip: Diese Methode beruht darauf, daß Arsentrichlorid im heißen Chlorwasserstoffstrom leicht, Antimonchlorid dagegen nicht flüchtig ist. Liegt das Arsen als Arsensäure vor, was meistens der Fall ist, so muß die Destillation bei Gegenwart von Reduktionsmitteln,<sup>3)</sup> vorgenommen werden.

Ausführung: Man verwendet hiezu den in Fig. 38 abgebildeten Apparat. Im Gange der Analyse hat man in der Regel das Arsen und Antimon als Sulfide abgeschieden, welche man, wie bei den vorhergehenden Methoden beschrieben, in Kalilauge löst und mit Chlor oxydiert. Anstatt die Oxydation mit Chlor vorzunehmen, kann man die alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpercarbonat kochen. Wird die letztere Methode der Oxydation angewendet, so muß das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis kein Sauerstoff mehr entweicht.

Nun wird die auf die eine oder andere Art oxydierte Lösung mittels eines langstieligen Trichters in den 500 *ccm* fassenden Destillierkolben A gebracht, in welchem sich 1.5 *g* Kaliumbromid<sup>4)</sup> befinden, und mit rauchender Salzsäure auf ca. 200 *ccm* verdünnt. Hierauf stellt man den Apparat wie in Fig. 39 ersichtlich zusammen. Die Vorlage V, ein etwa 1.5—2 *l* fassender Kolben, der von

<sup>1)</sup> E. Fischer (Zeitschr. f. anal. Ch. 21 (1882), S. 266) war der erste, der die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs zur Trennung des Arsens von Antimon verwendete.

<sup>2)</sup> M. Rohmer (B. B. 34 (1901), S. 33 und 1565).

<sup>3)</sup> Als Reduktionsmittel wandte E. Fischer Ferrosalze, O. Piloty & Al. Stock (B. B. 30 (1897), S. 1649) Schwefelwasserstoff und Friedheim u. Michaelis (B. B. 28 (2895), S. 1414) Methylalkohol an.

<sup>4)</sup> Statt des Kaliumbromids kann man Bromwasserstoff, den man durch vorherige Mischung von 1 *g* Brom und schwefliger Säure sich bereitet, anwenden. Man darf das Brom nicht zuerst in den Kolben A geben, um durch Einleiten von  $SO_2$  die Bildung von  $HBr$  zu bewirken, weil es vorkommen kann, daß durch die zuerst durch den Apparat streichende Luft Bromdämpfe in die Vorlage gelangen und das später übergehende  $AsCl_3$  wieder oxydieren, was für die spätere Bestimmung des Arsens als Trisulfid oder durch Titration hinderlich ist.

dem vom Kühler abfließenden Wasser kalt gehalten wird, beschickt man mit 800 *ccm* destilliertem Wasser. Jetzt destilliert man in einem lebhaften Strome von Chlorwasserstoff <sup>1)</sup> unter fortwährendem Zuleiten von wenig Schwefeldioxyd in etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunde bis auf 40 *ccm* ab. Nun entfernt man die Flamme und öffnet die zwischen den beiden Gasentwicklern angebrachten T-Stücke (um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit der Waschflaschen zu verhindern) und spült den Vorstoß in die Vorlage hinein.

Nun erneuert man die Vorlage und führt eine zweite Destillation aus, um ganz sicher zu sein, alles Arsen übergetrieben zu haben. <sup>2)</sup> Zur Bestimmung des Arsens verdünnt man den Inhalt beider Vorlagen mit heißem Wasser auf ca. 1 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> *l* und erhitzt zum Sieden unter gleichzeitigem Durchleiten von CO<sub>2</sub>, wie dies in Fig. 40 ersichtlich ist, bis kein SO<sub>2</sub> mehr entweicht. Nach dem Erkalten fällt man das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid, welches durch einen Gooch tiegel filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf, um beigemengten Schwefel zu entfernen, nach S. 124 oder 161 mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wird.

<sup>1)</sup> Ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit findet nicht statt; droht dieses aber infolge Versehens, so läßt man etwas mehr SO<sub>2</sub> durch den Apparat gehen.

<sup>2)</sup> Unter den angegebenen Bedingungen werden durch eine Destillation nach Rohmer bis zu 0.15 *g* Arsen verflüchtigt.

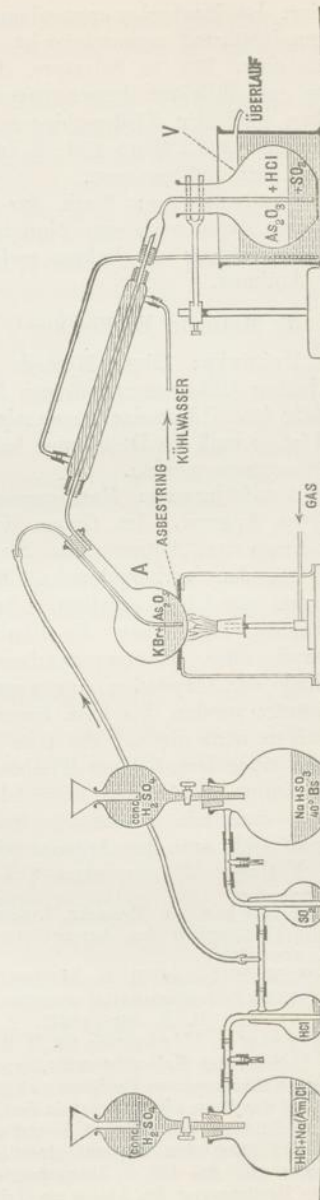


Fig. 39.



### Bestimmung des Arsengehaltes der Handelsschwefelsäure nach M. Rohmer.<sup>1)</sup>

Man beschickt den Destillierkolben A (Fig. 40) mit ca. 30 *ccm* konzentrierter Salzsäure und etwas HBr oder KBr und gießt dann durch eine mittels eines kurzen Gummischlauches am oberen Ende des Einleitungsrohres befestigten Trichters, 50—100 *g* der Säure (Differenzwägung) noch hinzu,<sup>2)</sup> spült Trichter und Rohr mit starker Salzsäure nach, destilliert.

Wenn der Inhalt des Destillierkolbens bis auf die Schwefelsäure eingeeengt ist, hält man ihn mittels kleiner Flamme so lange heiß, bis das Arsen völlig entwichen ist. Dieses ist wegen der höheren Temperatur des Kolbeninhaltes bei 1 *g* Arsen in  $\frac{1}{4}$  Stunde der Fall. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

## 2. Trennung des Antimons von Zinn.

### a) Methode von F. W. Clarke.<sup>3)</sup>

Von allen bis jetzt bekannten Methoden der Trennung des Antimons von Zinn ist diese die sicherste. Sie beruht darauf, daß das Antimon aus stark oxalsaurer Lösung in der Hitze vollständig durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird, während Stannisalze nicht gefällt werden. Stannosulfid wird wohl durch Oxalsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; es bildet sich aber dabei unlösliches, kristallinisches Stannooxalat, weshalb man dafür sorgen muß, daß das Zinn in Form von Stannisalze zugegen ist.

Ausführung: In der großen Mehrzahl der Fälle wird es sich darum handeln, Antimon und Zinn, nach vorangegangener Trennung beider von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe mittels Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, aus der Lösung der Sulfosalze zu fällen. Man verfährt, nach Versuchen, die F. Henz in diesem Laboratorium ausgeführt hat, wie folgt:

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von M. Rohmer.

<sup>2)</sup> Beim Einfließen der starken Schwefelsäure schon findet zuweilen Destillation statt. Niemals darf im offenen Kolben Schwefelsäure mit starker Salzsäure gemischt werden, weil sich sonst ein Teil des als  $As_2O_3$  vorhandenen Arsens mit den entweichenden Dämpfen verflüchtigen würde.

<sup>3)</sup> B. B. 34 (1901), S. 33.

<sup>4)</sup> Chem. News. Bd. 21, S. 124 und Zeitschrift für anal. Chemie (1870) IX. S. 487. Vgl. auch A. Rössing, Zeitschr. für anal. Chemie (1902), XLI, S. 1.

Man bringt die Alkalisulfosalzlösung, welche nicht mehr als 0.3 g des Metallgemisches enthalten darf, in einen 500 ccm fassenden Becher von Jenenser Glas und fügt eine Lösung von 6 g reinstem Kaliumhydroxyd und 3 g Weinsäure hinzu. Hierauf läßt man langsam doppelt so viel reinstes 30%iges Wasserstoffperoxyd zufließen, als nötig, um die Lösung vollständig zu entfärben. Nun erhitzt man einige Minuten zum Sieden, um etwa vorhandenes Thiosulfat in Sulfat überzuführen und den größten Teil des überschüssigen Wasserstoffperoxyds zu zerstören. Sobald die Sauerstoffentwicklung nachläßt, läßt man etwas abkühlen und fügt für je 0.1 g des Metallgemisches, bei aufgelegtem Uhrglase, vorsichtig eine heiße Lösung von 5 g reinster, umkristallisierter Oxalsäure hinzu, wobei eine reichliche Gasentwicklung ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) stattfindet. Um die letzten Anteile des Wasserstoffperoxyds völlig zu zerstören, erhitzt man die Flüssigkeit 10 Minuten zum kräftigen Sieden. Nun leitet man in die siedende<sup>1)</sup> Flüssigkeit, deren Volum 80—100 ccm betragen soll, einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Zunächst entsteht eine weiße Trübung, aber nach 5—10 Minuten färbt sich die Lösung orange und dann beginnt das Antimonsulfid rasch auszufallen. Von diesem Punkte an gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heißem Wasser auf 250 ccm. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, setzt aber das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch 10 Minuten lang fort. Nun wird die überstehende Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel gegossen und der Niederschlag zweimal mit 1%iger, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Oxalsäurelösung und zweimal mit sehr verdünnter, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure dekantiert, worauf der Niederschlag mit der zuletzt genannten Waschflüssigkeit in den Tiegel gespült wird. Nun wird der Niederschlag nach Seite 158 durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Zinns wird das Filtrat vom Antimonsulfid auf ca. 150 ccm eingedampft, die überschüssige Oxalsäure fast ganz mit Ammoniak neutralisiert und nach Seite 168 der Elektrolyse in der Hitze unterworfen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind recht befriedigend, wie die folgenden von F. Henz erhaltenen Zahlen zeigen.

<sup>1)</sup> Es ist unbedingt nötig, das Antimon aus siedend heißer Lösung zu fällen. Geschieht die Fällung aus kalter Lösung, so enthält das Antimonsulfid beträchtliche Mengen Zinnsulfid.

Angewandt		Gefunden	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
0·0463	0·2555 <sup>1)</sup>	0·0462	0·2532
0·0463	0·2041	0·0463	0·2005
0·0463	0·1017	0·0461	0·1011
0·0463	0·1017	0·0462	0·1001
0·0924	0·2041	0·0922	0·2020
0·0924	0·0103	0·0923	0·0113
0·1855	0·1017	0·1853	0·0999

Bemerkung. Der große Vorteil der Henzschens Modifikation der Clarkeschen Trennung besteht darin, daß sie nur eine einmalige Fällung des Antimonsulfids erfordert, während die frühere Methode nach zweimaliger Fällung immer noch zinnhaltiges Antimonsulfid lieferte. Ferner ist hervorzuheben, daß, nach der modifizierten Methode, die Bestimmung des Zinns sich viel eleganter ausführen läßt als nach der alten Methode, bei welcher das Zinn als Zinnsulfid abgeschieden und durch Rösten in  $\text{SnO}_2$  verwandelt und gewogen wird.

Nach Vortmann und Metzger<sup>2)</sup> läßt sich das Antimon aus salzsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung mittels Schwefelwasserstoff trennen. Antimon wird gefällt, Zinn bleibt in Lösung.

#### b) Methode von H. Rose.

Prinzip: Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Natriummetantimonats und der Löslichkeit des Natriumstannats in verdünntem Alkohol.

Ausführung:

a) Beide Metalle seien in Form von Legierung vorhanden.

Man behandelt die Legierung mit Salpetersäure, wodurch Antimon und Zinn als Oxyde abgeschieden werden (vgl. S. 163). Dieses Oxydgemisch wird abfiltriert, mit ammonitrathaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen geräumigen Silbertiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingeseichert, die Asche der Hauptmasse zugesetzt und schwach gegläht. Hierauf setzt man die zeh- bis zwölffache Menge reinen Atznatrons und ein wenig Natriumnitrat, oder besser Natriumperoxyd hinzu, stellt den Silbertiegel, zum Schutz gegen die Flamme, in einem Porzellantiegel, schmilzt und erhält ca. 20 Minuten über voller Flamme im Fluß. Nach dem Erkalten legt man

<sup>1)</sup> Beim ersten Versuche war das Gemisch der Sulfosalzlösungen mit sehr viel Polysulfidlösung versetzt worden.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Ch. 44 (1905), S. 525.

den Tiegel in eine geräumige Porzellanschale und behandelt mit heißem Wasser, bis der Schmelzkuchen zergeht und das Ungelöste nur aus feinem Mehl besteht. Jetzt fügt man  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolums Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 zu, rührt gehörig um und filtriert nach zwölfstündigem Stehen. Die an der Schalenwandung haftenden Anteile des Niederschlages spült man mit verdünntem Alkohol (1 Volumen Alkohol + 3 Volumen Wasser) auf das Filter. Das Natriummetantimonat muß mit stärkerem Alkohol (1 Vol. Alkohol + Vol. Wasser), dann mit solchem bestehend aus 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser und endlich mit noch stärkerem, 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser,<sup>1)</sup> ausgewaschen werden, bis etwas von der abfiltrierten Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser keine Gelbfärbung (Schwefelzinn) mehr gibt.

Bei Gegenwart von viel Zinn und wenig Antimon erreicht man durch ein einmaliges Schmelzen der Oxyde mit Ätznatron keine vollständige Trennung. Das durch Alkohol abgeschiedene Natriumpyrostibiat ist stets zinnhaltig. Man muß daher die Trennung ein zweites Mal vornehmen. Zu diesem Zwecke wird das abfiltrierte Gemenge der Natriumsalze nach dem Trocknen in einen Silbertiegel gebracht. Das Filter aber behandelt man in einem Porzellantiegel wiederholt mit rauchender Salpetersäure, bis zur völligen Oxydation des Filters und vertreibt schließlich alle Salpetersäure durch Erhitzen im Luftbade. Nun wird der Inhalt des Tiegels mit ganz wenig Natronlauge aufgeweicht und mittels Wasser in den Silbertiegel zur Hauptmasse gespült und das Wasser durch Erhitzen im Wasserbade, und schließlich im Luftbade vollständig vertrieben. Dann setzt man 10 g festes Ätznatron hinzu, schmilzt und behandelt die Schmelze, wie oben angegeben.

Das nun zinnfreie Natriummetantimonat spült man vom Filter mit einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Weinsäure,<sup>1)</sup> worin es sich leicht löst. Aus dieser Lösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, welches nach Seite 157 bestimmt wird. Zur Bestimmung des Zinns wird das alkoholische Filtrat durch gelindes Erwärmen vom Alkohol befreit, schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Zinn durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, das man nach Seite 168,  $\beta$  in Oxyd verwandelt und wägt.

Bemerkung: Besteht das Oxydgemisch, welches man, wie oben gesagt, mit Natriumhydroxyd und Salpeter schmilzt, nur aus Zinn- und Antimonoxyd, so liefert diese Methode sehr gute Resultate. Da aber die meisten Zinn- und Antimonlegierungen Blei und

<sup>1)</sup> Zu sämtlichen alkoholischen Waschflüssigkeiten fügt man einige Tropfen Natriumkarbonatlösung hinzu.

<sup>2)</sup> Man wendet ein Gemisch an, bestehend aus gleichen Volumen Salzsäure (1 : 4) und einer 5–10%igen Weinsäure.

andere Metalle enthalten, deren Oxyde, bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure, zum Teil mit dem Zinn- und Antimonoxyd abgeschieden werden, so wird das Natriummetantimonat durch diese verunreinigt und die Antimonbestimmung fällt zu hoch aus. In diesem Falle verfährt man am besten nach W. Hampe<sup>1)</sup> wie folgt:

Man löst die Legierung, wie weiter unten bei der Analyse des Lagermetalles angegeben, in Königswasser und trennt das Zinn und Antimon von den übrigen Metallen mittels farblosen Schwefelnatriums. Aus der Lösung der Sulfosalze fällt man das Antimon- und Zinnsulfid durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert, wäscht und löst in möglichst wenig warmem Schwefelnatrium. Nach dem Erkalten fügt man zu der konzentrierten Lösung Natriumperoxyd in kleinen Mengen hinzu, bis die Lösung farblos wird und auf erneuerten Zusatz von Natriumperoxyd deutliche Sauerstoffentwicklung stattfindet. Durch diese Behandlung entsteht Natriumantimonat, welches sich zum Teile ausscheidet, während das Zinn in Lösung bleibt. Zur vollständigen Abscheidung des Antimons versetzt man die Lösung mit  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolumens an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 und verfährt weiter, wie oben angegeben.

#### Analyse von Lagermetall nach Rössing.<sup>2)</sup>

Diese Legierung enthält Zinn, Antimon, Blei, Kupfer, (Zink). 2 g derselben — es genügen gewöhnliche Drehspäne — werden in einem Erlenmeyerkolben in möglichst wenig Königswasser gelöst, ein wenig Kaliumchlorat zugesetzt und erwärmt. Dann verdünnt man nach Zusatz von 3—5 g Weinsäure mit Wasser, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und versetzt mit noch 5 g festem NaOH und 20 *ccm* farbloser gesättigter Schwefelnatriumlösung, erwärmt  $\frac{3}{4}$  Stunde im Wasserbade, unter häufigem Umschütteln, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert, ohne den Niederschlag auf das Filter zu bringen, und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser, das nur wenig Schwefelnatrium enthält.

Das Filtrat enthält alles Zinn und Antimon, der Niederschlag das Blei und Kupfer.

Bestimmung des Antimons und Zinns. Das Filtrat verdünnt man auf 1000 *ccm*, mischt gehörig durch und verwendet 200 *ccm* (= 0.4 g der Legierung) zur Bestimmung des Antimons und Zinns nach der Methode von Clarke (vgl. S. 180).

Bestimmung von Kupfer und Blei. Den Niederschlag von Kupfer- und Bleisulfid löst man samt Filter (vgl. S. 129) in Salpetersäure, fügt ein wenig Schwefelsäure hinzu, verdampft bis zum

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1902), XLI, S. 1.



Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, setzt Wasser und etwas Alkohol zu, filtriert und bestimmt das Blei als Bleisulfat nach Seite 128, 2. Aus dem Filtrat des Bleisulfats scheidet man das Kupfer bei Siedehitze als Kupfersulfid ab, das, nach Seite 133, in Kupfersulfür übergeführt und gewogen wird. Waren Eisen oder Zink in der Legierung vorhanden, so befinden sie sich im Filtrat vom Kupfersulfid und werden, wie bei der Analyse der Bronzen angegeben (S. 171), abgeschieden und bestimmt.

### 3. Trennung des Arsens von Zinn.\*

#### a) Nach Fred. Neher.<sup>1)</sup>

Die feuchten Sulfide löst man in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft in einem Erlenmeyerkolben fast zur Trockene und oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei aufgesetztem Kühler und verfährt genau, wie bei der Trennung des Arsens von Antimon angegeben (vgl. S. 175). Im Filtrat vom Arsenpentasulfid befindet sich alles Zinn, welches nach starkem Verdünnen mit Wasser als Sulfid gefällt und nach Seite 168,  $\beta$  in Oxyd übergeführt wird.

#### b) Methode von W. Hampe.<sup>2)</sup>

Man löst die frisch gefällten Sulfide in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft die Lösung fast zur Trockene, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler,<sup>3)</sup> fügt Weinsäure und Ammoniak hinzu und fällt das Arsen mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumarseniat nach Seite 154. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, einigemal mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gewaschen und, um etwa beigemengte Magnesia zu entfernen, in Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Ammoniak abermals gefällt, nach weiteren 12 Stunden wieder filtriert und völlig mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ausgewaschen.

Diesen Niederschlag kann man nun nach Seite 154 in Magnesiumpyroarseniat verwandeln und wägen. Anstatt aber diese ziemlich mühsame Umwandlung in Pyroarseniat vorzunehmen, löst Hampe den Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid aus, filtriert, bestimmt in dem eingedampften Filtrat das Magnesium nach Seite 57 oder 58 als Magnesiumpyrophosphat und berechnet aus dem Gewichte (p) des letzteren das Arsen nach dem Ansatz:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1893), XXXII, S. 45.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

<sup>3)</sup> Damit kein Verlust durch Verflüchtigung von Arsenichlorid entstehen kann.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2 \text{As} = p : x$$

$$x = \frac{2 \text{As}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p$$

oder  $x = 0.6735 \cdot p \text{ g Arsen}$

#### 4. Trennung des Antimons von Arsen und Zinn.

##### a) Nach Rose.

Sind die Metalle in Lösung, so werden sie mit Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, mit rauchender Salpetersäure in einem geräumigen bedeckten Becherglase bis zur völligen Oxydation des Schwefels behandelt, hierauf in eine Porzellanschale gespült und die überschüssige Säure in einem Wasserbade vertrieben. Den fast trockenen Eindampfrückstand versetzt man mit starker Natronlauge und bringt das Ganze ohne Verlust in einen Silbertiegel, fügt noch festes Natriumhydroxyd hinzu, trocknet im Luftbade, schmilzt<sup>1)</sup> und erhält etwa 20 Minuten im Schmelzen über einen Teclubrenner. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, fügt  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolums an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 hinzu, um das Natriummetantimonat völlig abzuschneiden, filtriert nach zwölfstündigem Stehen und verfährt dann mit dem Niederschlag nach Seite 183. Das Filtrat, welches alles Arsen und Zinn enthält, säuert man mit Salzsäure an, wobei Zinnarseniat ausgefällt wird, sättigt, ohne den Niederschlag zu filtrieren, mit Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag von Arsen- und Zinnsulfid ab, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat und trennt das Arsen von Zinn, wie oben angegeben, nach Seite 185.

##### b) Nach Hampe.

Man oxydiert die noch feuchten Sulfide wie auf Seite 185, *b* beschrieben und bestimmt das Arsen, wie daselbst angegeben.

Aus den vereinigten Filtraten vom Magnesiumammoniumarseniat fällt man nach dem Ansäuern Antimon und Zinn durch Schwefelwasserstoff und trennt diese nach Clarke (vgl. S. 180) oder nach Rose (vgl. S. 182).

#### Anhang zur Schwefelwasserstoffgruppe.

Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadin, Molybdän und Wolfram.

<sup>1)</sup> Zum Schutze gegen die Flamme stellt man den Silbertiegel in einen Porzellantiegel.

**Gold = Au; At.-Gew. = 197.2.**

Bestimmungsform: Stets als Metall. Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Gold befindet sich in Lösung.
2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.
3. Das Gold ist als Erz vorhanden.

**1. Das Gold befindet sich in Lösung.**

In fast allen Fällen scheidet man das Gold aus seinen Lösungen als Metall ab, das nach dem Filtrieren und Waschen gewogen wird.

Bei der Abscheidung des Goldes kommen folgende Reduktionsmittel in Betracht: Ferrosulfat, Oxalsäure, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd. Soll das Gold mittels Ferrosulfat oder Oxalsäure ausgefällt werden, so darf die Lösung keine freie Salpetersäure enthalten. Enthält sie solche, so entfernt man sie durch mehrmaliges Verdampfen der Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und verdünnt nachher mit Wasser. Zu dieser verdünnten Lösung setzt man einen großen Überschuß von klarer Ferrosulfatlösung, bedeckt und erhitzt mehrere Stunden im Wasserbade, filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis alles Eisen entfernt ist, dann mit reinem Wasser, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiigel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche der Hauptmasse hinzu, glüht und wägt. Auf diese Weise läßt sich das Gold von fast allen Metallen, auch von Platin, quantitativ trennen, nicht aber von Silber. Bei Gegenwart von Silber, das übrigens in chlorwasserstoffhaltiger Lösung nicht vorhanden sein kann, fällt man das Silber durch Zusatz von Salzsäure als Chlorsilber, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben.

Zur Ausfällung des Goldes mit Oxalsäure verdünnt man die schwachsaure Goldlösung mit Wasser, fügt Oxalsäure oder Ammonoxalat und ein wenig Schwefelsäure hinzu und läßt 48 Stunden bedeckt an einem warmen Orte stehen.

Das in gelben Blättchen abgeschiedene Gold wird filtriert und, wie oben angegeben, zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

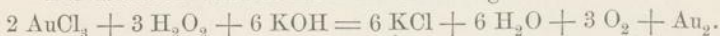
**Abscheidung des Goldes mit Wasserstoffperoxyd**  
(nach L. Vanino und L. Seemann).<sup>1)</sup>

Versetzt man eine Goldlösung mit Kali- oder Natronlauge und dann mit Formaldehyd oder besser mit Wasserstoffperoxyd, so

<sup>1)</sup> B. B. (1899), 32, S. 1968.

scheidet sich schon in der Kälte in kürzester Zeit alles Gold quantitativ mit schwarzer Farbe aus. Durch Kochen ballt sich das sehr fein zerteilte Gold zusammen und nimmt eine rotbraune Farbe an.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Scheidet man nach dieser Methode das Gold aus sehr verdünnten Lösungen ab, so erhält man es in so fein zerteiltem Zustande, daß es sich nicht gut filtrieren läßt. Kocht man aber die Lösung bis zum völligen Zerstören des überschüssigen Wasserstoffperoxyds und säuert dann mit Salzsäure an, so erhält man das Gold in leicht filtrierbarer Form. Nach dieser Methode läßt sich das Gold leicht von Platin trennen.

## 2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.

Die Bestimmung des Goldes in Legierungen läßt sich am schnellsten und genauesten auf trockenem Wege ausführen. Das Prinzip der Methode ist sehr einfach:

Schmilzt man eine Goldsilberlegierung bei Luftzutritt mit Blei auf einer „Kupelle“ (einem äußerst porösen Tiegelchen aus Knochenasche), so oxydieren sich Blei und Kupfer, die Oxyde schmelzen und sickern in die poröse Kupelle ein, während alles Gold und Silber als Korn auf der Kupelle zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt und hierauf das Gold vom Silber durch Behandeln mit Salpetersäure trennt, wobei das Silber in Lösung geht, während das Gold zurückbleibt und gewogen wird. Zieht man das Gewicht des Goldes von dem des Goldsilberkornes ab, so erhält man das Gewicht des Silbers.

Zur Erlangung von richtigen Resultaten muß folgendes berücksichtigt werden. Durch die Kupellation der Legierung mit Blei geht stets etwas Edelmetall verloren, und zwar um so mehr, je mehr Blei verwendet und je höher hiebei erhitzt wird. Ferner sickern stets geringe Mengen des Edelmetalls in die Kupelle ein und dies um so mehr, je weniger Blei verwendet wird. Dieser Verlust ist aber bei weitem geringer als der, welcher durch Verwendung von zu viel Blei verursacht wird. Man muß daher bei jeder Goldkupellation einen unnötigen Überschuß an Blei vermeiden.

Die Erfahrung hat gelehrt, je reicher eine Goldsilberlegierung an Unedelmetall ist, desto mehr Blei ist zur Kupellation erforderlich. Ferner, bei der Scheidung des Silbers vom Gold mittels Salpetersäure ist zu beachten, daß sie nur dann quantitativ verläuft, wenn die Goldsilberlegierung auf 3 Teile Silber und mehr, 1 Teil Gold enthält. Sind weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold vorhanden,

so ist die Scheidung unvollkommen. In diesem Falle setzt man der Probe reines Silber (Feinsilber) hinzu, bis auf 3 Teile Silber 1 Teil Gold kommt. Man nennt diese Operation die Quartation oder Inquartation. Bei der Behandlung einer Goldsilberlegierung in Blechform, welche aus 3 Silber + 1 Gold besteht, mit Salpetersäure bleibt das Gold als zusammenhängendes braungefärbtes Blättchen zurück, bei mehr Silber als feines Pulver.

Aus dem Gesagten ist es klar, daß man nur dann genaue Resultate erhalten kann, wenn eine entsprechende Bleimenge zur Kupellation verwendet wird und das richtige Verhältnis zwischen Gold und Silber besteht, d. h. in anderen Worten, daß man die ungefähre Zusammensetzung der Legierung kennen muß, ehe man zur definitiven Bestimmung schreitet. Dieselbe wird ermittelt durch

#### Die Vorprüfung (Zehntelsprobe).

Zu diesem Zwecke heizt man die Muffel, Fig. 41, auf kirschrot, bringt eine Kupelle von 6 bis 7 g Gewicht<sup>1)</sup> ganz hinten in

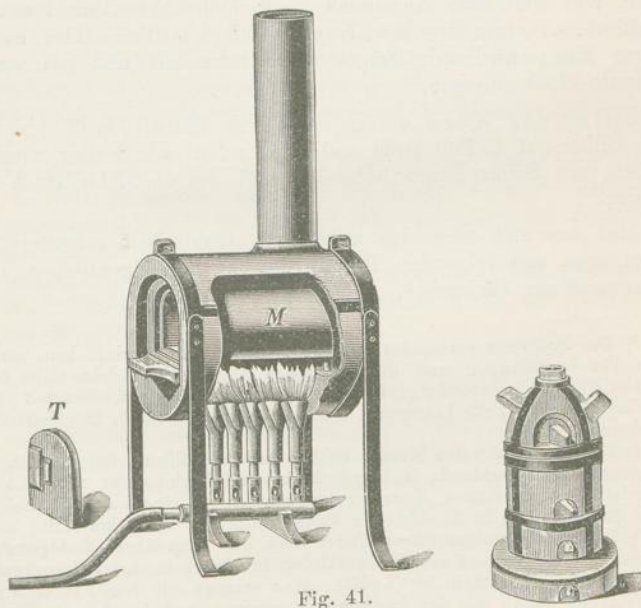


Fig. 41.

<sup>1)</sup> Eine gute Kupelle nimmt ihr eigenes Gewicht an Blei auf. Der Sicherheit halber nimmt man eine etwas schwerere Kupelle, als die abzutreibende Bleimenge. Fig. 42 stellt eine Kupelle samt Durchschnitt dar.

dieselbe, schließt die Muffeltür und erhitzt so lange, bis die Kupelle dieselbe Farbe, wie die Muffel angenommen hat. Nun legt man auf die Kupelle 5 g Blei, verschließt die Muffel, bis das Blei geschmolzen ist, setzt dann sofort (mit Hilfe einer langen Zange) 0.025 g<sup>1)</sup> der genau abgewogenen Legierung, die man in ein kleines Stück Bleifolie einwickelt, dazu und verschließt die Muffel, bis das Metall schmilzt und eine blanke Oberfläche zeigt. Mit Hilfe eines eisernen Hakens zieht man jetzt die Kupelle sorgfältig hervor, etwa bis in die Mitte der Muffel, und schiebt die Tür vor die Muffelöffnung, so aber, daß reichlicher Luftzutritt stattfinden kann.



Fig. 42.

Nach ungefähr 20 Minuten ist das Blei abgetrieben, was man an den „Blicken“<sup>2)</sup> des Edelmetalles erkennen kann. Man nimmt die noch heiße Kupelle aus der Muffel heraus und beobachtet die Farbe des Kornes nach dem Erkalten.

a) Ist das Korn grüngelb oder dunkler, so enthält es weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold. Ohne das Korn zu wägen, fügt man nach Augenmaß 4—6 Teile Feinsilber hinzu und kupelliert auf einer frischen Kupelle mit 1 g Blei. Das nun erhaltene Korn wird mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.

b) Ist das Korn rein weiß, so enthält es 3 bis mehr Teile Silber auf 1 Teil Gold und wird sofort, wie weiter unten angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.

Hat man sich über den ungefähren Goldgehalt orientiert,<sup>3)</sup> so erfährt man aus folgender Tabelle die bei der eigentlichen Probe zu verwendende Bleimenge.

<sup>1)</sup> Der Probierer verwendet, um die Rechnung zu vereinfachen, zum abwägen der Legierungen und der erhaltenen Körner des Edelmetalles besondere Gewichtsätze, wovon der größte Gewichtstein 0.25 g wiegt, aber mit „1000“ bezeichnet ist. 100 Teile Legierung würden demnach 0.025 g, 200 Teile 0.05 g etc. wiegen.

<sup>2)</sup> Das „Blicken“ des Metalls ist das helle Aufblitzen, das eintritt, wenn die immer dünner werdende Bleioxydschicht schließlich berstet und das blanke Edelmetall durchschimmert. Kurz vor dem Blicken tritt eine deutliche Irisierung auf, so daß man nie in Zweifel sein kann, wann die Operation fertig ist.

<sup>3)</sup> In den Versuchsstationen findet man den ungefähren Goldgehalt am Prüfstein, einem feinkörnigen Kieselschiefer, der durch intensive Imprägnation mit Kohle schwarz gefärbt ist (Lydit). Man erzeugt auf dem Prüfstein einen gleichmäßigen Strich mit der fraglichen Legierung und daneben Striche mit Legierungen von bekanntem Goldgehalt, behandelt die Striche gleichzeitig mit verdünntem Königswasser und beobachtet den Verlauf des Angriffes; Legierungen von gleichem Goldgehalt werden gleich schnell angegriffen.

Bleitabelle.

Gehalt der Legierung an Gold	Nötige Bleimenge zur Kupel- lation von 0.25 g Legierung
1000 Tausendstel . . . . .	0.25 g
900 " . . . . .	2.50 g
800 " . . . . .	4.00 g
700 " . . . . .	5.50 g
600 " . . . . .	6.00 g
500 " . . . . .	6.40 g
400 und weniger "	8.50 g

Die eigentliche Probe.

Zur definitiven Bestimmung des Goldes und Silbers wägt man zwei Proben von genau 0.25 g ab, versetzt die eine Probe mit der nötigen Bleimenge, kupelliert und bestimmt das Gewicht des Goldsilberkorns.

Die andere Probe dient zur Bestimmung des Goldes. War die ursprüngliche Legierung sehr weiß, so enthielt sie mehr als 500 Tausendstel Feinsilber.

War die Legierung grünlichgelb, so enthielt sie 550—750 Tausendstel Edelmetall, wobei Silber reichlich vorhanden ist.

War aber die Legierung schön gelb oder rötlichgelb, so enthielt sie mehr als 700 Tausendstel Edelmetall und Gold ist vorwiegend.

War daher die Legierung sehr weiß, so wägt man noch einmal so viel Feinsilber, als Gold durch die Vorprobe gefunden wurde (inquartiert mit 1 Teil Silber), und kupelliert mit derselben Bleimenge, wie bei der ersten Probe.

War die ursprüngliche Legierung grünlichgelb, so inquartiert man mit 2 Teilen Silber,<sup>1)</sup> war sie deutlich gelb bis rötlichgelb, mit 2½ Teilen Silber.

Behandlung des inquartierten Goldsilberkorns.

Das Goldsilberkorn entfernt man mittels der „Kornzange“ von der Kupelle, reinigt es mit einer steifen Bürste (Kornbürste), hämmert es alsdann auf einem Ambos und erhält so eine runde, ca. 1 mm dicke Scheibe (Fig. 43 a). Diese glüht man auf einer frischen Kupelle aus, kühlt rasch ab, indem man sie auf ein Messingblech legt, und walzt<sup>2)</sup> sie zwischen zwei Stahlwalzen zu einem länglichen

<sup>1)</sup> Vgl. S. 186.

<sup>2)</sup> Durch das Hämmern der Goldsilberlegierung wird das Metall so spröde, daß es sich nicht zu einem ganzrandigen Blättchen auswalzen läßt, wodurch sich bei der Behandlung mit Salpetersäure kleine Stücke des Metalls ablösen,

Streifen (Fig. 43 b) aus, glüht wieder und rollt zu einem Röllchen zusammen (Fig. 43 c). Dieses Röllchen bringt man in das Kölbchen (Fig. 44 I), übergießt mit 30—40 *ccm* chlorfreier Salpetersäure von 22° Bé., erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden. Nun gießt man die Säure ab, ersetzt durch ebensoviel Säure von 32° Bé. und wiederholt obige Behandlung. Nachdem auch diese Säure abge-

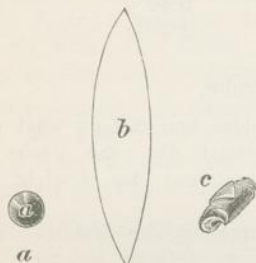


Fig. 43.



Fig. 44.

gossen ist, wäscht man durch dreimalige Dekantation mit destilliertem Wasser, füllt hierauf das Kölbchen ganz mit Wasser an, stülpt ein kleines Tiegelchen von feuerfestem Stein oder, in Ermanglung eines solchen, einen Porzellantiegel darüber und kippt rasch um (Fig. 44 II), wobei das Goldröllchen in den Tiegel gelangt. Nun entfernt man den Kolben,<sup>1)</sup> gießt das Wasser von dem Röllchen ab, trocknet, indem man den Tiegel samt Röllchen kurze Zeit vor die Muffelöffnung hinstellt, und glüht hierauf kräftig hinten in der Muffel aus, wobei das vorher braune und weiche Röllchen hart wird und die schöne goldgelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wägt man das Röllchen. Zieht man dessen Gewicht von dem des Goldes und Silbers in der ersten Probe ab, so erhält man die Menge des Silbers.

### 3. Bestimmung des Goldes in Erzen.

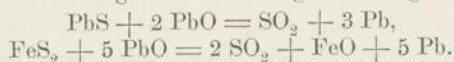
Prinzip: Man schmelzt das aufs feinste gepulverte und gesiebte Erz in einem Pariser Tiegel Nr. 9 mit Bleioxyd, Kohle und man das Gold nicht in Form eines zusammenhängenden Röllchens erhält, was natürlich die weitere Arbeit erschwert. Glüht man das Metall nach dem Hämmern und Walzen aus und kühlt rasch ab, so erlangt es wieder seine ursprüngliche Weichheit.

<sup>1)</sup> Dabei ist eine Vorsichtsmaßregel zu beobachten. Um Verluste zu vermeiden, zieht man zunächst den Kolben bis zum Niveau der im Tiegel befindlichen Flüssigkeit in die Höhe und entfernt ihn dann durch eine geschickte Drehung nach abwärts.



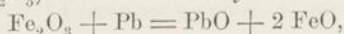
einer passenden schlackenbildenden Substanz. Die Kohle reduziert einen Teil des Bleioxyds zu Metall, welches sich mit dem Edelmetall legiert und als Regulus zu Boden setzt, während die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt und kupelliert den Bleiregulus und erhält das Goldsilberkorn, welches man, wie vorstehend angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold wägt. Man trachtet danach, das Edelmetall mit möglichst wenig Blei auszuziehen, weil bei unnötig großem Bleiüberschuß namhafte Verluste bei der Kupellation auftreten.

Die Menge des entstehenden Bleies hängt ganz von der Natur des Erzes ab. Erze, welche reich an Sulfiden sind, wirken stark reduzierend, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Die Folge hiervon ist, daß man in solchen Fällen entweder weniger Kohle, als berechnet, benötigt, um das gewünschte Bleiquantum zu erzeugen, oder gar keine; oder daß man, bei Überhandnehmen des Sulfids, sogar der reduzierenden Wirkung des Erzes durch Zusatz von Oxydationsmitteln entgegenwirken muß.

Reduzierende Erze erkennt man an der Farbe: sie sind grau, blauschwarz, schwarz oder gelb (Pyrite etc.). Rotbraun gefärbte Erze ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wirken meist oxydierend:



man muß daher dem Probieregut mehr Kohle zusetzen, um einen Bleiregulus von dem gewünschten Gewichte zu erhalten.

Die günstigsten Resultate erhält man bei Anwendung von 30 g Erz,<sup>1)</sup> wenn der Bleiregulus ca. 18 g wiegt.

Um aber dem Probieregut eine solche Zusammensetzung zu geben, daß der Bleiregulus 18 g wiegt, muß stets eine Vorprobe mit dem Erz ausgeführt werden. Vor allem aber muß man die zu verwendenden Reagenzien auf ihre Wirkung prüfen.

### Prüfung der Reagenzien.

Die für die gewöhnliche Goldprobe zu verwendenden Reagenzien sind:

#### 1. Bleiglätte ( $\text{PbO}$ ).

Die Bleiglätte, das wichtigste Reagens, ist ein basisches Flußmittel, indem es mit Kieselsäure ein leicht schmelzbares

<sup>1)</sup> Meistens genügen 30 g Erz; bei sehr goldreichen Erzen 10–15 g, bei sehr armen Erzen aber müssen bis zu 120 g verwendet werden. Vgl. Ricketts und Miller Notes on Assaying, New-York 1897, S. 91.

Silikat bildet, zugleich aber auch ein Entschwefelungsmittel, welches das Blei bei der Gold- und Silber-Tiegelprobe liefert.

Die Glätte muß trocken und frei von Mennige sein, weil letztere Silber leicht oxydiert und in die Schlacke führt, wodurch Verluste an diesem Metall entstehen. Ferner sollte die Glätte silberfrei sein, was aber fast nie der Fall ist; man muß daher ein- für allemal den Silbergehalt derselben durch folgenden Versuch ermitteln:

120 g Bleiglätte  
60 g Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )  
2 g Weinstein

mischt man auf einem Bogen Glanzpapier gehörig durch und bringt die Mischung in einen Pariser Tiegel Nr. 9, bedeckt mit einer Schicht gepulverten, trockenen, rohen Kochsalzes, versieht den Tiegel mit einem Deckel und stellt in einen glühenden Koksofen.

Sobald das Probieregut ruhig schmilzt, zieht man den Tiegel aus dem Feuer, klopft mit einer Zange gegen die Wände desselben und stößt ihn leise auf den Boden, damit etwa an der Wand haftende Bleikügelchen herunterfallen und sich am Boden des Tiegels zu einem Regulus vereinigen.

Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt den am Boden sitzenden Regulus durch Hämmern auf einem Ambos, kupelliert auf einer Kupelle, welche nur wenige Gramm mehr wiegt als der Regulus, und wägt das erhaltene Silberkorn. Das so gefundene Silber muß von dem in der eigentlichen Probe gefundenen in Abzug gebracht werden.

## 2. Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ).

## 3. Entwässerter Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

2 und 3 bedürfen keiner Prüfung.

## 4. Kohle (pulverisierte Holzkohle):

Man bestimmt das Reduktionsvermögen derselben, indem man:

Bleiglätte	60 g
Natriumbikarbonat	15 g
Kohle	1 g

wie oben angegeben, in einem Pariser Tiegel Nr. 9 unter einer Kochsalzdecke schmelzt und nach dem Erkalten das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus und somit das Reduktionsvermögen der Kohle, ausgedrückt in Gramm Blei, bestimmt.

1 g Kohle reduziert ca. 30 g Blei.

### 5. Salpeter ( $\text{KNO}_3$ )

dient als Oxydationsmittel. Man bestimmt sein Oxydationsvermögen, ausgedrückt in Blei, und mischt zu diesem Zwecke:

Salpeter	3 g
Bleiglätte	60 g
Kohle	1 g
Natriumbikarbonat	15 g

schmelzt unter einer Kochsalzdecke und bestimmt das Gewicht des Bleiregulus. Waren nach 4 durch 1 g Kohle P g Blei reduziert worden und wurden nach diesem Versuche p g Blei erhalten, so ergibt die Differenz  $P-p$  die Menge Blei, die durch 3 g Salpeter oxydiert wurden und  $\frac{P-p}{3}$  ist die Menge, die durch 1 g oxydiert wird, oder das Oxydationsvermögen des Salpeters.

1 g Salpeter oxydiert etwa 4 g Blei.

### 6. Kochsalz.

Gewöhnliches Handelssalz erhitzt man zum Schmelzen in einem großen hessischen Tiegel und gießt den Inhalt des Tiegels auf ein mit umgebogenen Rändern versehenes Eisenblech. Die erstarrten Krusten werden grob pulverisiert und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Nachdem die Reagenzien untersucht worden sind, schreitet man zur

#### Vorprobe.

Von dem feingepulverten und gesiebten Erz wägt man 5 g ab und mischt mit:

Bleiglätte	80 g
Natriumbikarbonat	20 g
Borax	5 g

versieht mit einer Kochsalzdecke, schmelzt, wie oben angegeben, und wägt, nach dem Erkalten, den entschlackten Regulus.

Da wir in der großen Mehrzahl der Fälle bei der eigentlichen Probe von 30 g Erz ausgehen, so gibt das Gewicht des in der Vorprobe erhaltenen Regulus, mit 6 multipliziert, das Gewicht des Bleiregulus, den wir mit 30 g Erz erhalten würden. Nun können folgende Fälle bei der Vorprobe vorkommen:

1. Der erhaltene Regulus wiegt 3 g.

Folglich würden 30 g Erz einen solchen von  $6 \cdot 3 = 18$  g ergeben, also einen Regulus vom gewünschten Gewichte. In diesem Falle wägt man ab:

Erz = 30 g  
Bleiglätte = 80 g  
Natriumbikarbonat = 30 g  
Borax = 5 g

versieht mit einer Kochsalzdecke und verfährt genau wie bei der Vorprobe.

2. Es werden weniger als 3 g Blei erhalten.

Das Erz ist ein reduzierendes, aber doch nicht genügend, um bei Anwendung von 30 g Erz einen Regulus von 18 g zu liefern; wir müssen daher dem Probiertgut noch Kohle zusetzen.

Beispiel: Nehmen wir an, wir hätten bei der Vorprobe einen Bleiregulus von 1 g erhalten, so ergibt sich bei der eigentlichen Probe ein solcher von  $6 \cdot 1 = 6$  g Gewicht. Um einen Bleiregulus von 18 g zu erhalten, müssen wir so viel Kohle zusetzen, um die an 18 g fehlende Bleimenge, also  $18 - 6 = 12$  g zu erzeugen. Das Reduktionsvermögen unserer Kohle (vgl. S. 194) sei = 30 g Blei, so haben wir:

$$30 : 1 = 12 : x \\ x = 0.4 \text{ g Kohle.}$$

Wir müßten dem Probiertgut noch 0.4 g Kohle zusetzen und würden dann einen Regulus von etwa 18 g erhalten.

3. Es werden mehr als 3 g Blei reduziert.

Das Erz wirkt stark reduzierend und die reduzierende Wirkung muß durch Zusatz eines Oxydationsmittels (Salpeter) kompensiert werden.

Beispiel: Der Regulus der Vorprobe sei = 6 g. Derjenige der eigentlichen Probe würde sein =  $6 \cdot 6 = 36$  g, also um 18 g zu schwer. Wir müssen also dem Probiertgut die zur Oxydation von 18 g Blei nötige Salpetermenge hinzufügen.

Nehmen wir nun an, das Oxydationsvermögen des Salpeters sei = 4, so haben wir:

$$4 : 1 = 18 : x \\ x = 4.5 \text{ g Salpeter.}$$

Es müssen daher dem Probiertgut noch 4.5 g Salpeter zugesetzt werden.

Bemerkung: Bei sehr stark reduzierenden Erzen müßte man so viel Salpeter zusetzen, daß Gefahr eines Überschäumens vorhanden wäre. In einem solchen Falle röstet man ungefähr 40—50 g Erz auf einer flachen Schale (Ansiedescherbe) in der Muffel und führt mit dem gerösteten Erz Vorprobe und eigentliche Probe aus, drückt aber das erhaltene Resultat auf ungeröstetes Erz aus.

4. Es wird kein Blei reduziert.

Das Erz verhält sich entweder neutral oder wirkt oxydierend.

Man wiederholt die Vorprobe unter Zusatz von 1 g Kohle und erfährt so leicht, wieviel man bei der eigentlichen Probe davon verwenden muß.

### Eigentliche Probe.

Zur eigentlichen Probe verwendet man, je nach dem Goldgehalt, 30—120 g Erz und ebenso viel Soda. Auch die Menge der Bleiglätte variiert mit der Menge des Erzes. Meistens werden 80 g genügen; in manchen Fällen müssen bis zu 240 g Bleiglätte dem Probiertgut zugesetzt werden. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Vorprobe.

### Behandlung des bei der eigentlichen Probe erhaltenen Goldsilberkorns.

Man ermittelt zunächst das Gewicht des Korns und scheidet das Gold vom Silber mittels Salpetersäure nach Seite 192.

### Platin = Pt; At.-Gew. = 194.8.

Bestimmungsform: Das Platin wird stets in Form von Metall bestimmt.

Wir wollen dabei folgende Fälle unterscheiden:

1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung, entweder allein oder neben anderen Metallen, Platinmetalle ausgenommen.

2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

3. Das Platin ist mit geringen Mengen von Platinmetallen, sowie mit geringen Mengen unedler Metalle legiert (käuflisches Platin).

### 1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung entweder allein oder neben anderen Metallen.

Man scheidet das Platin aus der Lösung entweder als Ammoniumchloroplatinat ab  $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ , zerstört dieses durch Glühen und wägt das zurückbleibende Metall. Oder man scheidet das Platin aus der Lösung durch Anwendung von Reduktionsmitteln direkt als Metall ab; oder endlich: man fällt das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze als Sulfid, welches durch Glühen in Platin übergeführt wird. Die beiden ersten Abscheidungsverfahren gestatten eine Trennung von fast allen Metallen, während die letzte nur eine direkte Trennung von den Metallen der Alkalien, alkalischen Erden und der Schwefelammoniumgruppe, nicht aber von denen der Schwefelwasserstoffgruppe gestattet.

a) Abscheidung des Platins als Ammoniumchloroplatinat.

Man neutralisiert die möglichst konzentrierte Lösung nahezu vollständig mit Ammoniak, fügt Chlorammonium im Überschuß hinzu und versetzt die Lösung mit viel absolutem Alkohol, läßt 12 Stunden unter einer Glasglocke stehen, filtriert durch eine 10—15 cm lange, gewogene Asbestfiltrerröhre, wäscht mit 80%igem Alkohol, bis einige Tropfen des Filtrats nach schwachem Glühen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen, und trocknet, indem man bei etwa 90° Luft durchleitet. Nach dem Erkalten wägt man, schiebt einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest<sup>1)</sup> in die Röhre und wägt wieder, um das Gewicht des Asbestpfropfens zu erfahren. Nun leitet man einen trockenen Wasserstoffstrom hindurch und erhitzt bei möglichst niedriger Temperatur über freier Flamme, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und bis aller Salmiak vertrieben ist, läßt dann im Exsikkator erkalten und wägt.

Anstatt den Niederschlag auf ein Asbestfilter zu bringen, kann man ihn auch durch ein ungewogenes Filter filtrieren, den noch alkoholfeuchten Niederschlag samt Filter in einen geräumigen Porzellantiegel bringen, so daß die Spitze des Filters nach oben zu liegen kommt, und bei geschlossenem Tiegel ausglühen. Das Glühen muß mit der größten Vorsicht geschehen, da sonst erhebliche Verluste entstehen können. Man verfährt so: Zunächst trocknet man den Niederschlag durch sehr gelindes Erwärmen des stets bedeckt zu haltenden Tiegels über ganz kleiner Flamme, und sobald der Alkoholgeruch verschwunden ist, steigert man die Hitze ganz allmählich bis zur starken Rotglut. Dabei dürfen während der ganzen Operation keine sichtbaren Dämpfe aus dem Tiegel entweichen. Die Zersetzung ist beendet, wenn bei geschlossenem Deckel kein stechender Geruch wahrgenommen werden kann. Erst wenn dieser Punkt erreicht ist, öffnet man den Tiegel, lehnt den Deckel, der stets innen mit Kohle bedeckt ist, dagegen und glüht bei Luftzutritt, bis die vom Filter herrührende Kohle ganz verbrannt ist. Oft findet sich innen, am oberen Teile des Tiegels sowie am Deckel, ein geringer Anflug von Platin;<sup>2)</sup> daher muß der Deckel stets mitgewogen werden.

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen von Ammoniumchloroplatinat dekrepitiert dasselbe, und es können Verluste entstehen, die man jedoch durch Einschließen der Substanz zwischen zwei Asbestpföpfchen vermeiden kann.

<sup>2)</sup> Durch die trockene Destillation des Filters bildet sich Kohlenoxyd und durch die Zersetzung des Platinsalmiaks entsteht Chlor. Zusammen wirken diese auf das metallische Platin ein und erzeugen flüchtige Platinverbindungen ( $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{CO} - \text{PtCl}_2$ ,  $2 \text{CO}$  und  $2 \text{PtCl}_2$ ,  $3 \text{CO}$ ), welche aber später, durch den vorhandenen Wasserdampf unter Bildung des genannten Anfluges zersetzt werden. Um daher keinen Verlust an Platin zu erleiden, führt man obige Zersetzung in einem geräumigen Tiegel aus.

Bemerkung: Hat man bei der oben geschilderten Fällung des Ammoniumchloroplatinats zu befürchten, daß das Salz durch andere Körper verunreinigt ist, z. B. durch Chlornatrium etc., so wird der Niederschlag nach dem Waschen mit Alkohol getrocknet, hierauf in Wasser gelöst und das Platin, wie auf Seite 43 geschildert, mit Quecksilber abgeschieden, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind befriedigend, doch stets etwas zu niedrig und fallen genauer aus, wenn man wie folgt, verfährt.

#### b) Abscheidung des Platins durch Reduktionsmittel.

Man befreit die Lösung durch Eindampfen von überschüssiger Säure und bringt sie in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, in dessen Hals ein eingeschliffener Rückflußkühler paßt. Nun neutralisiert man mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von Ameisensäure und etwas Ammonazetat hinzu, verdünnt das Ganze auf ca. 200 *ccm* und erwärmt bei ca. 80° C im Wasserbade, bis die heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat. Nun setzt man den Kühler auf und kocht 24 Stunden lang. Das abgeschiedene Metall wird abfiltriert, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gegläht.

### 2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

Selten trifft man eine Legierung an, die nur aus den genannten drei Edelmetallen besteht, meistens ist noch Kupfer dabei. Man entfernt daher, wie bei Gold angegeben (vgl. S. 188), zuerst das Unedelmetall durch Kupellation mit Blei und behandelt dann das ausgehämmerte und ausgewalzte Korn mit konzentrierter reiner Schwefelsäure; Salpetersäure eignet sich zu dieser Trennung nicht, weil Platin mit dem Silber gelöst wird. Durch 10 Minuten langes Kochen geht alles Silber in Lösung, vorausgesetzt, daß auf 1 Teil Platin mindestens 2 Teile Silber vorhanden sind, was meistens der Fall ist. Vermutet man mehr Platin in der Legierung, als obigem Verhältnis entspricht, so fügt man noch Feinsilber hinzu und kupelliert mit 1 *g* Blei.

Hat bei dieser Behandlung der Legierung die Schwefelsäure 10 Minuten gekocht, so läßt man etwas abkühlen, gießt die Schwefelsäure ab und wiederholt diese Behandlung noch einmal. Das zurückbleibende Metall (Röllchen oder Pulver) wäscht man dreimal durch Dekantation mit Wasser, glüht und wägt, wie bei Gold angegeben, und ermittelt die Summe des Goldes und Platins, welche Menge, vom Gewicht des ursprünglichen Edelmetallkorns in Abzug gebracht, den Silbergehalt gibt.

### Trennung des Goldes von Platin.

**Prinzip:** Behandelt man eine Goldplatinlegierung mit Salpetersäure, so wird die Legierung nicht angegriffen. Enthält aber die Legierung 1 Teil Goldplatin auf 3 Teile Silber, so geht bei längerer Behandlung, zuerst mit 22gradiger, dann mit 32gradiger Säure, alles Platin mit dem Silber in Lösung.

**Ausführung:** Das Goldplatin Korn versetzt man mit seinem dreifachen Gewichte an Feinsilber, kupelliert mit 1 g Blei, hämmert und walzt das Korn aus, behandelt mit Salpetersäure und wägt das zurückbleibende Metall, inquartiert wiederum mit 3 Teilen Feinsilber und wiederholt die oben beschriebene Behandlung mit Salpetersäure. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das zurückbleibende Gold konstantes Gewicht zeigt, was meistens nach der dritten Operation der Fall ist.

Anstatt die Trennung des Goldes vom Platin in der soeben geschilderten Weise auszuführen, kann man das Goldplatin Korn in Königswasser lösen und das Gold nach Seite 187 mit Eisenvitriol ausfällen. Methode sehr gut.

Nach Vanino<sup>1)</sup> und Seemann gelingt die Trennung viel schneller durch Fällen des Goldes aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mit Wasserstoffperoxyd, wobei nur Gold ausfällt. Um das Platin zu bestimmen, fällt man es bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfid, das durch Glühen im Porzellantiegel in Metall übergeführt wird.

### 3. Analyse des käuflichen Platins nach der Methode von Deville-Stass.

5 g der Platinlegierung<sup>2)</sup> werden mit der zehnfachen Menge Blei in einem aus gereinigter Retortenkohle hergestellten Tiegel, den man um jede Oxydation zu vermeiden in einen mit Holzkohle ausgefüllten Tontiegel einbettet, 4—5 Stunden lang, bei ca. 1000° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Bleiregulus so lange mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist.

Wir erhalten eine **Lösung A**, welche ca. 98·4% des verwendeten Bleies, alles Palladium und Kupfer und kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen enthält, und einen **Rückstand B**, in Form von schwarzem Metallpulver, der abfiltriert und gewaschen wird und den Rest des Rhodiums und Platins und alles Ruthenium und Iridium enthält.

<sup>1)</sup> Berliner Berichte 1899, S. 1971.

<sup>2)</sup> Jedes käufliche Platin enthält noch andere Platinmetalle, vorzugsweise Iridium.



### Behandlung der salpetersauren Lösung A.

Man fällt das Blei mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als Bleisulfat aus und filtriert.

Ist das Bleisulfat rein weiß, so wäscht man es mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Ist es nicht absolut weiß, so wäscht man es mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, bis dies erreicht ist; dabei gehen geringe Mengen Blei in Lösung.

Die Waschflüssigkeit wird daher behufs Abscheidung des Bleikarbonats konzentriert, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und dem Hauptfiltrat hinzugefügt.

Man verdampft die Lösung auf ca. 100 *cem* und gießt sie in der Kälte in eine gesättigte Lösung von Ammonchlorid. Nun erhitzt man zum Sieden und läßt abkühlen. Der dabei sich abscheidende Platinsalmiak wird abfiltriert und mit einer gesättigten Salmiaklösung gewaschen. Man gewinnt so die Hauptmenge des Platins.

Das Filtrat vom Platinsalmiak versetzt man mit Ameisensäure und Ammonazetat und kocht, wie auf Seite 199 *b* angegeben. Gefällt werden: der Rest des Platins, das Palladium und das Rhodium, die man abfiltriert. Im Filtrat befinden sich Kupfer und Eisen, welche nach dem üblichen Gange bestimmt werden. Das durch Ameisensäure gefällte schwarze Metallpulver wird nach dem Trocknen und schwachen Glühen mit Kaliumbisulfat im Porzellantiegel geschmolzen. Man behandelt die Schmelze mit Wasser, dekantiert vom nicht angegriffenen Platin ab, wäscht abwechselnd mit Ammonkarbonat und Salpetersäure, um Spuren von Bleisulfat zu entfernen, dann mit verdünnter Flußsäure und schließlich mit Wasser, trocknet und wägt. Das Filtrat vom Platin enthält Palladium und Rhodium. Man fällt das Palladium durch Zusatz von Mercuricyanid und Kochen bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches. Den voluminösen, gelblichweißen, schleimigen Niederschlag von Palladiumcyanür wäscht man zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter, trocknet, glüht sehr vorsichtig, später kräftig vor dem Gebläse bis zur völligen Zersetzung des gebildeten Paracyans und hierauf im Wasserstoffstrome (wie beim Kupfersulfid nach Rose, vgl. S. 136), um das oxydierte Palladium wieder zu reduzieren. Sobald man die Flamme entfernt, sperrt man den Wasserstoff ab, um eine Absorption desselben durch das Metall zu verhindern und wägt nach dem Erkalten.

Aus dem Filtrat vom Palladiumcyanür fällt man das Rhodium, wie oben angegeben mit Ameisensäure, trocknet, glüht im Wasserstoffstrome, läßt darin erkalten und wägt.

### Behandlung des Rückstandes B.

Den gewaschenen Rückstand behandelt man 6 Stunden lang in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. konzentrierte Salzsäure und 90 Vol. Wasser). Wir erhalten eine Lösung C, welche den Rest des Bleies, Platins und Rhodiums enthält, und einen Rückstand D, bestehend aus grauen Lamellen von Iridium und Ruthenium.

### Behandlung von Lösung C.

Nach dem Verdampfen dieser Lösung auf ein kleines Volum entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, verdampft wieder, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt auf ca. 100 *ccm* und fällt das noch vorhandene Platin durch Eingießen in eine kalt gesättigte Salmiaklösung, genau so wie bei A beschrieben. Den erhaltenen Niederschlag von rhodiumhaltigem Ammoniumchloroplatinat wäscht man mit gesättigter Salmiaklösung aus und stellt den Niederschlag vorläufig beiseite.

Das Filtrat samt Waschwasser wird verdampft, bis sich beim Erkalten wieder rhodiumhaltiges Ammoniumchloroplatinat ausscheidet, das abfiltriert und, wie oben angegeben, gewaschen wird.

Nun bringt man beide Filter mit den Niederschlägen noch feucht in einen kleinen gewogenen Porzellantiegel, trocknet und reduziert bei niedriger Temperatur in einem Strome von Leuchtgas und erhitzt, um die Kohle, die von den Filtern stammt, zu entfernen, den Tiegel in einer Muffel bei möglichst niedriger Temperatur. Die so erhaltenen Metalle werden gewogen. (Platin + Rhodium.) Zur Trennung des Rhodiums von Platin schmelzt man den erhaltenen Metallschwamm in derselben Schale mit Kaliumbisulfat, indem man die Temperatur allmählich steigert, bis etwas über dunkle Rotglut. Die erkaltete Schmelze zieht man mit Wasser aus, filtriert das nicht angegriffene Platin, das noch Rhodium enthalten kann, ab, wäscht, trocknet und schmelzt wieder mit Kaliumbisulfat. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Rhodium völlig extrahiert ist, was man leicht daran erkennt, daß die Schmelze nach 10 Minuten keine Gelbfärbung mehr zeigt.

Das Platin wird, wie oben bei A angegeben, gewaschen, gegläht und gewogen.

Die vereinigten Filtrate vom Platin enthalten Rhodium und manchmal noch etwas Platin. Daher fällt man sie wieder durch Zusatz von Ammoniak, Essigsäure und Ameisensäure und langes Kochen. Das gefällte Metall wird filtriert, gegläht und gewogen und nachher bei deutlicher Rotglühhitze mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Bleibt hiebei

ein Rückstand, so wird er abfiltriert und gewogen und hierauf mit verdünntem Königswasser behandelt. Löst er sich, so besteht er aus Platin, löst er sich nicht, aus Rhodium.

Das zweite Filtrat vom rhodiumhaltigen Platinsalmiak wird verdünnt, mit Ameisensäure und Ammonazetat versetzt und 2—3 Tage in einem Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Die trotz Rückflußkühler verdampfende Flüssigkeit ersetzt man durch eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumformiat. Es werden so noch weitere kleine Mengen von Platin und Rhodium gefällt, welche abfiltriert und, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat getrennt werden. In dem Filtrat hievon können immer noch ganz geringe Spuren von Platin und Rhodium vorhanden sein, neben Spuren von Eisen.

Man scheidet zunächst das Eisen ab, indem man Chlorwasser und hierauf Ammoniak hinzufügt, das Eisenhydroxyd abfiltriert, glüht und wägt. Um nun die letzten Spuren von Platin und Rhodium zu gewinnen, dampft man das Filtrat vom Eisenhydroxyd ein und erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, um das Chlorammonium vollständig zu zerstören und kocht abermals längere Zeit mit Ameisensäure und Ammonazetat. Die so erhaltenen Spuren von Platin und Rhodium wäscht man mit Flußsäure und verarbeitet sie mit der Hauptmenge.

#### Behandlung des Rückstandes D.

Die bei der Behandlung mit verdünntem Königswasser ungelöst gebliebenen grauen Lamellen, bestehend aus Iridium, Ruthenium und geringen Mengen Eisen, werden abfiltriert, getrocknet, im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom geglüht und gewogen.

Nun schmelzt man das gewogene Metall in einem Tiegel aus reinem Golde mit Salpeter und Pottasche. Zu diesem Zwecke bringt man eine vorher geschmolzene Mischung von 3 g Salpeter und 10 g Pottasche in den Tiegel, fügt das Metall hinzu und erhitzt zwei Stunden auf dunkle Rotglut, wobei das Ruthenium ganz zu in Wasser löslichem Kaliumruthenat ( $K_2RuO_4$ ) und das Iridium zu  $Ir_2O_3$ <sup>1)</sup> oxydiert wird, welches letzteres mit Alkalien eine in Wasser nur zum Teil lösliche Verbindung liefert.

Die erkaltete Schmelze behandelt man mit Wasser und gießt die Lösung samt dem darin suspendierten  $Ir_2O_3$  in einen Stöpselzylinder, läßt den Niederschlag sich darin absetzen und gießt die klare Lösung in eine Retorte.

Der im Zylinder verbliebene Rest wird so oft mit verdünnten Lösungen von Natriumhypochlorit und Soda übergossen, bis diese

<sup>1)</sup> Vergl. W. Palmaer, Z. f. anorgan. Ch. 10 (1896), S. 332.

nicht mehr gelb gefärbt werden. Die abgegossene Flüssigkeit bringt man zur Hauptlösung in die Retorte.

Diese Lösung enthält alles Ruthenium und einen Teil des Iridiums. Man sättigt sie in der Kälte mit Chlor, destilliert und fängt das Destillat in einem Gemische von über Kali destilliertem Alkohol und reiner Salzsäure auf.

Nach vollendeter Destillation wird das alkoholische Destillat zur Trockene verdampft und das erhaltene Rutheniumchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zum Metall reduziert, welches gewogen und auf Reinheit geprüft wird. Es muß sich ohne Rückstand in einer konzentrierten Lösung von Natriumhypochlorit lösen.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit verdampft man auf ein kleines Volum, fügt den im Zylinder mit Natriumhypochlorit und Soda gewaschenen unlöslichen Rückstand hinzu und kocht mit Natronlauge nach Zusatz von etwas Alkohol, bis alles Iridium gefällt ist.

Der schwarzblaue Niederschlag, bestehend aus Iridiumoxyd und geringen Mengen Eisenhydroxyd, wird filtriert, gewaschen und anhaltend geglüht. Das darin enthaltene Eisenoxyd mit etwas ammoniumjodidhaltiger Salzsäure ausgezogen und das zurückgebliebene Iridiumoxyd nacheinander mit Wasser, Chlor und Flußsäure behandelt, um das vom Tiegel stammende Gold und die aus dem Natron herrührende Kieselsäure zu entfernen, hierauf im Wasserstoffstrome geglüht und das Iridium gewogen.

Das in dem salzsauren Auszuge vorhandene Eisen wird als Eisenhydroxyd abgeschieden, gewogen und durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff und Chlorwasserstoff als Eisenchlorür verflüchtigt und so auf Reinheit geprüft.

Zur Prüfung von Platin auf geringe Verunreinigungen empfehlen F. Mylius und F. Förster (B. B. 1892, S. 665), drei gesonderte Proben à 10 g zu verwenden. Die erste Probe wird nach dem soeben beschriebenen Bleiverfahren von Deville und Staß auf Palladium, Iridium und Ruthenium geprüft. Die zweite Probe dient zur Bestimmung des Eisens, indem man das Metall in Königswasser löst, die Platinmetalle mit Ameisensäure abscheidet und im Filtrat hievon Eisen bestimmt. In der dritten Probe bestimmt man das Rhodium, Silber, Kupfer und Blei, indem man das Platin durch Erhitzen auf 280° (Chinolindampf) im Kohlenoxyd- und Chlorstrome als  $\text{PtCl}_2\text{CO}$  etc. verflüchtigt und im Rückstand obige Körper bestimmt.

Bemerkung: Die Bestimmung des Eisens in einer besondern Probe ist jedenfalls sehr zu empfehlen, weil nach dem Bleiverfahren stets Eisen aus dem Kohlentiegel aufgenommen wird.

## Selen und Tellur.

Selen = Se; At.-Gew. 79.2.

Bestimmungsform: Elementares Se.

Hiebei sind drei Fälle zu berücksichtigen:

1. Das Selen liegt vor als Alkaliselenit oder als selenige Säure.
2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als Selensäure.
3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium.

1. Das Selen liegt vor als Selenit oder als freie selenige Säure. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefeldioxydgas, kocht und filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die Abscheidung des Selens durch Schwefeldioxyd ist stets quantitativ, einerlei ob die Lösung konzentriert oder verdünnt ist, ob sie viel oder wenig freie Salzsäure enthält. Letzterer Umstand ist für die Trennung des Selens von Tellur wichtig. Tellur wird durch Schwefeldioxyd bei Gegenwart von viel Chlorwasserstoff nicht gefällt (vgl. S. 207).

Phosphorige Säure fällt aus verdünnter, stark salzsaurer Lösung von seleniger Säure in der Kälte kein Selen, was bei der Trennung des Selens von Quecksilber verwertet wird (vgl. S. 209).

2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als freie Selensäure. Da das Selen in Form von Selensäure durch Schwefeldioxyd, phosphorige Säure und Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, so muß die Selensäure stets durch längeres Kochen mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 436), worauf man nach 1 verfährt.

3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium. Die möglichst konzentrierte Lösung versetzt man mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden, läßt absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet bei 105° und wägt.

Bemerkung: Aus sehr verdünnter Selenocyankaliumlösung scheidet sich das Selen nach dieser Methode nur langsam ab; daher ist es ratsam, die Lösung stets möglichst konzentriert anzuwenden, oder wenn das nicht angeht, das Kochen der salzsauren Lösung lange fortzusetzen und dann längere Zeit vor dem Filtrieren des Selens stehen zu lassen.

In der Praxis liegt das Selen in der Mehrzahl der Fälle weder als selenige Säure noch als Selensäure noch als Selenocyankalium vor, sondern als unreines Selen (Selenschlamm) oder

als Selenid, und je nach der Behandlung dieser Körper erhält man den einen oder den anderen der oben beschriebenen Fälle.

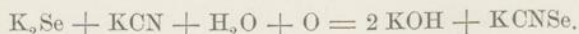
Behandelt man Selen oder ein Selenid mit konzentrierter Salpetersäure<sup>1)</sup> oder Königswasser, so geht alles Selen als selenige Säure (nicht als Selensäure) in Lösung. Nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, fällt man das Selen nach 1 mittels Schwefeldioxyd.

Verreibt man ganz fein gepulvertes Selen oder Selenid innig mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teile Salpeter, bedeckt mit der Soda-Salpetermischung und erhitzt ganz allmählich in einem Nickeltiegel zum Schmelzen, so geht alles Selen in die Schmelze als Alkaliseleniat, welches sich durch Extraktion mit Wasser in Lösung bringen und so von den meist vorhandenen Oxyden trennen läßt. Die so erhaltene Lösung enthält oft geringe Mengen Blei. Um diese zu entfernen, versetzt man die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, filtriert, befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff, säuert stark mit Salzsäure an, kocht, bis kein Chlor mehr entwickelt wird, und fällt das Selen durch schweflige Säure nach 1.

Bemerkung: Das Erhitzen der Sodaschmelze muß ganz allmählich erfolgen, da sich leicht Selen verflüchtigt, wodurch namhafte Verluste entstehen können.

Sehr gut lassen sich Selen und viele Selenverbindungen wie folgt bestimmen. Man schmelzt den trockenen, feingepulverten Schlamm bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome<sup>2)</sup> mit der zwölffachen Menge Cyankalium. Hat die Masse ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde ruhig geschmolzen, so läßt man sie im Wasserstoffstrome erkalten, extrahiert mit Wasser, erhitzt zum Sieden und behandelt die farblose Lösung nach 3.

Das Erhitzen des Selenocyankaliums vor dem Ansäuern ist notwendig, weil fast immer geringe Mengen von Kaliumselenid ( $K_2Se$ ) vorhanden sind, die beim Ansäuern mit Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt werden. Durch das Kochen des Kaliumselenids mit dem überschüssig vorhandenen Cyankalium geht ersteres leicht in Selenocyankalium über:



<sup>1)</sup> Quecksilberselenid wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber durch Königswasser.

<sup>2)</sup> Man verwendet hierzu einen Roseschen Tiegel (Fig. 33, S. 136) oder einen langhalsigen Glaskolben von schwerschmelzbarem Glase, aus welchem man die Luft durch Einleiten von Wasserstoff verdrängt. Die Einleitungsrohre muß weit sein, so daß sie den Hals des Kolbens fast ganz ausfüllt.

### Tellur = Te; At.-Gew. = 127.6.

#### Bestimmungsform: Tellur (Te).

Leitet man in eine salzsaure Lösung von telluriger Säure Schwefeldioxyd, so fällt schwarzes Tellur quantitativ aus, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu viel Salzsäure enthält. Löst man tellurige Säure in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, so fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Schwefeldioxyd in der Kälte kein Tellur. Verdünnt man aber die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und leitet Schwefeldioxyd bei Siedehitze ein, so fällt alles Tellur aus. Dasselbe wird filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und hierauf mit Alkohol gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. Die Oxydation des Tellurs während des Trocknens ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.<sup>1)</sup>

#### Trennung des Selen und Tellurs von den Metallen der V., IV., III. Gruppe.

Durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in die mäßig salzsaure Lösung werden sowohl Selen als Tellur quantitativ gefällt, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

#### Trennung des Selen und Tellurs von den Metallen der II. Gruppe.

##### 1. Von Kupfer, Wismut und Kadmium.

Man leitet bei Siedehitze Schwefeldioxyd in die salzsaure Lösung, wobei alles Selen, Tellur und meist etwas Wismut aus-

<sup>1)</sup> So fand mein Assistent R. Philipp durch Fällen von 25 *ccm* einer Lösung von reinem Tellurchlorid mittels schwefliger Säure, Filtrieren des Tellurs durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und Trocknen des Niederschlages

a) an der Luft bei 105° : 0.0647, 0.0647 0.0649 g Te.

b) im Wasserstoffstrom : 0.0645, 0.0650 — g Te.

c) " CO<sub>2</sub>-Strome : 0.0650 g Te.

Anwesenheit von Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung des Tellurs mit Schwefeldioxyd und ebenso die Anwesenheit von Schwefelsäure. Will man daher das Tellur mittels SO<sub>2</sub> abscheiden, so darf die Lösung diese beiden Säuren nicht enthalten. Zur Entfernung der Salpetersäure setzt man Natrium- oder Ammoniumchlorid zu der Lösung und verdampft wiederholt mit Salzsäure. Der Zusatz von Natriumchlorid etc. ist nach B. Brauner unerläßlich, weil sonst Tellur als Chlorid in meßbarer Menge sich verflüchtigt.

Nach A. Gutbier (B. B. 34 (1901), S. 2724) werden alle diese Übelstände aufgehoben, wenn man das Tellur mittels Hydrazinhydrates oder Hydrazinchlorhydrates (nicht Sulfat) in der Wärme fällt. Vgl. auch P. Janasch und M. Müller, B. B. 31 (1898), S. 2393.

fällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, etwas mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus den drei Sulfiden, wird gewaschen und dann mit Schwefelnatriumlösung behandelt, wobei Selen und Tellur gelöst werden und Wismut als braunes Sulfid ungelöst zurückbleibt und durch Filtration entfernt wird.

Die Selen und Tellur enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, sorgfältig zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 gekocht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel durch einen Goochtiigel ab und sättigt das Filtrat mit Schwefeldioxyd, wobei alles Selen gefällt wird. Dasselbe wird durch einen Goochtiigel filtriert, zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und 10 Volum Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Tellur enthaltende Filtrat wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und kochend mit Schwefeldioxyd gefällt, filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bemerkung: Die obige Methode der Trennung des Selens und Tellurs von kleinen Mengen Wismut führt gut zum Ziele, eignet sich aber nicht, um Selen (und Tellur) von Kupfer zu trennen. Es bilden sich dabei, je nach den Bedingungen, größere oder kleinere Mengen Kupferselenid, die durch Schwefelnatrium nicht quantitativ zersetzt werden.<sup>1)</sup>

## 2. Von Antimon, Zinn und Arsen.

Ist Antimon in größerer Menge vorhanden, so versetzt man nach Rose<sup>2)</sup> die Lösung mit Weinsäure und fällt Selen und Tellur mit schwefliger Säure.

Nach Muthmann und Schröder (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 14 (1897) S. 433) ist diese Trennung des Tellurs von Antimon nicht quantitativ; stets fällt Antimon mit dem Tellur aus. Nach A. Gutbier erzielt man aber eine vollständige Trennung, wenn man das Tellur mittels Hydrazinchlorhydrats (nicht mit Sulfat) fällt (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 32 (1902), S. 263).

<sup>1)</sup> Vgl. Ed. Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771, und Chem. Centralb. 1897, S. 1093.

<sup>2)</sup> Analyt. Ch., 6. Aufl. II. Teil, S. 438.



### 3. Von Quecksilber.

Man löst das Quecksilberselenid oder Tellurid in Königswasser, fügt Chlorwasserstoff hinzu, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit phosphoriger Säure,<sup>1)</sup> wobei nach 24stündigem Stehen das Quecksilber vollständig als Merkuorchlorid abgeschieden und nach Seite 125 als solches bestimmt wird. Das Selen und Tellur enthaltende Filtrat wird konzentriert, mit Wasser aufgenommen und das Selen von Tellur nach Keller getrennt (siehe unten).

### 4. Von Gold und Silber.

Die Trennung des Selens und Tellurs von Silber bietet keine Schwierigkeit, da letzteres stets durch Salzsäure als Chlorid abgeschieden und als solches bestimmt werden kann.

Die Trennung von Gold wird ausgeführt, indem man dieses nach Seite 187 durch Oxalsäure, und Selen und Tellur aus dem Filtrat von Gold mittels  $\text{SO}_2$  abscheidet. Oder man fällt alle drei Metalle mit Schwefeldioxyd, wägt und röstet hierauf, wobei sich Selen und Tellur verflüchtigen und das Gold zurückbleibt.

Tellur läßt sich von Gold trennen, indem man letzteres durch Ferrosulfat fällt. Selen kann aber auf diese Weise nicht von Gold getrennt werden, weil es auch in stark salzsaurer Lösung durch Ferrosulfat quantitativ niedergeschlagen wird.

### Trennung des Selens von Tellur.

#### a) Methode von Ed. Keller.<sup>2)</sup>

Kellers Methode gründet sich darauf, daß tellurige Säure aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd nicht gefällt wird, während sich das Selen quantitativ abscheidet.

Ausführung: Man löst das durch Schwefeldioxyd gefällte Gemisch beider Elemente in Salpetersäure und verdampft sorgfältig zur Trockene. Die trockene Masse versetzt man mit 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, kocht, um die Salpetersäure zu entfernen und sättigt mit Schwefeldioxyd, filtriert das niedergeschlagene Selen durch einen Goochtiiegel, wäscht zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und 10 Volum Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, schließlich mit absolutem Alkohol, trocknet bei  $105^{\circ}$  C und wägt. Das tellurhaltige

<sup>1)</sup> Selenige und tellurige Säure werden aus verdünnter kalter HCl-Lösung durch phosphorige Säure nicht gefällt, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771.

Filtrat verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser, fällt kochend mit Schwefeldioxyd, filtriert und bestimmt das Gewicht des Tellurs genau so, wie oben für Selen angegeben.

Nach Keller liefert diese Methode durchaus befriedigende Resultate, solange die Menge des Tellurs 5 g nicht übersteigt. Aber auch in diesem Falle gelingt die Trennung leicht durch Vermehren der Salzsäuremenge bis auf 450 *ccm*.

#### b) Die Cyankaliummethode.

Der durch Schwefeldioxyd erzeugte Niederschlag von Selen und Tellur wird mit der 12fachen Menge reinen (98%igen) Cyankaliums, wie auf Seite 206 geschildert, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Dabei geht das Tellur fast ganz in Kaliumtellurid ( $K_2Te$ ) über (ein sehr geringer Teil soll in Tellurocyankalium übergehen), während sich das Selen größtenteils in Selenocyankalium und in sehr geringer Menge in Kaliumselenid umsetzt.

Die braune Schmelze löst man in Wasser auf und leitet durch die Lösung einen langsamen Luftstrom, wodurch das  $K_2Te$  quantitativ nach der Gleichung:  $K_2Te + H_2O + O = 2 KOH + Te$  zersetzt wird. Nach zwölfstündigen Absitzen filtriert man das Tellur durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei  $105^0$  und wägt.

Das farblose Filtrat erhitzt man zum Sieden,<sup>1)</sup> um etwa vorhandenes Kaliumselenid in Selenocyankalium zu verwandeln, säuert mit Salzsäure unter gut ziehender Kapelle an (Blausäure!), filtriert und bestimmt nach Seite 206 als Selen.

Bemerkung: Da ein sehr geringer Teil des Tellurs als Tellurocyankalium in die Schmelze geht und diese Verbindung durch Luft nicht, wohl aber durch Salzsäure zersetzt wird, so findet man nach dieser Methode stets etwas zu wenig Tellur und etwas zu viel Selen.

#### Bestimmung des Selens und Tellurs im Rohkupfer.

Viele Kupfererze enthalten Selen und Tellur und so findet man in dem aus diesen Erzen gewonnenen Rohkupfer stets diese Elemente, die nach Ed. Keller<sup>2)</sup> wie folgt bestimmt werden: Je nach dem Gehalt an Selen und Tellur wendet man 5—100 g Rohkupfer zur Analyse an. Man löst die Probe in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Überschusse hinzu, wobei Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Selen und Tellur zusammen mit dem Eisenhydroxyd gefällt werden, während das Kupfer durch das überschüssige Ammoniak in

<sup>1)</sup> Vgl. S. 206, Bemerkung.

<sup>2)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 22, S. 241.

Lösung gehalten wird. Man filtriert, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser, bis zur völligen Entfernung des Kupfers, löst den Niederschlag in Salzsäure und füllt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, wobei Selen und Tellur nebst Arsen, Antimon, Zinn und Wismut als Sulfide abgeschieden und durch Filtration von Eisen und Phosphor getrennt werden. Den so erhaltenen Niederschlag behandelt man mit Natriumsulfid und filtriert. Das Filtrat, welches alles Selen und Tellur, nebst Arsen, Antimon und Zinn als Sulfosalze enthält, säuert man mit Salpetersäure an, verdampft sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und verfährt weiter nach Seite 209 a.

### Molybdän = Mo; At.-Gew. = 96.0.

Bestimmungsform: Molybdäntrioxyd  $\text{MoO}_3$ .

Liegt das Molybdän als Ammonmolybdat vor, so erhitzt man die Probe in einem geräumigen Porzellan- oder Platintiegel, zuerst sehr vorsichtig, später bis zur dunklen Rotglut, wobei das Molybdäntrioxyd als dichtes Pulver zurückbleibt, das in der Hitze gelb, in der Kälte fast weiß erscheint.

Ein Verlust durch Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds ist nicht zu befürchten, solange man die dunkle Rotglühhitze nicht überschreitet.

Ist das Molybdän als Alkalimolybdat vorhanden, so scheidet man es entweder als Merkuromolybdat oder als Sulfid ab und verwandelt diese Verbindungen, wie unten angegeben, in Molybdäntrioxyd.

### Abscheidung des Molybdäns als Merkuromolybdat.

Meistens handelt es sich darum, das Molybdän aus einer Alkalikarbonatschmelze abzuscheiden.

Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer ganz schwachsauren Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Merkuromolybdat und Merkuromolybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Merkuronitratlösung. Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon auf ein Uhrglas gebracht, der am Filter noch haftende Rest in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockene verdampft und nun die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen, bis zur völligen Verjagung des Quecksilbers erhitzt und das zurückbleibende Molybdäntrioxyd gewogen.

Bemerkung: Früher pflegte man die neutrale Lösung mit Merkuronitratlösung in geringem Überschusse zu versetzen und hierauf gelbes Quecksilberoxyd zuzusetzen, um die überschüssige Salpetersäure (die Merkuronitratlösung ist salpetersäurehaltig) zu neutralisieren. Nach obiger Vorschrift Hillebrands ist ein Zusatz von Quecksilberoxyd überflüssig, weil das basische Merkurkarbonat vollständig genügt, um die geringe Menge freier Salpetersäure zu neutralisieren.

#### Abscheidung des Molybdäns als Molybdänsulfid.

Die Abscheidung des Molybdäns kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Fällung des Molybdäns aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen des Ammoniumsulfomolybdates mit verdünnten Säuren.

##### a) Abscheidung des Molybdänsulfids aus saurer Lösung.

Man bringt die mit Schwefelsäure<sup>1)</sup> versetzte Molybdänlösung in eine kleine Druckflasche, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verschließt die Flasche und erhitzt im Wasserbade bis zum völligen Absitzen des Niederschlages, läßt erkalten, filtriert, wäscht zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Nun bringt man das noch feuchte Filter in einen geräumigen Porzellantiegel und trocknet im Wasserbade. Hierauf bedeckt man den Tiegel und erhitzt sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen, bis keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, entfernt den Deckel, brennt die an der Tiegelfwandung haftende Kohle bei möglichst niedriger Temperatur weg und führt nun, unter allmählicher Steigerung der Temperatur, das Sulfid in Trioxyd über. Die Operation ist beendet, sobald kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Nach dem Erkalten fügt man etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, rührt gut um, verdampft zur Trockene, verjagt das Quecksilberoxyd durch gelindes Erhitzen und wägt das zurückbleibende Trioxyd. Das Quecksilberoxyd wird zugesetzt, um etwa nicht veraschte Kohlentheilchen völlig zu verbrennen.

Viel bequemer läßt sich das Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd überführen wie folgt. Man filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiegel, wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und stellt hierauf den Tiegel in einen Nickeltiegel, bedeckt den Goochtiegel mit einem

<sup>1)</sup> In manchen Fällen, z. B. bei der Trennung des Molybdäns von Ca, Sr, Ba, darf man selbstverständlich das Molybdän nicht aus schwefelsaurer Lösung abscheiden; die Abscheidung muß in diesem Falle aus salzsaurer Lösung geschehen.

Uhrglase <sup>1)</sup> und erhitzt sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wobei unter schwacher Glüherscheinung das Trisulfid größtenteils zu Trioxyd verbrennt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhört, entfernt man das Uhrglas und erhitzt weiter bei offenem Tiegel, so daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht, bis zu konstantem Gewicht. Das so erhaltene Molybdäntrioxyd enthält stets Spuren von  $\text{SO}_3$  und hat infolgedessen ein etwas bläuliches Aussehen. Die Resultate sind aber nichtsdestoweniger ganz vorzüglich.

#### **b) Abscheidung des Molybdäntrisulfids aus alkalischer Lösung.**

Man versetzt die Molybdänlösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung eine lebhaft rote Farbe zeigt, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und verfährt mit dem Niederschlage wie sub *a* angegeben.

#### **Trennung des Molybdäns von den Alkalien**

kann geschehen durch Fällung als Merkuromolybdat nach Seite 211 oder als Sulfid nach Seite 212 *a*.

#### **Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden.**

Man schmelzt mit Natriumkarbonat, extrahiert mit Wasser und filtriert. Die Lösung enthält alles Molybdän als Alkalimolybdat, während die alkalischen Erden als Karbonate ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung des Alkalimolybdats wird das Molybdän wie oben angegeben abgeschieden.

#### **Trennung des Molybdäns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.**

Man fällt das Molybdän als Sulfid am besten aus der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Druck (vgl. S. 212 *a*). Enthält die Lösung Titan, so ist es besser, sie mit Ammoniak und Ammonsulfid zu versetzen, wodurch die Metalle der III. Gruppe gefällt werden, während das Molybdän als Sulfosalz in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet man das Molybdän nach *b* als Sulfid ab.

#### **Trennung des Molybdäns von den Metallen der II. Gruppe.**

##### **a) Von Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut.**

Man versetzt die Lösung mit Natronlauge und hierauf mit Natriumsulfid, digeriert einige Zeit in einer verschlossenen Flasche

<sup>1)</sup> Bei der Oxydation des Molybdänsulfids dekrepitiert die Masse, weshalb der Tiegel anfangs bedeckt zu halten ist.

und filtriert. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Sulfide ungelöst zurückbleiben. Die Molybdän enthaltende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt in einer Druckflasche, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint. Nun läßt man erkalten, filtriert und führt das Molybdänsulfid nach Seite 212 in Molybdäntrioxyd über.

#### b) Von Arsen.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muß, versetzt man mit Ammoniak, fällt das Arsen mit Magnesiummischung nach Seite 154 und scheidet aus dem Filtrat von Magnesiumammoniumarseniat das Molybdän, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, mittels Schwefelwasserstoff nach Seite 212 a als Molybdäntrisulfid ab.

#### Trennung des Molybdäns von Phosphorsäure.

Man scheidet aus ammoniakalischer Lösung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat (vgl. Phosphorsäure) und aus dem Filtrat das Molybdän nach Seite 212 a als Sulfid ab.

#### Wolfram = Wo; At.-Gew. 184.0.

Bestimmungsform: Wolframtrioxyd ( $WO_3$ ).

Liegt das Wolfram als Ammoniumwolframat, als Merkurwolframat oder endlich als Wolframsäure vor, so werden diese Verbindungen durch Glühen bei Luftzutritt leicht in gelbes Wolframtrioxyd verwandelt. Da das Wolframtrioxyd nicht flüchtig ist, so braucht man mit dem Erhitzen nicht ängstlich zu sein. Es ist sogar ratsam, über einem guten Teclubrenner oder vor dem Gebläse zu erhitzen.

Liegt das Wolfram als Alkaliwolframat vor, so kann man die Wolframsäure entweder als solche abscheiden oder mittels Merkurnitrat als Merkurwolframat fällen, durch Glühen in gelbes Wolframtrioxyd überführen und wägen.

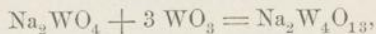
#### Abscheidung der Wolframsäure als solche.

Man versetzt die möglichst konzentrierte Alkaliwolframatlösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Salpetersäure und erhitzt so lange zum Sieden, bis der Niederschlag rein gelb geworden ist. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter und wäscht den Niederschlag zuerst dreimal durch Dekantation mit einem Gemische von gleichen Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 und Wasser und schließlich auf dem

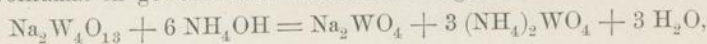
Filter so lange, bis einige Tropfen beim Verdampfen auf dem Platinbleche keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man, um die Salpetersäure zu entfernen, zweimal mit einer neutralen 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igen Ammonitratlösung aus. Durch diese Operation ist der größte Teil der Wolframsäure aus der Lösung entfernt, aber es bleiben im Filtrat stets wägbare Mengen in Form von Alkalimetawolframat zurück, die am besten nach der Angabe von Philipp<sup>1)</sup> gewonnen werden. Man verdampft das Filtrat zur Trockene, befeuchtet mit Ammoniak, verdampft wieder zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, fügt ein gleiches Volum konzentrierter Salpetersäure hinzu, kocht und filtriert durch ein zweites kleines Filter, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und dann zweimal mit der neutralen Ammonitratlösung.

Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel wie möglich davon in einen Platin- oder Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche zu der Hauptmenge im Tiegel gebracht, im offenen Tiegel geglüht, bis der zuerst grünlich werdende Niederschlag rein gelb erscheint, und als WO<sub>3</sub> gewogen.

Bemerkung: Der Grund, weshalb die Wolframsäure sich durch einmalige Fällung mit Salpetersäure nicht abscheiden läßt, liegt in der unvermeidlichen Bildung von Alkalimetawolframat:



welches durch Säuren sehr schwer zersetzt wird. Verdampft man aber das Filtrat mit Ammoniak zur Trockene, so wird das Metawolframat in gewöhnliches Wolframat übergeführt:



welches dann durch Salpetersäure zersetzt wird.

Früher empfahl man, die Alkaliwolframatlösung nach dem Ansäuern mit Säure, zur Trockene zu verdampfen, dann mit verdünnter Salpetersäure aufzunehmen und zu filtrieren. Dies ist entschieden zu verwerfen, weil durch das Erhitzen des Alkalinitrats mit Wolframsäure ganz erhebliche Mengen Metawolframat gebildet werden.

Das Auswaschen der Wolframsäure mit Säure oder salzhaltigem Waschwasser ist notwendig, um die Hydrosolbildung zu verhindern.

Es ist aber zu bemerken, daß es selten gelingt, alle Wolframsäure, sogar nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation, zu gewinnen; stets findet man Spuren von Wolframsäure im letzten Filtrat. So fand E. Wegelin<sup>2)</sup> in meinem Laboratorium bei der Analyse des reinen Natriumwolframats ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) 99·82—99·68—99·67—99·90—99·59 der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 501.

<sup>2)</sup> E. Wegelin, Inaug. Dissert. Zürich, 1906.

Weit besser gelingt die

#### Abscheidung der Wolframsäure mittels konzentrierter Schwefelsäure nach Margeritte.<sup>1)</sup>

Man löst das Alkaliwolframat in möglichst wenig warmem Wasser, fügt sorgfältig 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel bis zum Auftreten dicker Schwefelsäuredämpfe, fügt 3—4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzu, um etwa gebildete niedere Oxydationsstufen zu oxydieren, und läßt erkalten. Nun verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser, filtriert am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, entfernt die Schwefelsäure durch 2—3maliges Waschen mit Alkohol, trocknet und glüht im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz.

Nach dieser Methode fand E. Wegelin bei der Analyse des reinen Natriumwolframats 99·98—100·01—99·99% der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

#### Abscheidung des Wolframs als Merkurowolframat nach Berzelius.<sup>2)</sup>

Es handelt sich dabei meistens um die Abscheidung von Wolframsäure aus der Lösung einer Sodaschmelze. Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure, trägt aber Sorge, die Lösung noch schwach alkalisch zu lassen, fügt Merkurinitrat hinzu, bis keine weitere Fällung entsteht, erhitzt zum Sieden, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit merkurinitrathaltigem Wasser, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle und wägt als  $WO_3$ .

Bemerkung: Nach dieser Methode wird die Wolframsäure stets bei einmaliger Fällung quantitativ abgeschieden, auch bei Anwesenheit von Metawolframat. Daher ist die Merkurinitratmethode den vorhergehenden vorzuziehen.

#### Trennung des Molybdäns von Wolfram.

##### a) Die Schwefelsäuremethode.

Diese von Max Ruegenberg und Ed. F. Smith<sup>3)</sup> herührende Methode beruht darauf, daß nichtgeglühte Molybdänsäure mit Leichtigkeit, durch Erwärmen mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·378 gelöst wird, Wolframsäure dagegen nicht.

<sup>1)</sup> Erdmann, Journ. 35, S. 249.

<sup>2)</sup> Jahresber. 21, Jahrgang II, S. 143.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 22, S. 772.



W. Hommel,<sup>1)</sup> welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, konnte nach derselben keine genauen Resultate erhalten, tadellose dagegen durch Digestion der feuchten Oxyde mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser.

Ausführung:

a) Es liegen die beiden Säuren im feuchten frisch-gefüllten Zustand vor.

Man übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale und erwärmt über freier Flamme. Dabei wird meistens eine geringe Menge Wolframsäure zu blauem Oxyd reduziert, wodurch der gelbe Niederschlag von Wolframsäure einen Stich ins Grünliche erhält. Fügt man 1—2 Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu, so verschwindet die grüne Farbe sofort und die Wolframsäure wird rein gelb. Nach halbstündiger Digestion ist die Trennung beendet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Wasser, filtriert, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt 2—3mal mit Alkohol, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters im Porzellantiegel und wägt als  $WO_3$ .

Das Molybdän wird aus dem schwefelsäurehaltigen Filtrat durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche als Molybdänsulfid abgeschieden, welches nach dem Filtrieren und Trocknen nach Seite 212 in  $MoO_3$  übergeführt und gewogen wird.

Wurde zur Trennung nur wenig Schwefelsäure verwendet, so kann man das Filtrat von der Wolframsäure in einer Platinschale verdampfen, die Schwefelsäure größtenteils abrauchen, den Eindampfrückstand mit Ammoniak in einen gewogenen Platintiegel spülen, verdampfen, glühen und wägen. Bei größeren Mengen von Molybdänsäure ist es immer sicherer, wie oben angegeben, das Molybdän als Sulfid abzuseiden.

β) Wolfram und Molybdän liegen als geglühte Oxyde vor.

Da die geglühten Oxyde sich nicht durch Digestion mit Schwefelsäure trennen lassen, so muß man sie aufschließen. Nach W. Hommel geschieht dies leicht durch halbstündiges Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und unter häufigem Umschütteln.

Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Druckflasche, gleichviel ob alles gelöst ist, oder nicht, in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockene und behandelt weiter wie unter α angegeben.

Noch sicherer läßt sich die Trennung der geglühten Oxyde ausführen, wenn man sie mit der vierfachen Menge Soda schmelzt und die Schmelze nach α weiter behandelt.

<sup>1)</sup> W. Hommel, Inaug. Dissert. Gießen, 1902.

### b) Sublimationsmethode. <sup>1)</sup>

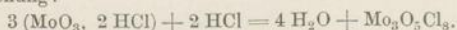
Erhitzt man ein Gemenge von Wolfram- und Molybdäntrioxyd oder ein Gemenge der Alkalisalze auf 250—270° C in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich das Molybdän vollständig als  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$ , das sich als prächtig weißes wolliges Sublimat in den kälteren Teilen des Rohres absetzt, während Wolframtrioxyd im Schiffchen zurückbleibt. Bei höherer Temperatur wird Wolfram mit verflüchtigt.

Ausführung: Die beiden Oxyde oder deren Natriumsalze wägt man in einem Porzellanschiffchen ab, bringt dieses in ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, dessen eines Ende senkrecht nach unten gebogen und mit einer mit Wasser beschickten Péligrötöhre in Verbindung gebracht ist. Der wagrechte Schenkel des Rohres geht behufs Erhitzens durch einen als Luftbad dienenden durchlochtem Trockenschrank, ähnlich wie auf Seite 28, Fig. 19, abgebildet, und steht mit einem Chlorwasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung. Der Chlorwasserstoff geht, bevor er in die Zersetzungsröhre eintritt, zunächst in langsamem Strome durch eine mit konzentrierter Salzsäure beschickte Waschflasche und dann durch konzentrierte Schwefelsäure. Sobald die Temperatur etwa 200° erreicht, beginnt die Sublimation des Molybdäns. Von Zeit zu Zeit treibt man das sich im Rohre ansammelnde Sublimat durch sorgfältiges Erhitzen mit einer Gasflamme nach der Péligrötöhre, <sup>2)</sup> damit man erkennen kann, ob von neuem ein Sublimat von  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$  entsteht. Nach 1½—2stündigem Erhitzen ist die Zersetzung meist beendet. Man entfernt hierauf das Schiffchen, welches nun Wolframtrioxyd oder Wolframtrioxyd und Chlornatrium enthält, je nachdem man von einem Gemenge der Oxyde oder von deren Natriumsalzen ausging. Im ersten Falle wägt man nach dem Erkalten im Exsikkator über Ätzkali, falls aber Chlornatrium zugegen ist, wird dieses durch Behandeln mit Wasser entfernt und das abfiltrierte  $\text{WO}_3$  gewogen.

Zur Bestimmung des Molybdäns wird das noch in der Röhre befindliche Sublimat mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser nachgespült und schließlich die ganze Flüssigkeit in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene verdampft. Der Eindampfrückstand wird dann in Ammoniak gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gespült, zur Trockene verdampft und durch gelindes Glühen in  $\text{MoO}_3$  übergeführt und gewogen.

<sup>1)</sup> Péchard, Comptes r. 114, S. 173 und Debray Comptes r. 46, S. 1101.

<sup>2)</sup> Bei der Absorption des  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$  in dem Wasser der Péligrötöhre scheidet sich oft ziegelrotes Molybdänacichlorid ( $\text{Mo}_3\text{O}_2\text{Cl}_6$ ) aus. Dieser Körper ist in Salzsäure unlöslich, dagegen leicht löslich in Salpetersäure und entsteht nach der Gleichung:



### c) Die Weinsäuremethode von H. Rose.

Man löst die Alkalisalze beider Säuren in viel Weinsäure, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Molybdän in der Druckflasche nach Seite 212 mit Schwefelwasserstoff, filtriert und führt das Molybdänsulfid durch Rösten an der Luft in Molybdäntrioxyd über. Zur Bestimmung des Wolframs zerstört man die Weinsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und filtriert endlich die ausgeschiedene Wolframsäure ab, die man durch Glühen in Trioxyd überführt.

Bemerkung: Diese Methode liefert richtige Zahlen, ist aber wegen der zeitraubenden Zerstörung der Weinsäure, die behufs Bestimmung der Wolframsäure unumgänglich ist, der Schwefelsäuremethode weit unterlegen.

### Analyse des Wolframits (Wolfram).

Der monosymmetrisch kristallisierende Wolframit ist eine isomorphe Mischung von Ferberit:  $\text{FeWO}_4$  und Hübnerit  $\text{MnWO}_4$ , enthält aber oft kleine Mengen Kieselsäure, Niob-, Tantal- und Zinnsäure, außerdem Kalzium und Magnesium.

1 g des auf das feinste pulverisierten und bei  $100^\circ$  getrockneten Minerals wird mit 4 g Natriumkarbonat im Platintiegel, über gutem Teclubrenner,  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mit heißem Wasser aus und filtriert. Der Rückstand enthält Eisen, Mangan, Kalzium und Magnesium und manchmal geringe Mengen Niob- und Tantalsäure; die Lösung enthält alle Wolframsäure und Kieselsäure (Zinnsäure).

Man scheidet die Wolframsäure, wie oben angegeben wurde, entweder durch Verdampfen mit Salpetersäure oder durch Fällen mit Mercuronitrat ab und wägt das durch Glühen erhaltene unreine Wolframtrioxyd.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Oxyd enthält fast immer Kieselsäure und manchmal Zinnsäure. Zur Entfernung der Kieselsäure verdampft man den Niederschlag mit Flußsäure und überschüssiger Schwefelsäure, zuerst im Wasserbade, schließlich über freier Flamme und wägt. Die Differenz gibt die Kieselsäure an. Zinnsäure ist meist in so geringer Menge vorhanden, daß man gewöhnlich auf ihre Bestimmung verzichtet.

Die Trennung des Wolframs von Zinn läßt sich nach Rammelsberg durch wiederholtes Glühen mit trockenem, reinem Salmiak bewerkstelligen. Dabei verflüchtigt sich das Zinn vollständig als Zinntetrachlorid, während das Wolfram zurückbleibt.

Man führt die Bestimmung wie folgt aus: Den durch Behandeln mit Flußsäure von Kieselsäure befreiten Rückstand versetzt

man mit der 6–8fachen Menge Salmiak, stellt den Tiegel in einen zweiten größeren Tiegel,<sup>1)</sup> bedeckt diesen und glüht bis zur völligen Verjagung des Salmiaks. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Nun glüht man den inneren Tiegel andauernd bei Luftzutritt, bis das grüngewordene Wolframoxyd in rein gelbes Trioxyd übergeht, und wägt. Das Glühen mit Salmiak und Wägen des Rückstands wird so oft wiederholt, bis konstantes Gewicht resultiert.

Bemerkung: Zur Bestimmung der Niob- beziehungsweise Tantal säure muß man von einer größeren Probe der Substanz, ca. 5 g, ausgehen. Das feingepulverte Material wird mit Salzsäure behandelt, der man ca.  $\frac{1}{4}$  ihres Volums Salpetersäure zusetzt und mehrere Stunden im Wasserbade digeriert, bis der Rückstand rein gelb erscheint. Hierauf filtriert man, wäscht mit säurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, nimmt den Rückstand mit Ammoniak auf und filtriert, wodurch die Wolframsäure entfernt wird. Der meist dunkel gefärbte Rückstand, bestehend aus unaufgeschlossenem Mineral, Kieselsäure, Zinnsäure und Niobsäure (Tantalsäure), wird wiederum mit Königswasser behandelt, mit Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand abermals mit Ammoniak ausgezogen. Der schließlich wolframfreie Rückstand wird gegläht, gewogen und durch Verdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit. Nun bringt man den aus Zinndioxyd und Niobpentoxyd bestehenden Rückstand in ein Porzellanschiffchen, glüht im Wasserstoffstrom, extrahiert das entstandene metallische Zinn mit Salzsäure und wägt den aus  $Nb_2O_5$  ( $Ta_2O_5$ ) bestehenden Rückstand.

Wolframreiche Eisenlegierungen werden nur außerordentlich langsam durch Königswasser angegriffen. Röstet man sie aber nach dem Vorgange von Jos. Preusser,<sup>2)</sup> so gelingt die Aufschließung verhältnismäßig leicht.

#### Analyse der Wolframbronzen.

Die Analyse dieser, von Wöhler<sup>3)</sup> im Jahre 1824 entdeckten Alkalisalze komplexer Wolframsäuren von der allgemeinen Formel  $R_2WO_4$ ,  $WO_2$ ,  $nWO_3$ , bot lange Zeit, wegen der Unmöglichkeit, diese Salze durch Säuren aufzuschließen, große Schwierigkeit.

Durch Schmelzen mit Alkalien an der Luft oder besser bei Gegenwart von Salpeter, können die Wolframbronzen leicht in

<sup>1)</sup> Dies hat den Zweck, zu verhüten, daß Zinndioxyd sich an der äußeren Tiegelwandung ansetzt, was immer geschieht, wenn Zinnchlorid mit feuchter Luft zusammentritt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 173.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 2, S. 350.

Wolframat übergeführt und die Wolframsäure nach einer der oben beschriebenen Methoden bestimmt werden. Die Alkalien kann man in einer so aufgeschlossenen Probe selbstverständlich nicht bestimmen. Philipp<sup>1)</sup> verfuhr wie folgt:

Die Bronze wird mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgeschlossen, wobei das  $WO_2$ , unter Abscheidung einer äquivalenten Silbermenge zu  $WO_3$  oxydiert wird, während das Gesamtwolfram als Alkali- und Ammonwolframat in Lösung geht. Aus dem Filtrat des Silbers wird die Wolframsäure mittels Salpetersäure abgeschieden und bestimmt.

Entfernt man aus dem Filtrat der Wolframsäure das überschüssige Silber als Silberchlorid, so läßt sich das Alkali durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Sulfat bestimmen.

Obgleich diese Methode bei den wolframarmen Bronzen recht gut verwendbar ist, so versagt sie ganz bei den wolframreicheren Bronzen.

Für alle Fälle brauchbar, ist die folgende von O. Brunner<sup>2)</sup> auf meine Veranlassung zuerst ausgearbeitete Methode.

Dieselbe gründet sich auf die Tatsache, daß die Bronzen durch Abrauchen mit Ammoniumpersulfat oder Ammoniumbisulfat, ohne Verlust an Alkali, glatt in Wolframat verwandelt werden.

Ausführung: Ca. 0.5 g der feingepulverten Bronze wird in einem Porzellantiegel mit 2 g alkalifreiem Ammonsulfat und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure<sup>3)</sup> versetzt und unter öfterem Schütteln des Tiegels über kleinem Flämmchen sorgfältig erhitzt. Die im Anfange auftretende Gasentwicklung hört bald auf, und sobald Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, erfolgt die Zersetzung der Bronze.

Bei Natrium- und Lithiumbronzen färbt sich die Schmelze grünlich, bei Kaliumbronzen gelblichweiß. Nachdem ein Teil des Ammoniumsulfats abgeraucht ist, läßt man die Masse erkalten, fügt noch 1 g Ammoniumsulfat und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, erhitzt wieder bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäure und läßt erkalten.

Die erhaltene grünliche oder gelblichweiße Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und in eine Porzellanschale gespült. Nun fügt man 50 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, digeriert 3—4 Stunden im Wasserbade und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser die ausgeschiedene reingelbe Wolframsäure ab.

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 500.

<sup>2)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1903.

<sup>3)</sup> Bei Anwendung von Ammoniumpersulfat wird keine Schwefelsäure zugesetzt. Da aber das Ammoniumpersulfat des Handels oft mit Kaliumpersulfat verunreinigt ist, so empfehle ich, das Aufschließen mit Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vorzunehmen.

Um die im Filtrat noch vorhandene geringe Menge Wolframsäure zu gewinnen, verdampft man das Filtrat so weit als möglich im Wasserbade, läßt erkalten, verdünnt etwas mit Wasser, übersättigt sorgfältig mit Ammoniak, verdampft im Wasserbade zur Trockene und behandelt weiter genau nach Seite 214.

Das Filtrat der Wolframsäure wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze abgeraucht und das zurückbleibende Alkalisulfat gewogen (vgl. S. 35 und 37).

#### Trennung des Wolframs von Zinn nach H. Angenot.<sup>1)</sup>

1 g des feingepulverten Wolfram-Zinnminerals wird in einem eisernen Tiegel mit 8 g Natriumperoxyd innig gemischt und sorgfältig über dem Bunsenbrenner zum Schmelzen erhitzt, wozu ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, spült das Ganze in einen 250 ccm-Kolben (in Gegenwart von Blei leitet man einige Minuten lang Kohlendioxyd durch die Lösung) füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter.

Zur Bestimmung der Wolframsäure verfährt Angenot nach den Angaben H. Bornträgers.<sup>2)</sup> 100 ccm des Filtrats läßt man in eine Mischung von 15 ccm Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure fließen, dampft in einer Porzellanschale zur Trockene, behandelt die trockene Masse mit 50 ccm einer Lösung (1000 ccm Wasser, 100 g konzentrierte Salzsäure und 100 g Salmiak), filtriert und wäscht mit obiger Lösung aus. Den Niederschlag, der außer Wolframsäure noch Kieselsäure und Zinnoxid enthält, löst man in warmem Ammoniak, wäscht das Filter damit aus, läßt die ammoniakalische Lösung nochmals in eine Mischung von 15 ccm konzentrierter Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure fließen, verdampft abermals vollständig zur Trockene, nimmt mit obiger Lösung auf, filtriert und wäscht schließlich mit verdünnter Salpetersäure durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht am besten im elektrischen Ofen, oder in Ermanglung eines solchen, stellt man den Tiegel in einen zweiten Platintiegel und glüht über dem Teclubrenner bis zum konstanten Gewichte. Die so erhaltene Wolframsäure soll frei von Kieselsäure und Zinnoxid sein.

Zur Bestimmung des Zinns verwendet man eine zweite Probe von 100 ccm des alkalischen Filtrats. Man versetzt sie mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Nun fügt man 2–3 g reines Zink hinzu, wodurch die Wolframsäure zu blauem Oxyd, die Zinnsäure zu metallischem Zinn

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Ch. 19 (1906), S. 140.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Ch. 39 (1900), S. 361.

reduziert wird. Man läßt das Ganze eine Stunde bei 50—60° ruhig stehen. Das Zinn geht dann als Zinnchlorür in Lösung, während der größte Teil des Wolframs als blaues Oxyd ungelöst bleibt. Man filtriert und wäscht und hat so das gesamte Zinn in saurer Lösung nebst etwas Wolframoxyd, das aber nicht weiter stört. Man löst das blaue Oxyd auf dem Filter in verdünntem, warmem Ammoniak, um sich zu vergewissern, daß kein metallisches Zinn im Rückstand geblieben ist.

Sollte das der Fall sein, so nimmt man die feinen Partikel in einigen Tropfen Salzsäure auf und fügt die Lösung der Hauptmenge hinzu.

Nun verdünnt man mit Wasser und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Stannosulfid, welches, nach Filtration, Auswaschen und Trocknen nach Seite 168 in  $\text{SnO}_2$  übergeführt und gewogen wird. Noch besser würde man das feuchte gewaschene Zinnsulfid in saurem Ammonoxalat lösen und nach Seite 168 elektrolytisch abscheiden.

Nach Ed. Donath und F. Müller<sup>1)</sup> läßt sich ein Gemenge von Wolfram- und Zinnoxid wie folgt trennen. Das Gemisch wird mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel  $\frac{1}{4}$  Stunde lang geglüht. Nach dem Abkühlen wird der schwammige Tiegelinhalt in einem Becherglase mit Salzsäure (1 : 2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun läßt man die Flüssigkeit etwas abkühlen und fügt dann nach und nach gepulvertes Kaliumchlorat hinzu, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist und die Flüssigkeit nicht im geringsten mehr blau erscheint. Man verdünnt nun mit dem  $1\frac{1}{3}$ fachen Volum Wasser und filtriert nach 24stündigem Stehen die Wolframsäure ab, wäscht zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit einer verdünnten ( $1\frac{0}{10}$ igen) Lösung von Ammonnitrat, trocknet, glüht und wägt als  $\text{WO}_3$ .

Aus dem nun wolframfreien Filtrat fällt man das Zinn als Sulfid und bestimmt wie oben angegeben.

#### Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure.

Liegt ein Gemisch von  $\text{WO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  vor, wie man es erhält durch Eindampfen einer Mischung beider Säuren mit Salpetersäure, so kann man sie sehr genau von einander durch Eindampfen mit Flußsäure und einem großen Überschusse von Schwefelsäure trennen. Nicht aber gelingt die Trennung, wenn man beide Säuren als Merkursalze gefällt hat. In dem durch Glühen der Merkursalze erhaltenen Gemische von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  wird die Kieselsäure so von Wolframsäure umhüllt, daß ganz erhebliche Mengen der

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 8 (1887), S. 647.

ersteren der Einwirkung der Flußsäure entzogen werden. In diesem Fall leistet, wie neuerdings Friedheim<sup>1)</sup> gezeigt hat, die

Methode von Perillon<sup>2)</sup>

ganz vorzügliche Dienste. Man bringt das Gemisch der geglühten Oxyde in ein Platinschiffchen und erhitzt bei Rotglut in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas. Dabei entweicht das Wolfram, wahrscheinlich als ein Acichlorid, das in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen werden kann, während das Siliziumdioxyd zurückbleibt.

Häufig wird das  $WO_3$  zu blauem, niedrigerem Oxyd reduziert, das sich im Chlorwasserstoffstrome nicht verflüchtigt. In diesem Falle vertreibt man, nach dem Erkalten des Apparats, den Chlorwasserstoff durch Luft und glüht im Luftstrome aus. Hierauf läßt man erkalten, vertreibt die Luft durch Chlorwasserstoff und erhitzt dann wieder auf Rotglut etc., bis schließlich rein weißes  $SiO_2$  zurückbleibt. Das in der Vorlage befindliche Wolframacichlorid verdampft man mit Salpetersäure und wägt das sich abscheidende  $WO_3$ . Der zu dieser Trennung zu verwendende Chlorwasserstoff muß luffrei sein, weil sonst das Platin stark angegriffen wird.

Weniger genau ist die Bisulfatmethode, vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 432.

**Vanadin = V; At.-Gew. = 51.2.**

Bestimmungsform: Vanadinpentoxyd  $V_2O_5$ .

Am bequemsten läßt sich das Vanadin auf maßanalytischem Wege bestimmen. Vgl. Titrieranalyse.

Liegt das Vanadin als Ammonium- oder Merkuromanadat vor, so gehen diese Verbindungen durch Glühen glatt über in Vanadinpentoxyd, eine rotbraune, schmelzbare, strahlig-kristallinisch erstarrende Masse. Auch das Vanadin in Form von Sulfid geht durch sorgfältiges Rösten an der Luft quantitativ in das Pentoxyd über.

Bei der Analyse der meisten vanadinhaltigen Mineralien und Erze trennt man das Vanadin von den vorhandenen Metallen durch Schmelzen mit einem Gemische von 6 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teile Kaliumnitrat und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser, wodurch das entstandene Natriumvanadat in Lösung geht, während die Metalle als Oxyde oder Karbonate ungelöst zurückbleiben. Bei Gegenwart von Phosphor, Arsen (Molybdän, Wolfram) und Chrom gehen diese Elemente, beim Behandeln der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 398.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.



Schmelze mit Wasser, als Phosphor-, Arsen- und Chromsäure mit der Vanadinsäure in Lösung.

In der Praxis handelt es sich also fast immer um die Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung der Sodasalpeterschmelze und ihre Trennung von den sie begleitenden Säuren (Phosphor-, Arsen- und Chromsäure).

#### Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung des Natriumvanadats.

Zur Abscheidung der Vanadinsäure aus einer Alkalinanadatlösung eignen sich nur zwei Methoden, die Roschesche, nach welcher das Vanadin als Merkurivanadat und die von Roscoe, nach welcher es als Bleivanadat abgeschieden wird. Die Berzelius-Hauersche<sup>1)</sup> Methode, Abscheidung des Vanadins als Ammoniummetavanadat liefert nach R. Holverscheid (Disert., Berlin 1890) zu niedrige, nach F. A. Gooch und R. D. Gilbert (Zeitschr. f. anorg. Ch. 32 (1902), S. 175) und Em. Champagne (B. B. 1903, S. 3164) dagegen richtige Resultate, vorausgesetzt, daß man in ammoniakalischer mit Chlorammonium gesättigter Lösung arbeitet.

#### 1. Die Merkurinitratmethode von H. Rose.

Man neutralisiert die alkalische Lösung größtenteils mit Salpetersäure, fügt tropfenweise möglichst neutrale Merkurinitratlösung<sup>2)</sup> hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages ein weiterer Tropfen der Merkurinitratlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den grau gefärbten Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Merkurinitratlösung zugesetzt hat, trocknet, glüht (unter gut ziehender Kapelle) und wägt das zurückbleibende  $V_2O_5$ .

Bemerkung: Bei der oben geschilderten Neutralisation der alkalischen Vanadatlösung mit Salpetersäure muß man peinlichst vermeiden, die Lösung sauer zu machen, weil hiedurch salpetrige Säure (von der Sodasalpeterschmelze) frei wird, welche die Vanadinsäure zu Vanadylsalz reduziert, das durch Merkurinitrat nicht gefällt wird. Um eine Überschreitung der Neutralisation zu vermeiden, verfährt man nach W. Hillebrand, indem man die Schmelze mit einer abgewogenen Sodamenge ausführt, von der man, in einem blinden Versuch, die zur Neutralisation erforderliche Menge Salpetersäure ermittelt hat. Resultate sehr gut.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 22, S. 54 und Journ. f. prakt. Chem. 69, S. 388.

<sup>2)</sup> Das hiezu zu verwendende Merkurinitrat darf beim Verglühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

## 2. Die Bleiazetatmethode von Roscoe.<sup>1)</sup>

Prinzip: Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung eines Alkalinivanadats mit Bleiazetat, so fällt orangegelbes Bleivanadat quantitativ aus. Das Bleivanadat hat aber keine konstante Zusammensetzung, daher kann man den Gehalt an Vanadin nicht durch Wägen des Niederschlages bestimmen. Man löst ihn nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet das Blei als Bleisulfat ab und bestimmt das Vanadin im Filtrat durch Eindampfen des letzteren, Abrauchen der Schwefelsäure und Wägen des zurückbleibenden  $V_2O_5$ .

Ausführung: Die, wie oben sub 1 angegeben, mit Salpetersäure fast genau neutralisierte Lösung der Sodasalpeterschmelze versetzt man mit überschüssigem Bleiazetat, rührt gehörig um, wobei sich der voluminöse Niederschlag zusammenballt, sich rasch zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Den anfangs orangefarbenen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen gelb und schließlich weiß wird, filtriert und wäscht man mit essigsäurehaltigem Wasser, bis  $\frac{1}{2}$  ccm des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Nun spritzt man den Niederschlag in eine Porzellanschale, löst die noch im Filter verbleibenden Anteile in möglichst wenig warmer verdünnter Salpetersäure, läßt die Lösung zur Hauptmenge des Niederschlages in die Porzellanschale fließen und fügt noch genug Salpetersäure hinzu, um alles Bleivanadat zu lösen. Dann versetzt man die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, dampft im Wasserbade so weit als möglich ein und erhitzt schließlich die Schale im Luftbade, bis dicke Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50—100 ccm Wasser, filtriert und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, bis 1 ccm des Filtrats mit Wasserstoffperoxydlösung keine Gelbfärbung mehr gibt. Das so erhaltene Bleisulfat ist, vorausgesetzt, daß genügend überschüssige Schwefelsäure vorhanden war und die Masse beim Abrauchen der Schwefelsäure nicht trocken wurde, weiß und völlig frei von Vanadinsäure. Das Filtrat, welches alle Vanadinsäure enthält, dampft man in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum ein, spült die Flüssigkeit in einen tarierten Platintiegel, verdampft wieder im Wasserbade, zuletzt im Luftbade, bis alle Schwefelsäure vertrieben ist, glüht längere Zeit<sup>2)</sup> bis zur schwachen Rotglut bei offenem Tiegel und wägt das zurückbleibende  $V_2O_5$ .

<sup>1)</sup> Ann. Ch. und Pharm. (1872) Suppl. 8, S. 102.

<sup>2)</sup> Beim Abrauchen der Schwefelsäure bildet sich zum Schlusse ein Gemenge von grünen und braunen Kristallen (Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure), welche erst bei schwacher Rotglut die Schwefelsäure abgeben.

Bemerkung: Anstatt das Bleivanadat wie oben angegeben durch Schwefelsäure zu zersetzen, kann man das Blei nach Holverscheidt mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid abscheiden und das Vanadin im Filtrat des Bleisulfids bestimmen. Zu diesem Zwecke wird das blaufärbte vanadylsalzhaltige Filtrat bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes gekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Man fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockene und führt das zurückbleibende rotgelbe Hydrat der Vanadinsäure durch schwaches Glühen in Vanadinpentoxyd über. Sehr schön läßt sich das Blei von der Vanadinsäure durch Abscheiden desselben als Bleichlorid trennen. Man verfährt hiebei, wie bei der Analyse des Vanadinits Seite 229 angegeben.

Die Abscheidung des Vanadins als Vanadinsulfid, durch Ansäuern einer mit überschüssigem Ammonsulfid versetzten Alkalinanadatlösung ist nicht statthaft, weil hiebei nur ein Teil des Vanadins als braunes Sulfid gefällt wird, während stets ein Teil als Vanadylsalz in Lösung bleibt. Schon H. Rose macht auf die Ungenauigkeit dieser Methode aufmerksam, was aber nicht hindert, daß sie sogar in einigen der allerneuesten Werken über analytische Chemie empfohlen wird. Ich habe die Methode gründlich probieren lassen und mich von ihrer gänzlichen Unbrauchbarkeit überzeugt.

#### Trennung des Vanadins von Arsensäure.

Die meisten vanadinführenden Mineralien enthalten Arsen und letzteres geht, beim Ausziehen der Sodasalpeterschmelze (vgl. S. 224) mit Wasser, mit dem Vanadin in Lösung. Zur Trennung der beiden Elemente säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit Schwefeldioxyd in der Hitze, wodurch die Vanadinsäure zu blauem Vanadylsulfat und die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds, durch Kochen und gleichzeitiges Einleiten von Kohlendioxyd, sättigt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff und filtriert das Arsentrisulfid ab. Das Filtrat wird zunächst von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Salpetersäure verdampft, um die Vanadylverbindung in Vanadinsäure überzuführen, hierauf mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und das Vanadin nach einer der oben beschriebenen Methoden abgeschieden und bestimmt.

#### Trennung des Vanadins von der Phosphorsäure.

Enthält die Lösung der Sodasalpeterschmelze neben Vanadinsäure noch Phosphorsäure, so fällt man beide mit Merkuronitrat, filtriert, wäscht mit verdünnter Merkuronitratlösung aus, glüht und wägt. So ermittelt man die Summe des  $V_2O_5 + P_2O_5$ . Bei Anwesenheit von  $P_2O_5$  schmilzt das Vanadinpentoxyd nicht, sondern

sintert nur zusammen. Hat man die Summe beider Oxyde ermittelt, so schmelzt man sie mit dem gleichen Gewichte Natriumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser und kocht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung nach Zusatz von schwefliger Säure, um die Vanadinsäure zu Vanadylsulfat zu reduzieren. (Blaufärbung der Lösung. Vergl. Bd. I, 4. Aufl., S. 428). Nun kocht man unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das überschüssige Schwefeldioxyd verjagt ist, und läßt erkalten. Zu der kalten, ca. 100 *ccm* betragenden Lösung fügt man 20 *ccm* einer 75%igen Ammonnitratlösung und 50 *ccm* Ammonmolybdatlösung (vgl. unter Bemerkung), erwärmt unter Umrühren auf ca. 60° C, entfernt dann von der Flamme, läßt eine Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht dreimal durch Dekantation mit je 50 *ccm* Waschlösung (vgl. S. 330), löst den Niederschlag in 10 *ccm* 8%igem Ammoniak, wäscht das Filterchen mit 30 *ccm* Wasser, fügt 20 *ccm* einer 34%igen Ammonnitratlösung und 1 *ccm* Ammonmolybdatlösung hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen, fällt mit 200 *ccm* heißer 25%iger Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure als  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$  nach Woy (vgl. S. 332). Das so gefundene Phosphorpenoxyd, von obiger Summe abgezogen, gibt die Menge des  $V_2O_5$ .

Bemerkung: Al. Greßly, welcher diese Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, machte die interessante Beobachtung, daß bei Gegenwart von ca. 0·15 *g*  $V_2O_5$  und 0·1 *g*  $P_2O_5$  keine Spur des letzteren nach der Vorschrift von Woy (S. 330) gefällt wurde, nicht einmal beim Kochen der Lösung. Dagegen erfolgte die Fällung sofort bei Verwendung einer stärkeren Ammonmolybdatlösung, die man erhält, indem man 75 *g* Ammonmolybdat in 500 *ccm* Wasser löst und diese Lösung in 500 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·2 gießt.

Die eben geschilderte Trennung gibt nur dann richtige Resultate, wenn das Vanadin als Vanadylsulfat vorhanden ist; bei Gegenwart von Vanadinsäure fällt diese mit der Phosphorsäure aus. Läßt man die mit Ammonmolybdat versetzte Lösung zu lange stehen, so wird das Vanadylsulfat allmählich zu Vanadinsäure oxydiert; daher die Notwendigkeit des baldigen Filtrierens.

#### Trennung des Vanadins von Molybdän.

Man säuert die Lösung der Alkalisalze beider Säuren mit Schwefelsäure an und fällt das Molybdän in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff als Molybdäntrisulfid, welches nach Seite 212 durch einen Goochtiiegel filtriert und durch sorgfältiges Glühen in Molybdäntrioxyd übergeführt und gewogen wird. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit Salpetersäure oxydiert

und das Vanadin, wie bei der Trennung von Arsensäure Seite 227 angegeben, bestimmt.

#### Analyse des Vanadinit. [ $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ .]

Außer Blei, Vanadinsäure und Chlor enthält der Vanadinit oft Arsen- und Phosphorsäure.

##### Bestimmung des Chlors.

Man löst ca. 1 g des feingepulverten Minerals mittels verdünnter Salpetersäure in der Kälte, um keinen Verlust an Chlor zu verursachen, verdünnt mit viel Wasser, fällt das Chlor mit Silbernitrat, filtriert durch einen Goochtiigel und bestimmt das Gewicht des Chlorsilbers nach Seite 233.

##### Bestimmung des Bleies.

Das Filtrat des Chlorsilbers versetzt man mit Salzsäure, um das überschüssige Silber zu fällen, filtriert und verdampft das silberfreie Filtrat, nach Zusatz von Salzsäure, zur Trockene bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure. Die trockene Masse befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt 95%igen Alkohol hinzu, um das Bleichlorid vollständig abzuscheiden, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit Alkohol, trocknet bei  $110^\circ$  und wägt das  $\text{PbCl}_2$ .

##### Bestimmung des Vanadins und der Phosphorsäure.

Das Filtrat vom Bleichlorid enthält das Vanadin als Vanadylsalz, was an der blauen Farbe zu erkennen ist. Man vertreibt den Alkohol durch sorgfältiges Eindampfen im Wasserbade, fügt Salpetersäure hinzu und verdampft mehrmals, um das Vanadylsalz zu braunem Vanadinpentoxyd zu oxydieren. Die trockene Masse wird mit möglichst wenig Wasser in einen gewogenen Platintiegel gespült, das, was noch an der Schalenwandung haftet, in ein wenig Ammoniak gelöst und ebenfalls in den Tiegel gebracht, zur Trockene verdampft, dann zuerst sehr gelinde bis zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt, schließlich stärker bei reichlichem Luftzutritt (also bei offenem Tiegel), bis die durch das Ammoniak reduzierten, dunkel gefärbten, niederen Oxyde in braunrotes Pentoxyd übergeführt sind. Nun steigert man die Hitze bis eben zum Schmelzen und wägt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure wird diese mit dem Vanadinpentoxyd gewogen. Man bestimmt die Menge des  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach Seite 227, zieht sie von der Summe ab und ermittelt so das  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Die Bestimmung des Arsens führt man am besten in einer besonderen größeren Probe aus. Man zersetzt das Mineral mit Salpetersäure in der Wärme, verdampft den größten Teil der Säure, verdünnt mit Wasser und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure. Aus dem Filtrat des Bleisulfats fällt man den geringen

Rest des Bleies und das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, nach vorangegangener Reduktion mittels schwefliger Säure. Den abfiltrierten Niederschlag digeriert man mit Schwefelnatrium, filtriert und fällt das Arsen als Sulfid durch Ansäuern mit Salzsäure. Das Arsensulfid wird alsdann, am besten durch Lösen in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, in Arsensäure übergeführt und nach Seite 154 als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

### Bestimmung von Vanadin in Eisenerzen und Gesteinen.

Nach W. F. Hillebrand.<sup>1)</sup>

Da das Vanadin in sehr vielen Eisenerzen und Gesteinen, wenn auch in sehr geringer Menge, vorkommt, so ist es oft von Interesse und Wichtigkeit, das Vanadin in diesen Fällen zu bestimmen. Man verfährt hierbei am besten wie folgt:

5 g des fein gepulverten Materials mischt man mit 20 g Natriumkarbonat und 3 g Salpeter und schmelzt vor dem Gebläse. Die grüne manganhaltige Schmelze extrahiert man mit Wasser, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, um das Mangan zu reduzieren, und filtriert.<sup>2)</sup>

Die wässrige Lösung enthält Natriumvanadat, oft noch Phosphat, Arseniat, Chromat, Molybdat, Aluminat und sehr viel Silikat. Zunächst entfernt man das Aluminium und die Kieselsäure größtenteils, indem man die alkalische Lösung mit Salpetersäure fast neutralisiert.<sup>3)</sup> Es ist sehr wichtig, daß man die Lösung nicht ansäuert, wegen der reduzierenden Wirkung der dadurch frei werdenden salpetrigen Säure. Man verdampft die fast neutralisierte Lösung beinahe zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und filtriert.<sup>4)</sup>

Die alkalische Lösung versetzt man nun so lange mit einer möglichst neutralen Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Der ziemlich voluminöse Niederschlag enthält außer Merkurkarbonat noch Chromat, Vanadat, Molybdat, Arseniat und Phosphat, wenn diese Bestandteile in dem untersuchten Material vorhanden waren. Sollte der entstandene Niederschlag zu beträchtlich sein, so fügt man sorgfältig ein wenig Salpetersäure hinzu und

<sup>1)</sup> Amer. Journ. chem. Soc. [4], VI, S. 209 (1898).

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von viel Vanadin ist der in Wasser unlösliche Rückstand stets vanadinhaltig, was ein nochmaliges Schmelzen mit Soda erfordert.

<sup>3)</sup> Die hierzu erforderliche Säuremenge erfährt man durch Neutralisation von 20 g Soda in einem blinden Versuche.

<sup>4)</sup> Der Rückstand von Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure enthält fast nie Vanadin, aber stets etwas Chrom. Soll letzteres bestimmt werden, so verdampft man den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Trockene, schmelzt die trockene Masse mit etwas Soda und Salpeter, extrahiert die Schmelze mit Wasser und fügt den Auszug der Hauptlösung bei.

überzeugt sich dann von der vollständigen Ausfällung durch Zusatz eines Tropfens Merkuronitratlösung.

Jetzt erhitzt man zum Sieden, filtriert, wäscht den Niederschlag mit merkuronitrathaltigem Wasser, trocknet und verbrennt ihn bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel. Der verbleibende Rückstand wird mit sehr wenig Soda geschmolzen, mit Wasser aus-gezogen und, wenn gelb gefärbt, in einen 25 ccm fassenden Kolben filtriert und nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur Marke auf-gefüllt und das Chrom kolorimetrisch bestimmt, indem man die Färbung mit einer genau eingestellten Kaliummonochromatlösung vergleicht.

Dann säuert man die Lösung mit Schwefelsäure schwach an und fällt Molybdän, Arsen und Spuren von Platin in einer Druck-flasche mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert, äschert das Filter samt Niederschlag in einem Porzellantiegel sorgfältig ein und versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt, bis die Säure fast völlig vertrieben ist. Beim Erkalten färbt sich die Masse bei Anwesenheit von Molybdän prächtig blau.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage befreit man durch Kochen im Kohlendioxidstrome von Schwefelwasserstoff und titriert nachher heiß mit  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganatlösung auf Rosa (vgl. II. Teil, Maßanalyse). Um ganz genaue Resultate zu er-halten, reduziert man die Lösung nach beendeter Bestimmung wieder durch  $\text{SO}_2$ , wiederholt die Titration und legt das Mittel der erhal-tenen Resultate der Rechnung zu Grunde.

Diese Methode liefert nur dann zuverlässige Resultate, wenn die Menge des Chroms sehr klein ist, was in der Mehrzahl der Fälle zutrifft.

Bei Chrommengen über 5 mg muß eine Korrektion angebracht werden, weil in diesem Falle meßbare Mengen der Permanganat-lösung zur Oxydation des Chroms verbraucht werden. Dieser Betrag an Permanganat wird ermittelt, indem man eine Lösung herstellt, die ebenso viel Chromat enthält wie die Probelösung, dieselbe mit  $\text{SO}_2$  reduziert und mit Permanganat titriert. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter zieht man von der bei dem eigentlichen Versuche verbrauchten ab und berechnet das Vanadin aus dem Reste [vgl. auch Al. Steffan, Inaugural-Dissertation, Zürich (1902), S. 35].

#### Bestimmung des Vanadins (und Chroms) im Roheisen.

5–10 g des Roheisens löst man in verdünnter Salzsäure in einem Kolben, durch welchen beständig ein Strom Kohlendioxyd streicht, und zwar wendet man für jedes Gramm Eisen 5 ccm Salz-säure vom spezifischen Gewichte 1.12 und 10 ccm Wasser an. Man

unterstützt die Lösung durch mäßiges Erwärmen, erhitzt schließlich zum Sieden und erhält so, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist. Nun verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, läßt erkalten und fügt, ohne den geringen Rückstand abzufiltrieren, Baryumkarbonat in ganz geringem Überschuß hinzu, verschließt und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht rasch mit kaltem Wasser, trocknet und glüht im Platintiegel, um Kohle und Graphit zu verbrennen. Hierauf mischt man mit 5 Teilen Soda und 1 Teile Salpeter und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen.

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung enthält nun alles Chrom als Chromat, das Vanadin als Vanadat, nebst Alkalisilikat und Phosphat. Die wässrige Lösung wird nun mit Salpetersäure fast neutralisiert. Man Sorge dafür, daß die Lösung nicht sauer wird, da durch die frei werdende salpetrige Säure Chrom- und Vanadinsäure reduziert würden. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitratlösung, bis keine Fällung mehr erzeugt wird, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man ein wenig Merkuronitrat zugesetzt hat. Nach dem Trocknen bringt man so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse hinzu und glüht, um das Quecksilber zu vertreiben. Den erhaltenen Rückstand schmelzt man mit sehr wenig Natriumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, falls die Lösung gelb gefärbt erscheint (Anwesenheit von Chrom), in ein eingeteiltes Meßzylinderchen und bestimmt das Chrom kolorimetrisch<sup>1)</sup> durch Vergleichen der Farbe mit der einer Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte. Nach der Bestimmung des Chroms säuert man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und leitet bei Siedehitze Schwefelwasserstoff ein, wodurch Spuren von Platin und Arsen gefällt werden. Man filtriert und kocht das Filtrat unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd und titriert, sobald der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, die heiße Lösung mit einer  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganatlösung (Vgl. II. Teil, Oxydationsmethoden).

## Metalle der I. Gruppe.

Silber, Blei, Merkurverbindungen (und Thallium).

Blei und Quecksilber wurden bereits Seite 128 und 122 abgehandelt; es bleibt also nur noch die Besprechung des Silbers.

<sup>1)</sup> Die kolorimetrische Bestimmung eignet sich nur, um geringe Chrommengen zu ermitteln. Für hochprozentige Eisensorten (Werkzeugstahl) ergibt die kolorimetrische Bestimmung bis zu 2% zu hohe Resultate. Man titriert in solchen Fällen die Chromsäure mit Ferrosulfatlösung (Vgl. II. Teil, Maßanalyse).



### Silber = Ag; At.-Gew. = 107.93.

Bestimmungsformen: als Chlorsilber ( $\text{AgCl}$ ) und als Metall.

#### 1. Die Bestimmung als Chlorsilber.

Man versetzt die schwach salpetersaure Lösung bei Siedehitze unter beständigem Umrühren mit Salzsäure, bis keine weitere Fällung entsteht, läßt im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann zweimal mit Wasser oder Alkohol, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet zunächst bei  $100^{\circ}\text{C}$  und hierauf bei  $130^{\circ}$  bis zum konstanten Gewichte. Will man den Goochtiiegel hiezu nicht benützen, so filtriert man das Chlorsilber durch ein gewöhnliches Filter, wäscht wie oben angegeben aus, trocknet bei  $100^{\circ}\text{C}$ , bringt dann so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel und äschert das Filterchen, wie auf Seite 18 angegeben, in der Platinspirale ein, wodurch das anhaftende Silberchlorid zu Metall reduziert wird. Nun fügt man die Asche der Hauptmasse zu, befeuchtet mit etwas Salpetersäure und hierauf mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure, trocknet im Wasserbade, erhitzt über freiem Flämmchen bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten.

#### 2. Bestimmung als Metall.

Durch Glühen des Silberoxyds, -karbonats, -cyanids oder der Silbersalze organischer Säuren erhält man metallisches Silber. Beim Glühen von Silbersalzen organischer Säuren muß das Erhitzen anfänglich sehr vorsichtig im bedeckten Tiegel geleitet werden, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Ist die organische Substanz ganz verkohlt, so erhitzt man im offenen Tiegel bis zum Wegbrennen der Kohle und wägt.

Auch das Chlorid, Bromid (nicht das Jodid) und Sulfid lassen sich durch Glühen im Wasserstoffstrome leicht zu Metall reduzieren. Sehr bequem geschieht die Reduktion beim Chlorid, Bromid und Jodid mittels des elektrischen Stromes, und zwar muß hierfür das Halogensilbersalz vorher völlig geschmolzen werden. Man stellt den Porzellantiegel mit dem Silbersalze in eine Kristallisierschale und daneben einen zweiten Tiegel mit etwas Quecksilber, dem man ein kleines Stück Zink zugefügt hat. Auf das Silbersalz legt man eine kleine Scheibe von Platinblech, die an einem Platindraht befestigt ist; das andere Ende des Drahtes taucht man in das Quecksilbernapfchen, füllt die Kristallisierschale mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), so daß die Tiegel von der Säure ganz bedeckt sind, und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen ist alles Silbersalz zu Metall

reduziert. Man nimmt den Tiegel aus der Säure heraus, spült mit Wasser ab, trocknet, glüht und wägt. Nach dieser einfachen Methode erhielt E. Lagutt in diesem Laboratorium sehr gute Resultate. Ist das Halogensilbersalz nicht zu einer kompakten Masse geschmolzen, so entstehen leicht Fehler, indem kleine Teilchen des Silberniederschlags umherschwimmen und so der Reduktion entgehen.

Auch durch Elektrolyse läßt sich das Silber bestimmen. Ich unterlasse aber eine Schilderung dieser Methode, weil sie gegenüber der Bestimmung als Chlorsilber, bei Anwendung des Goochtiegels, keine Vorzüge besitzt.

#### Trennung des Silbers von allen Metallen.

Da alle Metallchloride in Salzsäure löslich sind, so läßt sich das Silber von diesen durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure trennen. Enthält die Lösung Merkursalze, so sind diese vor dem Zusatze von Salzsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu Merkursalzen zu oxydieren.

Bezüglich der Trennung des Silbers von Gold und Platin in Legierungen vgl. S. 188 und 199.

## B. Gravimetrische Bestimmung der Metalloide (Anionen).

### Gruppe I.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure.

**Chlorwasserstoffsäure = HCl; Mol.-Gew. = 36·458.**

Bestimmungsform: Chlorsilber AgCl.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

- A. Es liegt entweder freie Chlorwasserstoffsäure oder ein wasserlösliches Chlorid vor.
- B. Es liegt ein wasserunlösliches Chlorid vor.

**A. Es liegt eine wässrige Lösung eines Chlorids vor.**

Enthält die Lösung nur Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden, so säuert man sie in der Kälte mit Salpetersäure schwach an, fügt unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung hinzu, bis der Niederschlag sich zusammenballt und keine weitere Fällung entsteht. Nun erst erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Gooch-

tiegel, wie bei Silber, Seite 233, angegeben, und wägt nach dem Trocknen bei  $130^{\circ}$  C bis zu konstantem Gewichte.

Enthält die wässrige Lösung Chloride von schweren Metallen, so darf in vielen Fällen die Abscheidung des Chlors nicht wie soeben angegeben vorgenommen werden. Sind z. B. Salze zugegen, welche in der Hitze unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden, so würde das Chlorsilber durch diese verunreinigt und ein zu hohes Resultat erhalten werden. In hohem Grade ist dies bei Stanni- und Ferrisalzen der Fall. Ferrosalze können, wenn zu wenig Salpetersäure vorhanden ist, Silbernitrat in der Hitze zu Metall reduzieren; ist aber genügend Salpetersäure anwesend, um das Ferrosalz zu Ferrisalz zu oxydieren, dann liegt auch die Gefahr der Bildung basischen Salzes vor. In solchen Fällen fällt man in der Kälte, unter Vermeidung des oben vorgeschriebenen nachträglichen Erhitzens.

Sicherer ist es in allen Fällen, das schwere Metall vorher zu entfernen, durch Ausfällung mit Ammoniak, Natronlauge oder Natriumkarbonat.

Beispiel:

#### Analyse des käuflichen wasserhaltigen Zinnchlorids.

Zinnchlorid kommt entweder als festes Salz von der Formel  $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  oder in konzentrierter wässriger Lösung vor.

Da sowohl das feste Salz als auch das flüssige Präparat sehr hygroskopisch ist, so muß das Abwägen in einem wohl verschlossenen Gefäße vorgenommen werden. Am besten wird wie folgt verfahren:

Man bringt eine größere Probe (ca. 10 g) des festen Salzes in ein vorher tariertes Wäagegläschen, verschließt und wägt, setzt hierauf ca. 10 *ccm* destilliertes Wasser hinzu, schüttelt, bis das Salz zu einem homogenen Sirup gelöst ist, und wägt wieder. Nun tariert man vier Wäagegläschen und bringt in jedes mittels einer Pipette ca. 2 *ccm* des Sirups, verschließt sofort und wägt.

Bestimmung des Zinns. Man spült den Inhalt eines der Gläschen in ein 400—500 *ccm* fassendes Becherglas, verdünnt auf ca. 300 *ccm* und fügt einige Tropfen Methylorange hinzu, wobei sich die Flüssigkeit rot färbt. Nun fügt man tropfenweise chlorfreie Ammoniaklösung hinzu, bis eben zur Gelbfärbung der Lösung (ein Überschuß von Ammoniak ist peinlich zu vermeiden, weil Zinnhydroxyd in Ammoniaklösung merklich löslich ist). Die Lösung wird jetzt mit Ammonnitrat (5 *ccm* konzentriertes Ammoniak mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 genau neutralisiert) versetzt und 1—2 Minuten gekocht, filtriert, mit Ammoniumnitrat ent-

haltendem Wasser gewaschen, getrocknet, gegläht und das  $\text{SnO}_2$  gewogen.

Bestimmung des Chlors. Das Filtrat vom Zinnhydrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, in der Kälte mit Silbernitrat in geringem Überschusse gefällt, zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzen des Niederschlages durch einen Goochtiigel filtriert, mit salpetersäurehaltigem kalten Wasser gewaschen, bei  $130^\circ \text{C}$  getrocknet und gewogen.

Die Berechnung des Zinns und Chlors geschieht wie folgt:

Gewicht des festen Salzes = A.

Gewicht des festen Salzes + Wasser = B.

Gewicht der zur Analyse verwendeten Lösung = a.

Gewicht des darin gefundenen  $\text{SnO}_2$  = p.

Gewicht des darin gefundenen  $\text{AgCl}$  = p'.

Da B g Lösung A g festes Salz enthalten, so enthält die zur Analyse verwendete Menge a:

$$B : A = a : x$$

$$x = \frac{A \cdot a}{B}$$

Diese Menge Substanz lieferte p g  $\text{SnO}_2$ , entsprechend:

$$\text{SnO}_2 : \text{Sn} = p : x'$$

$$x' = \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2}$$

und in Prozenten:

$$\frac{A \cdot a}{B} : \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2} = 100 : x''$$

$$x'' = \frac{100 \cdot \text{Sn} \cdot p \cdot B}{\text{SnO}_2 \cdot a \cdot A} = \% \text{ Sn}$$

In ähnlicher Weise berechnet sich das Chlor zu:

$$\frac{100 \text{ Cl} \cdot p' \cdot B}{\text{AgCl} \cdot a \cdot A} = \% \text{ Cl}$$

Viel rascher läßt sich diese Analyse auf maßanalytischem Wege ausführen vgl. II. Teil, Fällungsanalyse).

In den Antimonchloriden und im Stannochlorid läßt sich das Chlor nicht wie im Stannichlorid bestimmen, weil durch Hydrolyse dieser Verbindungen sehr schwer zersetzbare, unlösliche basische Chloride entstehen. Man hat vorgeschlagen, die Lösung mit Weinsäure zu versetzen, hierauf mit Wasser zu verdünnen und dann die Fällung des Chlors mit Silbernitrat vorzunehmen. Besser ist das folgende Verfahren: Man fällt das Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid, vertreibt den Überschub des Schwefelwasser-

stoffes durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert und wäscht. Das Filtrat, welches alles Chlor enthält, macht man schwach ammoniakalisch, fügt ein wenig chlorfreies Wasserstoffperoxyd oder Kaliumperkarbonat hinzu und kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Peroxyds. Durch diese Behandlung werden etwa vorhandene Spuren von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert. Nach dem Erkalten der Lösung säuert man mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor als Chlorsilber, wie oben beschrieben.

Nach dieser Methode läßt sich das Chlor auch bei Gegenwart von größeren Mengen Schwefelwasserstoff leicht und sicher bestimmen.

Weniger praktisch ist es, wie folgt zu verfahren: Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und fällt den Schwefelwasserstoff mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, filtriert das Schwefelsilber ab, wäscht mit Ammoniak aus und scheidet das Chlorsilber aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salpetersäure ab.

### **B. Es liegt ein wasserunlösliches Chlorid vor.**

Man kocht dasselbe mit konzentrierter chlorfreier Sodalösung,<sup>1)</sup> filtriert und bestimmt im Filtrat wie oben das Chlor.

Manche Chloride, wie z. B. Chlorsilber, einige chlorhaltige Mineralien, wie Apatit,<sup>2)</sup> Sodalith und Sodalith enthaltende Gesteine, werden durch bloßes Kochen mit der Sodalösung nicht aufgeschlossen. In diesen Fällen muß die Substanz mit Soda geschmolzen werden.

Chlorsilber wird mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumkarbonat im Porzellantiegel bis zum Zusammensintern erhitzt, mit Wasser behandelt, vom metallischen Silber abfiltriert und im Filtrat, wie oben angegeben, das Chlor bestimmt.

Zur Bestimmung des Chlors in Gesteinen schmelzt man 1 g des feingepulverten Materials mit der 4—5fachen Menge Natriumkarbonat oder einer Mischung von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat im Platintiegel, zunächst über dem Bunsenbrenner, später einige Minuten über einem Teclubrenner oder vor dem Gebläse. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgezogen und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Methylorange versetzt, mit Salpetersäure eben angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Sollte sich etwas Kieselsäure abgeschieden haben, so fügt man ein wenig Ammoniak hinzu, kocht auf und filtriert, wäscht mit heißem Wasser und füllt

<sup>1)</sup> Merkurchlorid ist nur schwer durch Natriumkarbonatlösung zersetzbar, dagegen leicht durch Kali- oder Natronlauge.

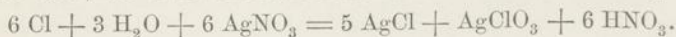
<sup>2)</sup> Nach Jannasch läßt sich das Chlor im Apatit leicht bestimmen durch Behandeln des feingepulverten Minerals mit silbernitratthaltiger Salpetersäure auf dem Wasserbade. Alles geht in Lösung, mit Ausnahme des Chlorsilbers, welches abfiltriert und gewogen wird.

nach dem Ansäuern des kalt gewordenen Filtrats das Chlor als Chlorsilber, wie oben angegeben.

Findet beim Ansäuern des wässerigen Auszuges der Schmelze keine Ausscheidung von Kieselsäure statt,<sup>3)</sup> so schreitet man sofort zur Ausfällung des Chlors in der Kälte.

### Freies Chlor.

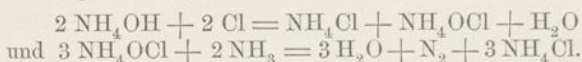
Handelt es sich um die gravimetrische Bestimmung des Chlors in einem Chlorwasser, so geht es nicht an, das Chlorwasser mit Silbernitrat zu versetzen, weil dabei nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt; ein Teil bleibt als lösliches Silberchlorat in Lösung



Man muß das Chlor zuerst in Chlorwasserstoffsäure verwandeln und dann die Fällung mit Silbernitrat vornehmen.

Die Überführung des Chlors in Chlorwasserstoff läßt sich in verschiedener Weise ausführen:

1. Man läßt eine mit einer Pipette abgemessene Probe des Chlorwassers in einen mit Ammoniak beschickten Kolben fließen, schwenkt um und erhitzt langsam zum Sieden. Nach dem Erkalten säuert man die Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat etc. Durch das Ammoniak wird das Chlor zum Teil in Ammoniumchlorid und zum Teil in Ammoniumhypochlorit verwandelt. Letzteres aber zerfällt schon in der Kälte fast ganz, in der Wärme ganz in Chlorammonium und Stickstoff:



2. Man versetzt das Chlorwasser mit überschüssiger schwefliger Säure, macht die Lösung ammoniakalisch, fügt Wasserstoffperoxyd hinzu, kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds, läßt erkalten, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt stark mit Wasser und fällt das Chlor mit Silbernitrat.

3. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Natronlauge, fügt tropfenweise eine Lösung von Natriumarsenit (Arsentrioxyd in Natriumkarbonat gelöst) hinzu, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt, säuert hierauf mit Salpetersäure an und fällt das Cl mit Silberlösung.

Enthält die Lösung gleichzeitig freies Chlor und Chlorwasserstoffsäure, so bestimmt man, wie oben geschildert, das Gesamtchlor

<sup>3)</sup> Nach W. F. Hillebrand (Bull. B. S. Geol. Survey 1900, S. 103) ist bei Anwendung von 1 g Material keine Ausscheidung von Kieselsäure zu befürchten.

und in einer anderen Probe das freie Chlor auf maßanalytischem Wege (vgl. II. Teil, Jodometrie).

### Bestimmung des Chlors in nicht ionisierbaren Substanzen (organischen Verbindungen).

#### 1. Methode von Carius.<sup>1)</sup>

Prinzip: Die Methode beruht darauf, daß alle organischen Substanzen durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, bei hoher Temperatur und unter Druck, vollständig zerstört werden. Enthält die Substanz Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen oder Metalle, so werden die Halogene als solche zuerst abgeschieden, gehen aber infolge der reduzierenden Wirkung der entstandenen salpetrigen Säure in die Wasserstoffverbindungen über. Durch Salpetersäure würden sie wiederum, wenn auch nicht ganz, oxydiert werden. Die Reaktion ist also eine umkehrbare. Erhitzt man aber die Substanz mit der Salpetersäure bei Anwesenheit von Silbernitrat, so setzen sich die gebildeten Halogenwasserstoffsäuren mit dem Silbernitrat um, unter Bildung von unlöslichen Silbersalzen und die Überführung der Halogene in die Wasserstoffverbindungen, resp. deren Silbersalze, wird quantitativ.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden hiebei zu Schwefel-, Phosphor- und Arsensäure oxydiert, Metalle in Nitrate verwandelt.

#### Ausführung der Halogenbestimmung:

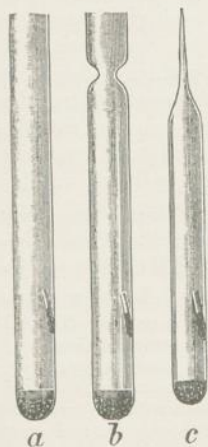


Fig. 44.

Eine auf einer Seite zugeschmolzene, schwer schmelzbare Glasröhre (Einschmelzröhre) von ca. 50 cm Länge, 2 cm Durchmesser und 2 mm Wandstärke Fig. 44 a, wird tadellos gereinigt und durch Erwärmen und Durchsaugen von Luft getrocknet.

Hierauf bringt man 0.5 g feingepulvertes Silbernitrat (bei sehr halogenreicher Verbindung 1 g) mittels eines durch Zusammenrollen von reinem Glanzpapier hergestellten Zylinderrohres, das bis über die Mitte des Einschmelzrohres eingeschoben wird, in letzteres. Nun läßt man durch einen ca. 40 cm langen Kapillarrichter 2 ccm reinste, chlorfreie Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 so in das Einschmelzrohr fließen, daß nur die untere Hälfte des Rohres von der Säure benetzt wird, und läßt 0.15 bis 0.2 g Substanz, welche in einem kleinen, sehr

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1865), 136, S. 129, und Zeitschr. für anal. Ch. (1865) IV, S. 451.

dünnwandigen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen von ca. 5 cm Länge und 5 mm Weite abgewogen wurde, in die stark geneigte Einschmelzröhre gleiten. Sobald das Glasröhrchen die von der Salpetersäure benetzte untere Hälfte der Röhre erreicht hat, bleibt es hängen (Fig. 44 a). Es ist sehr wichtig, daß die Substanz vor der Einschmelzung nicht mit der Säure in Berührung kommt, weil häufig die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wodurch Verluste an Halogen eintreten.

Nun erhitzt man den oberen Teil der Röhre in der Gebläseflamme vorsichtig bis zum Erweichen und Dickwerden des Glases (Fig. 44 b), zieht die Röhre zu einer 4—5 cm langen dickwandigen Kapillare aus und schmelzt das Ende zu (Fig. 44 c).

Nach dem Erkalten der Röhre wickelt man sie in Asbestpapier ein, schiebt sie sorgfältig in den eisernen Mantel des Kanonenofens (Bombenofens) und erhitzt ganz allmählich. Aliphatische Substanzen werden meist nach 4stündigem Erhitzen auf 150—200° zersetzt, während Substanzen der aromatischen Reihe ein 8—10stündiges und manche ein noch längeres Erhitzen bis auf 250—300° C erfordern. Erhitzungsdauer und Temperatur muß für jede einzelne Substanz ausprobiert werden. Die Zersetzung ist beendet, wenn nach dem Erkalten in der Röhre weder Kristalle noch Öltropfen zu erkennen sind.<sup>1)</sup> Das Erhitzen wird so reguliert, daß die Temperatur nach 3stündigem Erhitzen auf ca. 200°, nach weiteren 3 Stunden auf 250°—270° und nach nochmals 3 Stunden schließlich auf 300° steigt.<sup>2)</sup> Nach beendetem Erhitzen läßt man die Röhre im Ofen völlig erkalten, nimmt den eisernen Mantel mit der Röhre aus dem Ofen und bewirkt durch Neigen des Mantels ein geringes Vorrücken der Röhre, so daß die Kapillare aus dem Mantel hervorragt. In der Spitze derselben befindet sich meistens ein Tröpfchen Flüssigkeit. Um dieses nicht zu verlieren, erhitzt man die äußerste Spitze der Kapillare sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wodurch die Flüssigkeit in die Röhre zurückgetrieben wird. Nun erst erhitzt<sup>3)</sup> man die Spitze stärker, bis zum Erweichen des Glases, wodurch infolge des im Innern herrschenden Druckes dasselbe aufgeblasen wird. Das Gas entweicht unter Zischen. Hat sich der Druck ausgeglichen, so versieht man die Röhre, kurz unterhalb der ausgezogenen Stelle,

<sup>1)</sup> Bei manchen schwefelreichen Substanzen bilden sich zuweilen Kristalle von Nitrosylschwefelsäure, welche sich an der Glaswandung ansetzen. Sie sind aber leicht von Kristallen der nicht zersetzten Substanz zu unterscheiden.

<sup>2)</sup> Häufig entsteht ein so starker Druck, daß die Röhren springen, sobald man sie sehr hoch erhitzt. In solchen Fällen sollte man das Erhitzen nur bis auf 200° treiben, dann abkühlen lassen, die Kapillare öffnen und das angesammelte Gas herauslassen. Hierauf schmelzt man wieder zu und setzt das Erhitzen auf die gewünschte Temperatur fort.

<sup>3)</sup> Vor dem Erhitzen umwickle man stets die Röhre und die Hand mit einem Tuche, um sich im Falle einer Explosion vor Verletzungen zu schützen.



mit einem Feilstriche, berührt diesen mit einem heißen Glasstabe, worauf die Röhre längs des Feilstriches abspringt und leicht abgehoben werden kann. Man gießt nun den Inhalt der Röhre sorgfältig in ein geräumiges Becherglas, ohne das kleine Wägegölchen zu zerbrechen, spült sowohl die Röhre als auch die abgesprengte Spitze gehörig mit Wasser aus, nimmt das Wägegölchen mittels eines Glasstabes heraus, spült ab und erhitzt die mit Wasser auf ca. 300 *ccm* verdünnte Flüssigkeit zum Sieden, läßt erkalten, filtriert das Chlorsilber (Bromsilber, Jodsilber) durch einen Goochtiiegel und ermittelt nach dem Waschen und Trocknen bei 130° C das Gewicht.

Hat man zu befürchten, daß das Halogensilber durch Glassplitter verunreinigt ist, was manchmal auch bei sorgfältigem Arbeiten der Fall sein kann, so dekantiert man die klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Rückstand durch Dekantation mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion, behandelt den Rückstand im Becherglase mit warmem Ammoniak, wobei das Chlorsilber (auch Bromsilber, nicht aber Jodsilber) sich löst. Man filtriert durch dasselbe Filter, durch welches die dekantierte Flüssigkeit filtriert wurde, fängt aber das Filtrat jetzt in einem besonderen Glase auf und wäscht mit verdünntem warmen Ammoniak. Das Filtrat wird hierauf mit Salpetersäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzen des Niederschlages im Dunkeln durch einen Goochtiiegel filtriert und gewogen.

Soll Jod bestimmt werden, so kann man das Jodsilber nicht durch Ammoniak von den Glassplittern trennen. In diesem Falle filtriert man Jodsilber und Glas durch ein gewöhnliches Filter (nicht Goochtiiegel), wäscht vollständig mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser aus, dann einigemal mit Alkohol, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet bei 100° C. Nun bringt man so viel von dem Niederschlage als möglich auf ein Uhrglas, äschert das Filter ein, bringt die Asche in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt etwas verdünnte Salpetersäure hinzu (um reduziertes Silber in Nitrat zu verwandeln), verdampft im Wasserbade, fügt einige Tropfen Wasser und hierauf einen Tropfen reine Jodwasserstoffsäure hinzu, verdampft wieder zur Trockene, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt. Dann übergießt man die Masse im Tiegel mit sehr verdünnter reiner Schwefelsäure, fügt etwas chemisch reines Zink hinzu und läßt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit ist das Jodsilber zu schwammigem, metallischem Silber reduziert. Man entfernt das Zink und wäscht den Rückstand durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser, bis keine Jodreaktion mehr zu konstatieren ist, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, um das Silber zu lösen, filtriert durch ein kleines Filterchen, wäscht mit

Wasser aus und trocknet. Das Filterchen äschert man ein, wägt die Asche (Glassplitter), zieht deren Gewicht von der Summe des Jodsilbers + Glas ab und ermittelt so das Gewicht des reinen Jodsilbers.

Diese Methode eignet sich auch, um Quecksilber und Blei in manchen organischen Verbindungen in eine durch Schwefelwasserstoff fällbare Form überzuführen.

Die Methode von Carius ist weitaus die bequemste zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen, wenn nur eines derselben vorliegt. Kommen zwei oder alle drei vor, so ist die folgende „Kalkmethode“ der Cariuschen vorzuziehen.

## 2. Die Kalkmethode.

In eine ca. 40 cm lange und 1 cm weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bringt man eine 5—6 cm lange Schicht chlorfreien Kalkes (CaO), hierauf ca. 0.5 g Substanz, dann wieder eine 5 cm lange Schicht Kalk, mischt mit einem Kupferdrahte, dessen eines Ende einmal schraubenartig gewunden ist, füllt die Röhre dann fast ganz mit Kalk an, klopft, so daß ein kleiner Kanal oberhalb des Gemisches entsteht, und legt die Röhre in einen kleinen Verbrennungsofen (vgl. Kohlenstoff). Zunächst erhitzt man die vordere substanzfreie Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf sorgfältig das hintere Ende des Rohres und schreitet allmählich damit fort, bis die ganze Röhre dunkelrotglühend ist. Nach dem Erkalten bringt man den Röhreninhalt in ein geräumiges Becherglas, löst den Kalk in kalter verdünnter chlorfreier Salpetersäure, filtriert vom Kohlenstoffe ab und fällt das Halogen mit Silbernitrat etc.

Enthält der Kalk Kalziumsulfat, so wird dieses zu Kalziumsulfid reduziert, welches mit der verdünnten Salpetersäure Schwefelwasserstoff entwickelt, der beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat mit den Halogensilbersalzen als Silbersulfid fällt. In diesem Falle versetzt man die Lösung vor dem Ansäuern mit etwas halogenfreiem Wasserstoffperoxyd, erhitzt, um den Überschuß an Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert nach dem Erkalten an, filtriert und fällt mit Silbernitrat.<sup>1)</sup> Bei stickstoffreichen Verbindungen kann sich lösliches Kalziumcyanid bilden und man hat daher in solchen Fällen auch auf Cyan Rücksicht zu nehmen (vgl. Trennung des Cyans von Chlor, Brom und Jod, S. 250).

<sup>1)</sup> W. Biltz (Chem. Ztg. 1903, Rep. S. 142) trennt das Haloid vom Sulfid, indem er beide als Silbersalze fällt und diese dann mit einer ammoniakalischen Natriumthiosulfatlösung behandelt, wodurch das Silberhaloid in Lösung geht, aus welcher das Silber durch Schwefelammonium als Silbersulfid abgetrennt und als Silber bestimmt wird.

**Bromwasserstoffsäure = HBr; Mol.-Gew. = 80·968.**

Bestimmungsform: Bromsilber (AgBr).

Man verfährt bei der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure genau so wie bei der Chlorwasserstoffsäure. Dasselbe gilt für die Bestimmung des freien Broms und des Broms in Nicht-elektrolyten.

**Jodwasserstoffsäure = HJ; Mol.-Gew. = 127·978.**

Bestimmungsformen: Jodsilber (AgJ) und Palladiumjodür (PdJ<sub>2</sub>).

### 1. Die Bestimmung als Jodsilber.

Die Bestimmung des Jodwasserstoffes als Silberjodid wird genau so wie die des Chlorwasserstoffes als Silberchlorid ausgeführt. Will man das Jodsilber nicht durch einen Goochtiiegel, sondern durch ein gewöhnliches Filter filtrieren, so verfährt man, wie auf Seite 241 angegeben: Das durch Einäschern des Filters entstandene Silber löst man in Salpetersäure und führt das Silberniträt durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure wiederum in Jodid über. Steht keine Jodwasserstoffsäure zur Verfügung, so bringt man die Hauptmenge des Silberjodids in einem gewogenen Porzellantiegel, erhitzt bis zum Schmelzen und wägt. Die Filterasche wird in einem zweiten Tiegel mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch das Silber und etwa nicht reduziertes Silberjodid in Chlorid übergeht. Man wägt das Chlorsilber, bringt aber die äquivalente Jodsilbermenge in Rechnung. Wenn z. B.  $a$  g Substanz  $p$  g Jodsilber und  $p'$  g Chlorsilber gaben, so haben wir:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} : \text{AgJ} &= p' : x \\ \bullet \quad x &= \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} p' \end{aligned}$$

Wir haben also in  $a$  g Substanz  $p + \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} p'$  g Jodsilber gefunden, woraus der Jodgehalt in bekannter Weise berechnet wird.

### 2. Die Bestimmung als Palladiumjodür.

Diese zur Scheidung des Jods von Brom und Chlor wichtige Methode wird wie folgt ausgeführt:

Man säuert die jodidhaltige Lösung schwach mit Salzsäure an, fügt, solange eine Fällung entsteht, Palladiumchlorürlösung hinzu, läßt 1—2 Tage an einem warmen Orte stehen, filtriert den braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür durch einen Goochtiiegel oder ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit warmem Wasser, trocknet bei 100° C und wägt das PdJ<sub>2</sub>.

Nach Rose wird das  $\text{PdJ}_2$  durch Glühen im Wasserstoffstrome in Palladium verwandelt und aus dem Gewichte des Palladiums das Jod berechnet.

## Trennung der Halogene voneinander.

### 1. Trennung des Jods von Chlor.

#### a) Nach der Palladiumjodürmethode.

Man bestimmt, wie oben angegeben, das Jod als Palladiumjodür und in einer zweiten Probe der Substanz die Summe des Chlors und Jods als Silbersalze.

#### b) Nach der Methode von Gooch.

Die Methode beruht darauf, daß salpetrige Säure in einer verdünnten Lösung der drei Halogene nur das Jod in Freiheit setzt,  $2 \text{KJ} + 2 \text{KNO}_2 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 \text{KHSO}_4 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ , welches beim Kochen entweicht. Man bestimmt daher in einer Probe die Summe der Halogene, indem man sie als Silbersalze fällt, entfernt aus einer zweiten Probe das Jod mittels salpetriger Säure, bestimmt das Chlor im Rückstand durch Füllen mit Silbernitrat und erfährt aus der Differenz die Jodmenge. Um nach der Gooch'schen Methode richtige Resultate zu erhalten, muß die Lösung während des Kochens sehr verdünnt sein; im anderen Falle entweicht Chlor mit dem Jod.

Ausführung: Das Gemisch der Halogensalze (ca. 0.5 g) löst man in 600—700 *ccm* Wasser in einem ca. 1 l fassenden Kolben, versetzt mit 2—3 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, fügt 0.5—1 g halogenfreies Kaliumnitrit hinzu und kocht, bis die gelb gewordene Lösung vollständig farblos ist, was ungefähr  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden dauert. Um ganz sicher zu gehen, erhitzt man die Lösung, nachdem sie farblos geworden ist, noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit Silbernitrat gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem völligen Absitzen durch einen Goochtiegel filtriert und gewogen.

#### c) Nach der Methode von Jannasch.<sup>1)</sup>

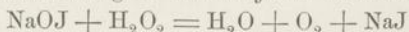
Jannasch verfährt genau so wie Gooch, indem er das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt; anstatt aber das Jod zu vertreiben und aus der Differenz zu bestimmen, fängt er es in einem Gemische von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd auf, wodurch es in Natriumjodid verwandelt und hierauf als Jodsilber bestimmt wird. Aus dem Destillationsrückstand wird das Chlor als Chlorsilber abgeschieden und gewogen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 1 S., 144, und „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse“ S. 182 ff.

Ausführung: Die auf 600–700 ccm verdünnte Lösung der, Halogensalze bringt man in einen 1½ l fassenden Rundkolben, der nach Art einer Spritzflasche, mittels Glasschliffes mit einer bis auf den Boden reichenden Dampfeinleitungs- und einer Gasentbindungsröhre versehen ist. Letztere führt bis auf den Boden eines als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolbens, der außerdem in luftdichter Verbindung mit einer Péligrötöhre steht. Den Erlenmeyerkolben beschickt man mit 50 ccm reiner 5%iger Natronlauge und 50 ccm 3%igem chlorfreien Wasserstoffperoxyd und kühlt ihn durch Einstellen in Eis oder Schnee. Die Péligrötöhre wird ebenfalls mit einer passenden Menge Natronlauge und Wasserstoffperoxyd beschickt. Nun versetzt man die Lösung der Halogensalze mit 5–10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 10 ccm 10%iger Natriumnitritlösung, verschließt sofort und leitet Wasserdampf ein, unter gleichzeitigem Erhitzen des Kolbens über freier Flamme. Sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, füllt sich der Raum oberhalb derselben mit violetten Joddämpfen, welche allmählich in den Erlenmeyerkolben übergetrieben werden, wo sie unter Sauerstoffentwicklung vollständig von der Wasserstoffperoxydlösung absorbiert werden. Das Jod setzt sich mit der verdünnten, kalten Lauge um in Natriumjodid und Natriumhypoiodit:



Das Natriumhypoiodit aber wird durch das Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu Natriumjodid reduziert:



Ist alles Jod in die Vorlage übergetrieben, was immer der Fall ist, wenn das Sieden, nachdem die Flüssigkeit im Destillierkolben vollständig farblos geworden ist, noch 20 Minuten länger fortgesetzt wird, so entfernt man die Gasentbindungsröhre vom Destillier- und Erlenmeyerkolben, spült sie mit heißem Wasser ab und unterbricht erst dann den Dampfstrom. Nun vereinigt man den Inhalt des Erlenmeyerkolbens mit dem der Péligrötöhre und erhitzt zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Nach dem Erkalten säuert man die Flüssigkeit mit reiner verdünnter Schwefelsäure schwach an, wobei stets eine geringe Gelbfärbung auftritt,<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Arbeitet man, wie oben beschrieben, so ist die beim Ansäuern mit Schwefelsäure stattfindende Jodausscheidung (Gelbfärbung) sehr gering. Sie rührt von der Zersetzung geringer Spuren von salpetriger Säure her, welche in der alkalischen Lösung durch Wasserstoffperoxyd nicht zu Salpetersäure oxydiert werden. Unterläßt man bei der Absorption des Jods die Abkühlung der Lauge, so bilden sich namhafte Mengen von Natriumjodat (NaJO<sub>3</sub>), die durch Wasserstoffperoxyd nicht zu Natriumjodid reduziert werden. In diesem Falle findet beim Ansäuern der Absorptionsflüssigkeit eine ganz erhebliche Ausscheidung von Jod statt, das sich aber durch schweflige Säure ohne Verlust zu Jodid reduzieren läßt.

herrührend von ausgeschiedenem Jod. Man versetzt daher die Lösung mit einem Tropfen schwefliger Säure, wodurch sie sofort entfärbt wird. Nun fügt man einen Überschuß von Silbernitrat und hierauf etwas Salpetersäure hinzu, kocht, filtriert das Jodsilber durch einen Goochteigel und wägt.

Zur Bestimmung des Chlors bringt man den Inhalt des Destillierkolbens in ein Becherglas, fällt das Chlor als Chlorsilber, filtriert und wägt.

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode wurde in diesem Laboratorium von O. Brunner auf das sorgfältigste geprüft und in der oben geschilderten Form sehr exakt befunden.

Jannasch verfährt etwas anders. Er versetzt die alkalische Absorptionsflüssigkeit mit Silbernitrat und säuert nachher an. Man erhält auch so richtige Resultate, vorausgesetzt, daß sich bei der Absorption des Jods kein Natriumjodat bildet. Bildet sich aber solches, was bei mangelhafter Abkühlung der Lauge immer stattfindet, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat neben Silberjodid auch Silberjodat, welches, weil löslich (wenn auch sehr schwer), der Bestimmung entgeht. Man erhält alsdann zu niedrige Zahlen. Säuert man aber, wie oben angegeben, vor dem Zusatze des Silbernitrats die Lösung an, so gibt sich die Anwesenheit des Jodats an der Ausscheidung von Jod zu erkennen; letzteres wird aber durch schweflige Säure leicht ohne Verlust in Jodid verwandelt und man erhält stets richtige Resultate.

### Bestimmung der Halogene durch indirekte Analyse.

#### 2. Bestimmung von Brom neben Chlor.

Prinzip. Die Methode beruht darauf, daß man zunächst die Summe der beiden Halogene in Form ihrer Silbersalze bestimmt und hierauf, durch Erhitzen im Chlorstrom, das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt.

Ausführung: Die Lösung von ca. 0.5 g der Halogensalze säuert man ein wenig mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure an und fällt in der Kälte mit Silbernitrat in geringem Überschuß, erhitzt unter beständigem Umrühren zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten durch ein ca. 15 cm langes Asbestfilterrohr von schwer schmelzbarem Glase, trocknet bei 150° im Luftstrom und wägt nach dem Erkalten.

Zur Umwandlung des Silberbromids in Chlorid leitet man durch die etwas schräg eingespannte Röhre, nachdem der Asbestpfropf mittels eines Glasstabes etwas in der Röhre vorgeschoben wurde, um den Durchgang des Chlors zu erleichtern, einen trockenen Chlorstrom. Dabei erhitzt man die Röhre anfangs sehr vorsichtig über

hin und her bewegter kleiner Flamme. Während der ersten  $\frac{1}{2}$  Stunde darf der Niederschlag nicht zum Schmelzen kommen. Zum Schlusse steigert man die Hitze so weit, daß der Niederschlag eben schmilzt, verdrängt hierauf das Chlor durch Luft und wägt nach dem Erkalten.

Bezeichnen wir die Summe der Halogensilbersalze mit  $p$  und die Menge des Chlorsilbers mit  $q$ , so haben wir:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgCl} & \text{AgBr} & \\ x & + & y = p \\ x & + & my = q \text{ (AgCl)} \end{array}$$

und hieraus folgt:

$$y = \frac{1}{1-m} (p-q)$$

In dieser Gleichung ist  $m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311$

Setzt man diesen Wert ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{(Bromsilber)} \quad y = 4.2213 (p-q) \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad x = p-y \end{array}$$

woraus sich das Brom und Chlor berechnen läßt.

### 3. Bestimmung von Jod neben Chlor.

Man verfährt genau wie sub 2.

Bezeichnet man die Summe des Jodsilbers + Chlorsilbers mit  $p$  und die daraus entstehende Menge Chlorsilber mit  $q$ , so hat man:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgCl} & \text{AgJ} & \\ x & + & y = p \\ x & + & my = q \text{ (AgCl)} \end{array}$$

woraus folgt:

$$y = \frac{1}{1-m} (p-q)$$

worin

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040$$

Setzt man diesen Wert ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{(Jodsilber)} \quad y = 2.5667 (p-q) \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad x = p-y \end{array}$$

### 4. Bestimmung von Brom neben Jod.

Die Summe der Silbersalze bezeichnet man wiederum mit  $p$  und das daraus durch Behandeln mit Chlor erhaltene Chlorsilber mit  $q$ , so ist:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgJ} & & \text{AgBr} \\ x & + & y = p \\ mx & + & ny = q \text{ (AgCl)} \end{array}$$

woraus folgt:

$$x = \frac{n}{n-m} p - \frac{1}{n-m} q$$

worin

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040 \quad \text{und} \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311$$

Setzt man diese Werte von  $n$  und  $m$  ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{(Jodsilber)} \quad x = 4.9971 \cdot p - 6.5605 \cdot q \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad y = p - x. \end{array}$$

### 5. Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.

Man bestimmt in einem Teile der Substanz die Summe der Halogensilbersalze ( $P$ ), verwandelt diese durch Behandeln mit Chlor in Chloride ( $Q$ ) und bestimmt in einer zweiten Portion das Jod nach (Seite 243) als Paladiumjodür ( $t$ ).

Multipliziert man  $t$  mit 1.3034, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberjodidmenge ( $p$ ).

Zieht man  $p$  von  $P$  ab, so erhält man die Summe des Bromsilbers + Chlorsilber ( $P-p$ ).

Multipliziert man ferner  $t$  mit 0.7956, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberchloridmenge ( $q$ ), welche von  $Q$  abgezogen die Menge Chlorsilber ergibt ( $Q-q$ ), die durch Behandlung des Gemisches ( $P-p$ ) entstehen würde.

Bezeichnet man daher das Chlorsilber mit  $x$  und das Bromsilber mit  $y$ , so hat man:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgCl} & & \text{AgBr} \\ x & + & y = (P-p) \\ x & + & my = (Q-q) \text{ (AgCl)} \end{array}$$

woraus folgt nach Seite 247:

$$\begin{array}{l} y = \frac{1}{1-m} [(P-p) - (Q-q)] \\ y = 4.2213 [(P-p) - (Q-q)] = \text{Bromsilber} \\ x = (P-p) - y = \text{Chlorsilber.} \end{array}$$

Anstatt das Jod als  $\text{PdJ}_2$  zu bestimmen, kann man auch in einer Probe die Summe der Silbersalze ermitteln und nach dem Wägen in Chloride verwandeln. Aus einer zweiten Probe entfernt man das Jod nach Gooch (S. 244 *b*) durch Behandeln mit salpetriger Säure, bestimmt im Rückstand die Summe des Bromsilbers



+ Chlorsilbers und verwandelt nachher in Chlorsilber. Die Berechnung ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

Zur Bestimmung von Brom und Jod auf maanalytischem Wege vergleiche II. Teil, Jodometrie.

### Cyanwasserstoffsäure = HCN; Mol.-Gew. = 27·018.

Bestimmungsformen: Cyansilber (AgCN) und Metallisches Silber (Ag).

Freie Cyanwasserstoffsäure sowie Cyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Silbernitrat quantitativ, unter Abscheidung von unlöslichem Cyansilber, zersetzt.

Handelt es sich um die gravimetrische Bestimmung des Cyan in einer wässerigen Lösung von Cyanwasserstoffsäure oder eines Alkalicyanids, so versetzt man die Lösung in der Kälte mit einem Überschusse an Silbernitrat, rührt um, fügt sehr wenig verdünnte Salpetersäure hinzu, läßt absitzen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Zur Kontrolle bringt man das Cyansilber in einen gewogenen Porzellantiegel, schert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse, glüht anfangs gelinde, später stark, nicht aber bis zum Schmelzen des Silbers, und wägt.

Bei der Zersetzung des Cyansilbers bildet sich stets schwer flüchtiges Paracyan, welches beim Glühen im offenen Tiegel allmählich vollständig verbrennt.

Beispiel. Bestimmung des Cyanwasserstoffsuregehaltes von Bittermandelwasser (Kirschchlorbeerwasser).

Das Bittermandelwasser enthält Cyan als freie Cyanwasserstoffsäure, ferner als Ammoniumcyanid, größtenteils aber als Mandelsäurenitril  $[C_6H_5CH(OH)CN]$ . Letztere Verbindung wird durch Silbernitrat in wässriger Lösung nicht zersetzt, dagegen leicht, wenn man die Lösung nach Zusatz von Silbernitrat ammoniakalisch macht und dann mit Salpetersäure ansäuert.

Man verfährt daher bei der gravimetrischen Cyanbestimmung in diesen Flüssigkeiten nach Feldhaus<sup>1)</sup> wie folgt:

100 g Bittermandelwasser versetzt man mit 10 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung und 2—3 ccm konzentriertem Ammoniak, säuert sofort mit Salpetersäure an, filtriert, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, und bestimmt das HCN wie oben angegeben.

Viel eleganter läßt sich aber in allen diesen Flüssigkeiten das Cyan nach Liebigs maanalytischem Verfahren bestimmen (vgl. Kapitel III, Fällungsanalysen).

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. III. (1864), S. 34.

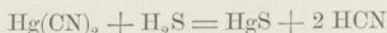
Will man ein festes Alkalicyanid auf Cyangehalt untersuchen, so behandelt man das abgewogene feste Salz mit Silbernitratlösung, verdünnt hierauf mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und verfährt im weiteren wie oben angegeben.

Löst man das Cyanid vor dem Zusatze des Silbernitrats in Wasser auf, so findet stets ein geringer Verlust an Cyanwasserstoffsäure statt.

Einige komplexe Cyanide lassen sich durch Silbernitrat quantitativ zersetzen, so die des Nickels, Zinks und Kupfers, letztere nur sehr langsam; andere, wie Ferro- und Ferrieyanalkalien und Mercuricyanid, dagegen nicht.

#### Bestimmung des Cyans im Mercuricyanid nach Rose.

Das Mercuricyanid ist kein Elektrolyt und wird infolgedessen durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von unlöslichem Merkursulfid und Cyanwasserstoffsäure:



In neutraler oder gar saurer Lösung darf diese Zersetzung, wegen der Flüchtigkeit der Cyanwasserstoffsäure, nicht vorgenommen werden; sie muß in alkalischer Lösung geschehen.

Um aber keinen Überschuß an Schwefelwasserstoff in die Lösung zu bringen, verfährt man wie folgt:

Zu der Lösung des Mercuricyanids fügt man etwa die doppelte Menge in Ammoniak gelösten Zinksulfats. Sollte hiebei eine Trübung entstehen, so fügt man noch Ammoniak bis zur völligen Klärung der Lösung bei und setzt langsam Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Hiebei bildet sich zunächst eine braune Fällung, die nach dem Umrühren tiefschwarz wird. Man fährt nun mit dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser so lange fort, bis in der überstehenden Lösung ein rein weißer Niederschlag von Zinksulfid entsteht. Das Zinksulfat dient also quasi als Indikator, denn die rein weiße Fällung tritt erst nach vollständiger Ausfällung des Quecksilbers auf. Der Niederschlag von Mercuri- und Zinksulfid wird abfiltriert und mit sehr verdünntem Ammoniak gewaschen. Das Filtrat, welches nun alles Cyan enthält, versetzt man mit Silbernitrat im Überschusse, säuert mit Salpetersäure an, filtriert und ermittelt das Gewicht des Cyansilbers, wie Seite 249 angegeben.

#### Bestimmung des Cyanwasserstoffes neben Halogenwasserstoff nach Neubauer und Kerner.<sup>1)</sup>

Man fällt mit Silbernitrat in der Kälte, filtriert, trocknet bei 130°, wägt und ermittelt so die Summe der Silbersalze. Hierauf bringt

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1857), 101, S. 344.

man einen beliebigen Teil des Niederschlages in einen Porzellantiegel, erhitzt bis zum vollständigen Schmelzen, reduziert mit Zink und Schwefelsäure nach Seite 241, filtriert vom metallischen Silber und Paracyan ab und bestimmt die Halogene im Filtrat nach Seite 234 ff.

Auf maßanalytischem Wege läßt sich diese Aufgabe in sehr schöner Weise lösen. Vergleiche Fällungsanalysen.

### Rhodianwasserstoffsäure = HCNS; Mol.-Gew. = 59.078.

Bestimmungsformen:  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  —  $\text{Ag}(\text{CNS})$  —  $\text{BaSO}_4$ .

#### 1. Bestimmung als Cuprorhodianid [ $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ ].

Man versetzt die neutrale oder schwach salz- oder schwefelsaure Lösung des Alkalirhodianids mit 20—50 *ccm* gesättigter schwefeliger Säurelösung und fügt Kupfersulfat so lange unter Umrühren hinzu, bis die Lösung schwach grünlich gefärbt erscheint, läßt einige Stunden stehen, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem  $\text{SO}_2$ -haltigem Wasser, dann einigemal mit Alkohol, trocknet bei 130—140° bis zum konstanten Gewichte und wägt. Resultate gut.

#### 2. Bestimmung als Silberrhodianid [ $\text{Ag}(\text{CNS})$ ].

Diese vorzügliche Bestimmungsmethode der Rhodianwasserstoffsäure läßt sich nur bei Abwesenheit der Halogenwasserstoffsäuren und der Blausäure ausführen.

Man versetzt die verdünnte Lösung des Alkalirhodianids in der Kälte mit einem geringen Überschuße einer Silbernitratlösung, die man zuvor schwach mit Salpetersäure ansäuert, rührt stark um und filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit Wasser, dann mit etwas Alkohol, trocknet bei 130—150° und wägt.

Herr R. Philipp fand nach diesen beiden Methoden sehr gute Resultate.

#### 3. Bestimmung als Baryumsulfat.

Bei Abwesenheit von Sulfaten und anderen Schwefelverbindungen läßt sich die Rhodianwasserstoffsäure sehr genau dadurch bestimmen, daß man sie oxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat abscheidet und wägt. Als Oxydationsmittel verwendet man am besten Bromwasser. Man versetzt die Alkalirhodianidlösung mit überschüssigem Bromwasser, erwärmt  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbade, säuert hierauf mit Salzsäure an und fällt nach Seite 352 ff die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid und wägt das Baryumsulfat.

Statt Bromwasser als Oxydationsmittel anzuwenden, kann man Salpetersäure anwenden.

Es geht aber nicht an, ein festes Alkalirhodanat im offenen Gefäße mit starker Salpetersäure zu behandeln, weil, wegen der äußerst heftigen Reaktion, sich dabei stets etwas Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und so der Oxydation entgeht. Besser ist es, wie E. Heberlein in diesem Laboratorium fand, wenn man das Alkalirhodanat in Wasser löst (Heberlein verwendete 20 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung) und 10 *ccm* rote rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung einträgt. Dabei färbt sich die Lösung zuerst gelb, dann tiefrot, rotbraun und wird endlich farblos. Der Schwefel ist aber noch lange nicht ganz zu Schwefelsäure oxydiert; man muß, um dies zu erreichen, die farblos gewordene Lösung zwei Stunden in gelindem Sieden erhalten. Nun wird die Lösung fast zur Trockene verdampft, mit 200 *ccm* Wasser aufgenommen und siedend heiß mit siedender Baryumchloridlösung gefällt, das Baryumsulfat abfiltriert und gewogen. Heberlein fand 99.79 und 99.94% des angewandten Rhodankaliums. Sicherer geht die Oxydation vor sich, wenn man die Alkalirhodanatlösung in einem Kolben mit eingeschlossenem Rückflußkühler mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure behandelt, zwei Stunden kocht und dann wie oben verfährt. Heberlein fand so 100.1 und 100.2% des angewendeten Rhodankaliums. Noch sicherer aber gelingt die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure (nach W. Borchers<sup>1)</sup>, wenn man letztere zuerst als Silbersalz ausfällt und abfiltriert (Auswaschen ist nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfaten nötig). Man stellt dann den Trichter auf ein kleines Kölbchen, durchsticht das Filter mit einem dünnen spitzen Glasstabe und spritzt den Niederschlag mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.37—1.40 ab. Es findet hiebei keine heftige Reaktion statt und man hat daher keinen Verlust an Rhodanwasserstoffsäure zu befürchten. Den Inhalt des Kolbens erhitzt man nun  $\frac{3}{4}$  Stunden lang zum Sieden. Sollten nach dieser Zeit noch rote Dämpfe entwickelt werden, was meistens infolge der mitgerissenen Filterfasern der Fall ist, so hat das nichts zu sagen; die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure ist sicher beendet. Der Inhalt des Kolbens wird nun auf ein kleines Volum verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser aufgenommen, das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber abgeschieden und filtriert. Aus dem Filtrat wird die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden und bestimmt.<sup>2)</sup>

Auch durch Wasserstoffperoxyd läßt sich die Rhodanwasserstoffsäure in ammoniakalischer Lösung glatt zu Schwefel-

<sup>1)</sup> Repert. d. anal. Chemie 1881, S. 130.

<sup>2)</sup> Borchers fällt die Schwefelsäure aus dem silberhaltigen Filtrat mittels Baryumnitrat aus. Sicherer ist es, wie oben angegeben zu verfahren.

säure oxydieren. Die Oxydation verläuft aber viel langsamer als bei der Salpetersäure. Bei dieser Methode versetzt man, nach E. Heberlein, das betreffende Alkalirhodanat mit einem großen Überschusse (auf 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung sind 120 ccm 3% Wasserstoffperoxyd anzuwenden) an 3–4% igem Wasserstoffperoxyd, macht ammoniakalisch, läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbade, schließlich zum Sieden, säuert mit Salzsäure an, fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid und wägt das Baryumsulfat.

Durch Kaliumperkarbonat geht die Oxydation noch viel langsamer vor sich und ist deshalb unzuverlässig.

#### Bestimmung von Rhodan- neben Cyanwasserstoffsäure nach Borchers.<sup>1)</sup>

Man bestimmt in einer Probe auf maßanalytischem Wege die zur Fällung beider Säuren nötige Silbermenge (vgl. Fällungsanalyse) und in einer zweiten Portion, nach Oxydation mit Salpetersäure, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat, welche letzteres ein Maß für die vorhandene Menge Rhodanwasserstoffsäure und zugleich für die zur Fällung dieser Säure erforderliche Silbermenge ist. Zieht man letztere von der durch Titration gefundenen Silbermenge ab, so erhält man die der Cyanwasserstoffsäure äquivalente Silbermenge.

#### Bestimmung von Rhodan- neben Halogenwasserstoffsäuren nach Volhard.

Man bestimmt in einer Probe die Rhodanwasserstoffsäure, nach Oxydation mittels Salpetersäure, als Baryumsulfat. Eine zweite Probe zersetzt man nach Carius<sup>2)</sup> (S. 239), filtriert die Halogensilbersalze durch ein Asbestfilterrohr ab, wägt und verwandelt dann in Chlorsilber nach Seite 246. Eine dritte Probe schmelzt man mit Soda und Salpeter und bestimmt das Jod in der Schmelze nach Seite 243 als Palladiumjodür. Aus den erhaltenen Daten berechnet man die drei Halogene nach Seite 248, 5.

**Ferrocyanwasserstoffsäure =  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ ; Mol.-Gew.  
= 215.992.**

Bestimmungsform: Cyansilber ( $\text{AgCN}$ ).

Den Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt man am sichersten durch Elementaranalyse (vgl. diese).

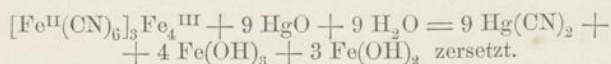
<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Anstatt eine Probe nach Carius zu zersetzen, fällt man die Halogene und das Rhodan mittels Silbernitrat als Silbersalze, filtriert durch einen Goochietiegel, trocknet bei 160° und wägt.

**Bestimmung als Cyansilber nach Rose-Finkener.**

Die Methode beruht darauf, daß alle Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd ihr Cyan in Form von löslichem Quecksilbercyanid an das Quecksilber abgeben, während das Eisen in unlösliches Ferrihydroxyd übergeht.

So wird das Berlinerblau nach der Gleichung:



Man versetzt die abgewogene Probe mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd, kocht, bis die Blaufärbung völlig verschwunden ist, und filtriert.

Beim Filtrieren der unlöslichen Oxyde erhält man anfangs ein klares Filtrat, beim Auswaschen mit Wasser aber geht der Niederschlag stets durchs Filter. Wäscht man mit salzhaltigem, am besten mit merkurinitrathaltigem Wasser aus, so gelingt es, ein klares Filtrat zu erhalten. Immerhin ist diese Operation sehr lästig und man versucht sie zu umgehen, indem man die Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendiert ist, vor der Filtration auf ein bekanntes Volumen bringt, durch ein trockenes Filter filtriert und von dem Filtrat einen beliebigen Teil abmißt, worin das Cyan, nach Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid, als Cyansilber (S. 249) bestimmt und auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet wird. Hiebei begeht man einen Fehler, der unter Umständen recht erheblich sein kann. Angenommen, man hätte die Zersetzung des Berlinerblaus in einem 100 *ccm*-Kolben vorgenommen, die Flüssigkeit nach beendeter Zersetzung bis zur Marke aufgefüllt und in 50 *ccm* des klaren Filtrats *p g* Cyan gefunden.<sup>1)</sup>

Die abgewogene Menge Berlinerblau enthält nun aber nicht 2 *p g* Cyan, sondern weniger, weil wir nicht 100 *ccm* Flüssigkeit, sondern (100—*v*) *ccm* haben, wobei *v* das Volum der suspendierten Oxyde bedeutet. Das Volum *v* läßt sich nur annähernd ermitteln, so daß die Cyanbestimmungen nach dieser Methode nie ganz scharf sind. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, bedient man sich daher des ersteren Verfahrens, oder noch besser, man ermittelt den Cyangehalt durch Elementaranalyse.

Recht gut lassen sich lösliche Ferrocyanide durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmen (vgl. II. Teil, Oxydations- und Reduktionsmethoden). Zur Bestimmung des Eisens und der Metalle raucht man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure ab, löst den Rückstand in Wasser und verfährt, wie bei den betreffenden Metallen angegeben.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Drehschmidt, Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 u. 268.

**Fericyanwasserstoffsäure** =  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ ; Mol.-Gew.  
= 214·984.

Die Bestimmung der Ferricyanide geschieht genau so wie die der Ferrocyanide.

**Unterchlorige Säure** =  $\text{HOCl}$ ; Mol.-Gew. 52·458.

Die Bestimmung der unterchlorigen Säure geschieht immer auf maßanalytischem Wege und wird daher bei den Oxydationsanalysen im II. Teile näher besprochen.

## Gruppe II.

Salpetrige Säure, Schwefelwasserstoffsäure, Essigsäure, Cyansäure und Unterphosphorige Säure.

**Salpetrige Säure** =  $\text{HNO}_2$ ; Mol.-Gew. = 47·018.

Die salpetrige Säure wird entweder auf maßanalytischem, gasvolumetrischem oder kolorimetrischem Wege bestimmt. Die beiden ersten Verfahren werden im II. und III. Teile ausführlich besprochen.

### Kolorimetrische Bestimmung nach Peter Grieb.

Diese Methode, welche nur zur Bestimmung von äußerst geringen Mengen salpetriger Säure dient (z. B. in Trinkwässern), beruht auf der Bildung von intensiv gefärbten Azofarbstoffen.

Da die Azoverbindungen nur bei Gegenwart von salpetriger Säure erzeugt werden können, so sind sie ganz spezifische, wenn auch nicht alle gleich empfindliche Erkennungsmittel für diese Säure. So kann man durch Erzeugung von Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) nicht unter  $\frac{2}{100}$  mg salpetrige Säure pro Liter nachweisen, während nach der folgenden Methode  $\frac{1}{1000}$  mg pro Liter noch mit Sicherheit bestimmt werden kann. Zur Ausführung der Bestimmung bedürfen wir zweier Lösungen, nämlich einer von Sulfanilsäure, einer anderen von  $\alpha$ -Naphthylamin, beide in Essigsäure<sup>1)</sup> gelöst, die nach der Vorschrift von Hovsay (Bull chim. [2] 2, S. 317) wie folgt bereitet werden:

1. 0·5 g Sulfanilsäure wird in 150 ccm verdünnter Essigsäure gelöst.

2. 0·1 g festes  $\alpha$ -Naphthylamin kocht man mit 20 ccm Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blavioletten Rückstand ab,

<sup>1)</sup> P. Grieb wandte verdünnte Schwefelsäure zur Freisetzung der salpetrigen Säure an. Hovsay zeigte, daß bei Anwendung von Essigsäure die Reaktion viel empfindlicher ist.

versetzt sie mit 150 *ccm* verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 23) zusammen. Die Lösung braucht nicht vor Licht geschützt zu werden, dagegen ist Fernhalten von unreiner Luft wesentlich. Solange die Lösung farblos ist, ist sie fertig zum Gebrauche. Bei Gegenwart von salpetriger Säure, welche oft in der Luft enthalten ist, färbt sich das Reagens rot und ist dann selbstverständlich nicht zur Prüfung auf salpetrige Säure zu verwenden. In diesem Falle schüttelt man das Reagens mit Zinkstaub und filtriert, um es wieder farblos und brauchbar zu machen.

Außer des obigen Reagens bedarf man noch einer Natriumnitritlösung von genau bekannter Stärke, deren Bereitung wie folgt geschieht:

Man versetzt eine konzentrierte klare Lösung von käuflichem Kaliumnitrit mit Silbernitratlösung, filtriert das ausgefällte Silbernitrit und wäscht einigemal mit kaltem Wasser. Um das Silbernitrit völlig rein zu erhalten, löst man es in möglichst wenig kochendem destillierten Wasser, kühlt rasch ab, bringt den Kristallbrei auf einen mit Platinkonus versehenen Trichter, saugt die Mutterlauge völlig ab und wäscht hierauf noch einigemal mit geringen Mengen destillierten Wassers. Das so gewaschene Silbernitrit stellt man im Dunkeln in einen Chlorkalziumexsikkator zum Trocknen hin. Sobald es trocken ist, was leicht an dem Konstantwerden des Gewichtes erkannt wird, wägt man genau 0.4050 *g* davon ab, löst in einem Literkolben in heißem destillierten Wasser, fügt ca. 0.2—0.3 *g* reines Natriumchlorid hinzu, also etwas mehr, als erforderlich, um das Silbernitrat in Chlorsilber und Natriumnitrit umzusetzen, verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser, schüttelt gehörig durch und läßt stehen, bis sich das Silberchlorid vollständig abgesetzt hat. Nun pipettiert man 100 *ccm* der klaren Lösung in einen zweiten Literkolben ab und verdünnt bis zur Marke mit von salpetriger Säure freiem Wasser. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.01 *mg*  $N_2O_3$ .

Ausführung der Bestimmung: Man bringt 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in einen mit Marke versehenen Zylinder, wie sie auf Seite 53 geschildert sind, versetzt mit 5 *ccm* des Hovsavschen Reagens, mischt mit der Kugelhöhre (vgl. S. 53, Fig. 25) und stellt in Wasser von 70 bis 80° C. Bei einem Gehalte von  $\frac{1}{1000}$  *mg* pro Liter tritt die Rotfärbung schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, ca. 2 *mg* pro Liter, färbt sich die Lösung nur gelb, wenn man nicht eine konzentriertere Naphthylaminlösung anwendet. Gleichzeitig mit diesem Versuche bringt man in drei weitere Zylinder 0.1 *ccm*, 0.5 *ccm* und 1 *ccm* der bekannten Natrium-



nitritlösung, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und behandelt sie in gleicher Weise wie die Probelösung. Sobald eine deutliche Rotfärbung eingetreten ist, vergleicht man die Farbe der Probelösung mit derjenigen der Normallösungen. Liegt die Farbe der Probelösung zwischen derjenigen der mit 0.1 *ccm* und 0.5 *ccm* Normallösung beschickten Gläser, so wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 0.2 *ccm*, 0.3 *ccm* und 0.4 *ccm* der Normallösung. Bei gleichem Gehalte der Lösungen an salpetriger Säure erhält man selbstverständlich gleiche Färbung.

Enthält das untersuchte Wasser viel salpetrige Säure, z. B. über 0.3 *mg* pro Liter, so wird die Rotfärbung so dunkel, daß die kolorimetrische Bestimmung nicht mehr sicher ausgeführt werden kann. In diesem Falle verdünnt man ein abgemessenes Volum des Probewassers mit destilliertem Wasser, führt die Bestimmung mit dem verdünnten Wasser aus und multipliziert das Resultat mit dem Verdünnungskoeffizienten.

Tromsdorff empfahl zur Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwässern Zinkjodidstärke anzuwenden und an Hand der entstehenden Blaufärbung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 278) die kolorimetrische Bestimmung auszuführen. Bei Gegenwart von  $\frac{1}{10}$  *mg* pro Liter ist die Blaufärbung noch deutlich zu sehen; bei  $\frac{4}{10}$  *mg* pro Liter ist sie jedoch so intensiv, daß die kolorimetrische Bestimmung unsicher wird. Diese Methode ist überhaupt nicht zu empfehlen, weil sie erstens lange nicht so empfindlich ist wie die Methode von Grieff und zweitens leicht zu groben Irrtümern führen kann, indem oft bei völliger Abwesenheit von salpetriger Säure Blaufärbung auftritt. Geringe Spuren von Wasserstoffperoxyd oder Ferrisalzen, die häufig in Trinkwässern vorkommen, bewirken ebenfalls Blaufärbung der Zinkjodidstärkelösung.

### Schwefelwasserstoffsäure = $H_2S$ ; Mol.-Gew. = 34.076.

Bestimmungsformen: Baryumsulfat ( $BaSO_4$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), kolorimetrisch.

Wir haben vier Fälle zu berücksichtigen:

1. Die Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff.
2. Die Bestimmung des Schwefels in wasserlöslichen Sulfiden.
3. Die Bestimmung des Schwefels in wasserunlöslichen, aber durch verdünnte Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzbaren Sulfiden.
4. Die Bestimmung von Schwefel in unlöslichen Sulfiden.

### 1. Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff.

#### a) Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasgemengen.

Es soll hierbei der Prozentgehalt des Gasgemisches an Schwefelwasserstoff bestimmt werden, was am besten auf maÑanalytischem Wege geschieht (vgl. II. Teil, Jodometrie), aber auch gravimetrisch wie folgt gelöst werden kann.

Man verbindet die Gasquelle mittels eines Schlauches mit der Birne eines Zehnkugelrohres<sup>1)</sup> (vgl. S. 268, Fig. 48), beschickt letzteres mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem, ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd und verbindet das Ausgangsende des Zehnkugelrohres mit einem Aspirator, d. h. mit einer großen Flasche von ca. 4—5 l Inhalt, welche mit Wasser gefüllt und mittels eines doppeldurchbohrten Stopfens verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche dicht unterhalb des Stopfens abgeschnitten und mittels eines Schlauches mit der Zehnkugelröhre verbunden ist. Durch die andere Bohrung geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Glasröhre. Diese Röhre ist oben umgebogen und mit einem als Heberrohr dienenden Schlauch, der am untersten Ende mit einem Schraubenquetschhahne versehen ist, verbunden.

Ehe man mit dem Versuche beginnt, saugt man längere Zeit das zu untersuchende Gas durch den mit der Birne der Zehnkugelröhre verbundenen Schlauch, um die Luft aus diesem zu verdrängen, und verbindet erst dann mit der Birne der mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickten Zehnkugelröhre. Nun läßt man das Wasser ganz langsam aus dem Aspirator in ein in Liter eingeteiltes Gefäß fließen. Nachdem 2—5 l Wasser ausgeflossen sind, schließt man den Aspirator durch Zuschrauben des am Heberschlauch befindlichen Hahnes, gießt den Inhalt der Zehnkugelröhre in ein Becherglas, erhitzt langsam zum Sieden und erhält 5—10 Minuten bei dieser Temperatur. Dann verdampft man die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volum, fügt etwas Salzsäure hinzu, filtriert, wenn nötig, und fällt die gebildete Schwefelsäure bei Siedehitze mit einer kochenden Lösung von Baryumchlorid. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man, verbrennt naß im Platintiegel und wägt das Baryumsulfat.

Zu Anfang und zu Ende des Versuches beobachtet man die Temperatur des Zimmers und den Barometerstand und nimmt das Mittel dieser Zahlen.

<sup>1)</sup> Meistens kuppelt man zwei Zehnkugelröhren zusammen, um sicher zu sein, daß kein Schwefelwasserstoff entweicht.

Die Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Gases geschieht wie folgt:

Das aus dem Aspirator ausgeflossene Wasser gibt das Volum des durchgesogenen Gases, weniger den absorbierten Schwefelwasserstoff, an. Es seien  $V$   $l$  Wasser ausgeflossen und  $p$   $g$  Baryumsulfat gefunden worden.

Da ein Grammolekül Baryumsulfat einem Grammolekül Schwefelwasserstoff entspricht und letzteres bei  $0^{\circ}$  und  $760$   $mm$  Barometerstand  $22.159$   $l$  einnimmt,<sup>1)</sup> so haben wir:

$$\text{BaSO}_4 : 22.159 = p : V_1$$
$$V_1 = \frac{22.159 \cdot p}{\text{BaSO}_4}, \text{ gleich}$$

dem Volum des absorbierten Schwefelwasserstoffes.

Das Volum des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers betrug  $V$   $l$ , gleich dem Volum des durchgesogenen Gases, weniger dem Schwefelwasserstoffe gemessen ( $V_1$ ).

Das Volum  $V$  war aber bei  $t^{\circ}$  und  $B$   $mm$ , während  $V_1$  bei  $0^{\circ}$  und  $760$   $mm$  Druck gedacht ist.

Man reduziert daher  $V$  auf  $0^{\circ}$  und  $760$   $mm$ :

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

Das durchgesogene Gasvolum beträgt daher

$$V_0 + V_1$$

und wir haben:

$$(V_0 + V_1) : V_1 = 100 : x$$
$$x = \frac{V_1 \cdot 100}{(V_0 + V_1)}, \text{ gleich}$$

Volumprozent des Gases an Schwefelwasserstoff.

#### b) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Schwefelwasserstoffwassers.

Man mißt mittels einer Pipette ein bestimmtes Volum des Schwefelwasserstoffwassers ab und läßt es unter beständigem Umrühren in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd fließen, indem man die Pipettenspitze in die Wasserstoffperoxydlösung tauchen läßt. Hierauf erhitzt man zum Sieden, säuert mit Salzsäure an und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat.

<sup>1)</sup> Nach Leduc, C. R. 125, S. 571 (1897), beträgt die Dichte des  $\text{H}_2\text{S}$  (bezogen auf Luft = 1) 1.1895, woraus sich das Molekularvolum  $22.159$   $l$  berechnet.

## 2. Die Bestimmung des Schwefels in wasserlöslichen Sulfiden.

α) Man versetzt die Lösung mit überschüssigem ammoniakalischen Wasserstoffperoxyd, erwärmt langsam zum Sieden und erhält im Sieden bis zur völligen Zerstörung des Wasserstoffperoxyds, säuert mit Salzsäure an und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid als Baryumsulfat.

β) Man versetzt die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung, erwärmt, säuert mit Salzsäure an und bestimmt die Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Enthält die Lösung Thiosulfat, Sulfit und Sulfate, wie dies immer nach einigem Stehen an der Luft der Fall ist, so fällt man den Sulfidschwefel mittels Kadmiumazetat aus, filtriert und bestimmt im Niederschlage den Schwefel nach 3, oder man oxydiert das Kadmiumsulfid mit Bromwasser oder rauchender Salpetersäure und scheidet die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat ab.

Die Bestimmung des Thiosulfat-, Sulfid- und Sulfitschwefels werden wir im II. Teile unter Jodometrie erörtern.

## 3. Die Bestimmung des Schwefels in durch verdünnte Säuren zersetzbaren Sulfiden.

Prinzip: Man entwickelt durch Behandeln mit verdünnten Säuren den Schwefelwasserstoff, fängt diesen in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung auf und verfährt im weiteren nach 1, oder man fängt den Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf und verfährt nach 2, oder endlich man fängt ihn in einer gewogenen Kupfervitriolbimssteinröhre auf, wobei die Gewichtszunahme die Menge des Schwefelwasserstoffes angibt.

### Austreiben und Absorbieren des Schwefelwasserstoffes.

Von schwefelreichen Sulfiden müssen 0.25–0.5 g, von schwefelarmen entsprechend mehr angewendet werden. Man bringt die Substanz in den Erlenmeyerkolben (Fig. 46 a) unterbricht die Verbindung des Gasentbindungsrohres mit der Vorlage und verdrängt die Luft aus *K* durch Einleiten von Wasserstoff, den man durch die Gasentbindungsrohre ein- und nach dem Öffnen von Hahn *T* durch die Trichterröhre hinausleitet. Nachdem der Wasserstoff ca. 5 Minuten im raschen Strome durch den Apparat gestrichen ist, beschickt man die Vorlagen *V* und *P* mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung<sup>1)</sup> (ca. 3–4%ig), *V* mit 100 ccm und *P* mit 10–20 ccm.

<sup>1)</sup> Ist man nicht im Besitze von Wasserstoffperoxyd, so beschickt man die Vorlagen mit 100 ccm verdünnter Natronlauge (250 g auf 1 l). Nach der Zersetzung spült man den Inhalt in ein Becherglas, fügt 30–50 ccm Brom-

Hierauf verbindet man die Vorlage mit der Gasentbindungsröhre, wie in der Figur angegeben, und leitet von der Trichterröhre *T* aus noch 5 Minuten lang Wasserstoff durch den ganzen Apparat, um die Luft möglichst vollständig aus der Vorlage *V* zu verdrängen. Nun läßt man aus der Trichterröhre *T* ca. 20 *ccm* ausgekochtes

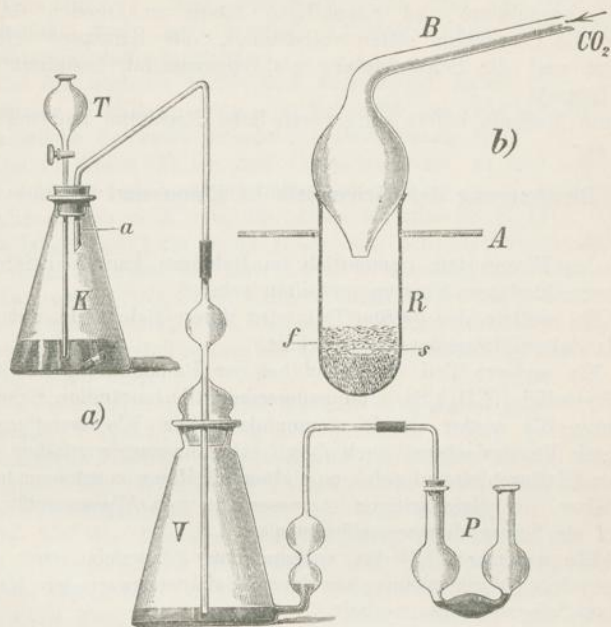


Fig. 46.

Wasser in den Zersetzungskolben *K* fließen, so daß die Substanz vollständig bedeckt wird, hierauf allmählich verdünnte Salzsäure (1 vol. konzentrierter Säure + 1 vol. ausgekochtes Wasser) und unterstützt die Zersetzung durch mäßiges Erhitzen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so erhitzt man zu gelindem Sieden und leitet von *T* aus 20 Minuten lang einen langsamen Wasserstoffstrom<sup>1)</sup> durch,

wasser hinzu, säuert mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) an, kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das Brom vertrieben ist, und fällt dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Anstatt das Natriumsulfid zu Natriumsulfat zu oxydieren, kann man es auf jodometrischem Wege titrieren (vgl. Jodometrie).

<sup>1)</sup> Den Wasserstoff entwickelt man aus Zink und Schwefelsäure in einem Kippischen Apparat, wäscht ihn zuerst mit einer alkalischen Bleilösung, um etwa beigemengten Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, und hierauf mit Wasser.

löscht die Flamme aus und läßt noch  $\frac{1}{4}$  Stunde Wasserstoff durch den Apparat streichen. Nach dieser Zeit ist sicher aller Schwefelwasserstoff in die Vorlage V getrieben worden.<sup>1)</sup>

Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun in ein Becherglas gespült, langsam zum Sieden erhitzt, um die vollständige Oxydation der Thioschwefelsäure und schwefligen Säure zu erzielen (in der Kälte ist die Oxydation selten vollständig), mit Salzsäure schwach angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt (vgl. Schwefelsäure).

Diese Methode liefert ganz vorzügliche Resultate und wird mit Vorteil zur

### Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl

verwendet.

In den Eisensorten, namentlich im Roheisen, kann der Schwefel in vier verschiedenen Formen enthalten sein:<sup>2)</sup>

1. Bei weitem der größte Teil wird durch Behandeln mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff entwickelt.

2. Ein anderer Teil entweicht bei der Behandlung mit Säuren als Methylsulfid  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ , eine außerordentlich beständige Schwefelverbindung, die weder durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd noch durch Bromsalzsäure, noch durch Königswasser verändert wird, aber beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre von schwerschmelzbarem Glase, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff, allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abspaltet.

3. Ein weiterer Teil des vorhandenen Schwefels wird durch Salzsäure nicht ausgetrieben, aber durch Salpetersäure oder Königswasser zu Schwefelsäure oxydiert.

4. Ein sehr geringer Teil des Schwefels kann als unlöslicher Sulfidschwefel vorhanden sein, der weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser oxydiert wird und nur durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Lösung zu bringen ist.

Ausführung: Da die hier in Betracht kommenden Schwefelmengen gering sind, so muß zur Bestimmung derselben eine größere Menge Substanz angewendet werden. Für Roheisen genügen 2—5 g, für Stahle 5 g, für Fluß- und Schweißisen 10 g.

<sup>1)</sup> Bei der Absorption des Schwefelwasserstoffes durch das ammoniakalische Wasserstoffperoxyd färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem stets Ammoniumdisulfid entsteht. Die Gelbfärbung ist in der Einleitungsröhre der Vorlage V besonders deutlich zu sehen und verschwindet wieder bei fortschreitender Oxydation



Das Ausbleiben derselben in der Einleitungsröhre ist ein Zeichen, daß der größte Teil des Schwefelwasserstoffes übergetrieben ist.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897), S. 114.

Für die Betriebskontrolle verfährt man genau wie oben geschildert, nur wird die Zersetzung mit einer stärkeren Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.12) bewirkt, die man auf einmal zur Substanz fließen läßt und das Kochen noch mindestens 20 Minuten nach dem Aufhören der Gasentwicklung fortsetzt.

Bemerkung: Nach dieser Methode wird der Schwefel aus Thomasstahl und den meisten Thomasroheisen vollständig als Schwefelwasserstoff ausgetrieben.<sup>1)</sup>

Bei den anderen Stahl- und Eisensorten liefert diese Methode zu niedrige Resultate, denn der Schwefel des Methylsulfids sowie der unlösliche Schwefel entgeht der Bestimmung.<sup>2)</sup>

Um in diesen Fällen den Gesamtschwefel zu bestimmen, verfährt man wie oben angegeben, nur schaltet man zwischen den Entwicklungskolben *K* und die Absorptionsflasche *V* (Fig. 46) eine 30 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwerschmelzbarem Glase ein, welche, nachdem die Luft durch Wasserstoff aus dem Apparat vertrieben ist, mittels eines kleinen Ofens von 4 bis 6 Brennern auf dunkle Rotglut erhitzt wird, wodurch der Schwefel des Methylsulfids als Schwefelwasserstoff in die Vorlage *V* gelangt und dort zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Bei der Anwendung dieser Methode muß darauf geachtet werden, daß keine Wassertropfen in die glühende Röhre gelangen, was durch mäßiges Kochen der Flüssigkeit im Kolben *K* und langsames Durchleiten von Wasserstoff, besser noch durch Aufsetzen eines kleinen Rückflußkühlers erreicht wird (vgl. S. 286).

Der bei der Zersetzung des Eisens, namentlich der schwerlöslichen siliziumreichen Eisensorten mit Salzsäure zurückbleibende unlösliche Rückstand enthält oft beträchtliche Mengen Schwefel. Man filtriert diesen ab, wäscht, trocknet, schmelzt mit Soda und Salpeter (vgl. S. 266), laugt die Schmelze mit Wasser aus, verdampft mit Salzsäure, behufs Abscheidung der Kieselsäure, und bestimmt im Filtrat der Kieselsäure die Schwefelsäure wie gewöhnlich als Baryumsulfat.

### Kolorimetrische Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen nach J. Wiborgh.<sup>3)</sup>

Prinzip: Man läßt den aus einer gewogenen Menge Eisen entwickelten Schwefelwasserstoff auf eine mit Kadmiumazetat versetzte Fläche einwirken, wodurch die letztere infolge der Bildung von Kadmiumsulfid gelb gefärbt wird, und zwar um so intensiver, je mehr Schwefelwasserstoff vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Frank, Eisen und Stahl 19 (1899), S. 326.

<sup>2)</sup> Rollet, Campredon, Stahl und Eisen 17 (1897), S. 486.

<sup>3)</sup> Stahl und Eisen 6 (1886), S. 230.

Ist bei Anwendung von  $a$  g Substanz eine bestimmte Nuance erzeugt worden, so würde bei Anwendung von  $2 a$  g Substanz mit halb so viel Schwefel dieselbe Nuance hervorgerufen werden, oder es gilt allgemein die Beziehung:  $a \cdot s = a' \cdot s'$ , wobei  $a$  und  $a'$  die Einwaage und  $s$  und  $s'$  den Prozentgehalt an Schwefel bedeuten. Man muß sich vor allen Dingen eine Skala von verschiedenen Nuancen herstellen. Wiborgh besitzt dazu den Apparat Fig. 47. Derselbe

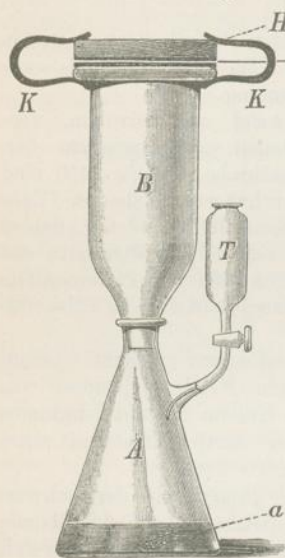


Fig. 47.

besteht aus einem ca. 250—300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben *A* mit seitlichem Trichterrohre *T* und eingeschlif-  
fene Zylinderrohr *B*. Letzteres ist ca. 20—21 *cm* lang und hat im oberen Teile 5·5—6·0 *cm*, unten 8 *mm* lichte Weite. Der obere Rand dieses Rohres ist umgebogen und eben geschliffen. Auf dem umgebogenen Rande liegen zwei dünne Gummiringe, vom gleichen inneren Durchmesser wie der umgebogene Rand. Zwischen diesen Ringen liegt ein kreisförmiger, mit Kadmiumazetat getränkter Tuchlappen (*C*) und auf dem obersten Gummiringe ein Holzring (*H*), der mittels drei Klammern *K* (in der Abbildung sind nur zwei sichtbar) fest gegen die umgebogenen Ränder des Zylinders gepreßt wird.

Man füllt den Kolben *A* nicht ganz bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser, erhitzt einige Minuten zum Sieden, um die Luft

zu vertreiben, entfernt hierauf die Flamme und wirft die im Glasröhrchen abgewogene Substanz ( $a$  g) von bekanntem Schwefelgehalte ( $s$ ) rasch hinein, setzt das mit dem Kadmiumazetatlappen versehene Zylinderrohr *B* auf und setzt das Kochen ganz gelinde fort, so daß das Tuch von den Wasserdämpfen gleichmäßig durchfeuchtet wird und man durch dasselbe Wasserdämpfe entweichen sieht. Zu starkes Kochen ist zu vermeiden, das Tuch darf sich nicht aufblähen, weil es sich sonst verzieht und man eine ungleichmäßig gefärbte Fläche erhält. Nachdem das Sieden 3—4 Minuten gedauert hat, läßt man aus dem kleinen Trichter *T* für je 0·1 g Eisen nach und nach 3 *ccm* Schwefelsäure (1 : 5) vorsichtig zu der siedenden Flüssigkeit tropfen. Die Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt sofort und ist an der Gelbfärbung des Kadmiumazetatlappens erkennbar. Nach Zusatz der Gesamtsäuremenge setzt man das Erhitzen bis zum Aufhören jeglicher Gasentwicklung fort und von da



an noch ca. 10 Minuten länger, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben.

Nun entfernt man den Tuchlappen, legt ihn auf weißes Fließpapier, so daß die zuvor untere Seite jetzt oben liegt, und bereitet sich so eine Skala von sechs verschiedenen Nuancen, passend zu folgender Tabelle:

Farbnummer 1		Farbnummer 2	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·0025	0·8	0·005
0·4	0·005	0·4	0·010
0·2	0·010	0·2	0·020
0·1	0·020	0·1	0·040
0·08	0·025	0·08	0·050
0·04	0·050	0·04	0·100
0·02	0·100	0·02	0·200

Farbnummer 3		Farbnummer 4	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·01	0·8	0·015
0·4	0·02	0·4	0·030
0·2	0·04	0·2	0·060
0·1	0·08	0·1	0·120
0·08	0·10	0·08	0·150
0·04	0·20	0·04	0·300
0·02	0·40	0·02	0·600

Farbnummer 5		Farbnummer 6	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·025	0·8	0·035
0·4	0·050	0·4	0·070
0·2	0·100	0·2	0·140
0·1	0·200	0·1	0·280
0·08	0·250	0·08	0·350
0·04	0·500	0·04	0·700
0·02	1·000	0·02	1·400

Um die nötigen Einwägen zur Herstellung dieser Skala zu ermitteln, diene folgende Überlegung. Es stehe eine Eisensorte von genau 0·17% Schwefel zur Verfügung. Wieviel müßte man abwägen, um Farbnummer 1 zu erhalten?

Da Farbnummer 1 hergestellt wird durch die Einwäge von 0·8 g Eisen mit 0·0025% Schwefel, so haben wir, wie oben auseinandergesetzt, die Beziehung:

$$x = \frac{0·8 \cdot 0·0025}{0·17} = x \cdot 0·17 = 0·0118 \text{ g}$$

Wir müßten 0·0118 *g* von unserer Eisenprobe mit 0·17% Schwefel abwägen, um Farbennummer 1 zu erhalten.

In ähnlicher Weise berechnet sich die zur Erzeugung von Farbennummer 2 nötige Einwage zu 0·0235 *g* etc. Um die eigentliche Bestimmung auszuführen, wägt man je nach dem mutmaßlichen Schwefelgehalte 0·1—0·8 *g* Substanz ab und verfährt wie oben angegeben. Haben wir bei einer Einwage von 0·2 *g* eine der Farbennummer 5 gleiche Nuance erhalten, so ist die untersuchte Probe 0·1%ig.

Bemerkung: Die Wiborgh'sche Methode gibt nur dann wirklich genaue Resultate, wenn aller Schwefel des Eisens in Form von Schwefelwasserstoff entwickelt wird; in allen anderen Fällen fallen die Resultate zu niedrig aus, genügen aber für die Betriebskontrolle.

#### 4. Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden.

Zur Ausführung derselben oxydiert man entweder den Schwefel zu Schwefelsäure und bestimmt als Baryumsulfat, oder man behandelt das Sulfid in geeigneten Apparaten mit naszierendem Wasserstoffe, wodurch der Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und nach den oben besprochenen Methoden bestimmt wird. Die Oxydation der Sulfide kann geschehen:

- a) auf trockenem Wege,
- b) auf nassem Wege.

##### a) Oxydation auf trockenem Wege.

##### α) Methode von Fresenius (Schmelzen mit Soda und Salpeter).<sup>1)</sup>

Das äußerst fein pulverisierte Sulfid (ca. 0·5 *g*) mischt man in einem geräumigen Nickeltiegel innig mit der zwölffachen Menge einer Mischung von 2 *g* Natriumkarbonat und 0·5 *g* Salpeter, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Sodasalpetermischung, erhitzt anfangs ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zum Schmelzen und erhält ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, kocht den Rückstand mit reiner Sodalösung und wäscht schließlich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Nun übersättigt man das Filtrat im bedeckten Becherglase mit Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, und verdampft zur Trockene. Um nun die Salpetersäure vollständig zu entfernen, versetzt man die trockene Masse mit 10 *ccm*

<sup>1)</sup> Statt Salpeter kann man oft mit Vorteil Natriumperoxyd anwenden. [Vgl. C. Glaser, Chem. Ztg. 18, S. 1448. — Z. f. analyt. Ch. 64, S. 594 (1895).] Da aber Platin durch ein Gemisch von Soda und Natriumperoxyd stark angegriffen wird, so empfiehlt es sich, das Schmelzen in einem Nickeltiegel vorzunehmen.

konzentrierter Salzsäure und verdampft abermals zur Trockene. Nun befeuchtet man den Salzrückstand mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert, wenn nötig. Das Filtrat verdünnt man auf 350 *ccm*, erhitzt zum Sieden und fällt die Flüssigkeit mit 20 *ccm*  $\frac{1}{4}$  n. Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und ebenfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Baryumchloridlösung unter beständigem Umrühren möglichst rasch in einem Gusse zusetzt (vgl. Schwefelsäure).

Bemerkung: Von allen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels in unlöslichen Sulfiden ist diese die zuverlässigste und dient zur Kontrolle von Schwefelbestimmungen nach anderen Methoden.

Wichtig ist, die Aufschließung so zu leiten, daß keine Verbrennungsprodukte des Schwefels von der Leuchtgasflamme in den Tiegel gelangen. Dies wird erreicht, indem man nach Löwe<sup>1)</sup> den Tiegel in das Loch einer schräg gestellten Asbestscheibe stellt und erhitzt. Die Verbrennungsgase gleiten alsdann an der schrägen Asbestwand ab und gelangen nicht in den Tiegel. Noch besser ist es, das Erhitzen im elektrischen Ofen vorzunehmen.

### β) Methode von Böckmann.

Um die zeitraubende Zerstörung der Nitate zu vermeiden, welche die Freseniusche Methode erfordert, bringt Böckmann 0.5 *g* des feinst gepulverten Sulfids mit 25 *g*, einer Mischung, bestehend aus 6 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Kaliumchlorat, allmählich zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr auftritt. Nach dem Erkalten zieht er mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an, verdampft zur Trockene, befeuchtet die Salzmasse mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, löst das Salz in 100 *ccm* Wasser, filtriert wenn nötig, verdünnt das Filtrat auf 350 *ccm* und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid wie sub *a* angegeben.

Diese Methode gilt als weniger genau wie die von Fresenius. Nach meiner Erfahrung ist sie dieser jedoch völlig gleichwertig.

### γ) Oxydation durch Chlor nach Rose.

Diese sehr wichtige Methode wird weniger benützt, um den Schwefel in unlöslichen Sulfiden zu bestimmen, als vielmehr, um die unlöslichen Sulfide aufzuschließen, behufs Bestimmung und Trennung der Metalle. Als Beispiel einer derartigen Aufschließung diene die

#### Fahlerzanalyse.

Die Fahlerze sind Sulfosalze von der allgemeinen Formel:  $4MS \cdot R_2S_3$ , in welcher  $M = Cu_2, Ag_2, Hg_2, Fe, Zn$  und  $R = As, Sb, Bi$  sein kann.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch., XX (1881), S. 224.

0·5—1 *g* feinst gepulverte Substanz bringt man mittels einer langen Wägeröhre in die Kugel der 30 *cm* langen und 1½ *cm* weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase *R*, Fig. 48.

Die Vorlagen *V* und *Z* beschickt man mit ca. 100 *ccm* Salzsäure (1 : 4), der man 3·5 *g* Weinsäure zusetzt und leitet in der Kälte einen langsamen, aber regelmäßigen Chlorstrom<sup>1)</sup> durch den Apparat.

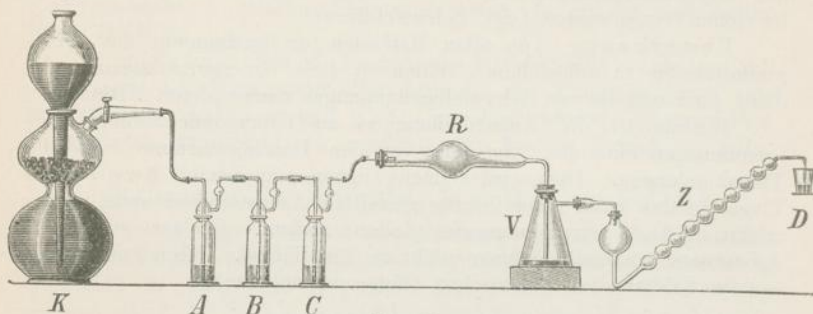


Fig. 48.

Sobald das Chlor die Substanz in *R* erreicht, beginnt sofort die Zersetzung. Die Kugel erhitzt sich und die flüchtigen Chloride gelangen in den vorderen Teil der Röhre. Läßt die Einwirkung in der Kälte nach, so unterstützt man die weitere Zersetzung durch Erhitzen über sehr kleiner Flamme, welche man beständig langsam hin- und herbewegt. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis nur noch braune Dämpfe von Ferrichlorid entweichen, doch ist es nicht nötig, alles Eisenchlorid zu verflüchtigen; es soll nur möglichst wenig davon in die Vorlage gelangen. Die leicht flüchtigen Chloride aber treibt man durch sorgfältiges Erhitzen mit der Flamme möglichst in die Vorlage *V* hinein. Man läßt im Chlorstrome erkalten, sprengt dann die Röhre *R* nahe an dem ausgezogenen Teile ab (durch Feilenschnitt und Berühren desselben mit einem heißen Glasstabe), schiebt über beide offenen Enden der Röhre ein reines, feuchtes Reagensglas, damit das Sublimat Wasser anzieht und sich später leicht herauspülen läßt, und läßt so über Nacht stehen. Hierauf gießt man den Inhalt der Vorlagen *V* und *Z* in ein Becherglas und spült das ausgezogene Röhrenstück von *R* mit weinsäurehaltiger Salzsäure aus.

<sup>1)</sup> Das Chlor entwickelt man in dem Kipp'schen Apparat aus Chlorkalk und Salzsäure. Um es zu reinigen, wird es durch die Waschflaschen *A*, *B* und *C* geleitet, wovon die erste mit Wasser, die zwei letzten mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt sind. Es ist ferner zu empfehlen, zwischen der Waschflasche *C* und dem Zersetzungsrohre *R* noch ein mit Kalzitstücken gefülltes Chlorkalziumrohr einzuschalten, um Spuren von Säure zurückzuhalten.

#### Der Rückstand A

enthält Silber-, Blei- und Kupferchlorid, fast alles Zink, Blei, viel Eisen und die Gangart.

#### Die Lösung B

enthält allen Schwefel als Schwefelsäure, das Wismut als Chlorid, Arsen und Antimon als Pentoxydverbindungen, das Quecksilber als Chlorid, ferner einen Teil des Eisens und Zinks und oft geringe Mengen Blei.

#### Behandlung des Rückstands A

Man erwärmt denselben längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, läßt absitzen und filtriert den aus Chlorsilber und Gangart bestehenden Rückstand, wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, um sicher alles Bleichlorid zu entfernen, behandelt dann mit verdünntem Ammoniak auf dem Filter und fällt aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure das Silber als Chlorid aus, filtriert und wägt. Die im Filter zurückbleibende Gangart wird naß im Platintiegel verbrannt und gewogen.

In des Filtrat des Chlorsilbers und Gangart leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert den aus Kupfer- und Bleisulfid bestehenden Niederschlag, löst in Salpetersäure und trennt das Blei vom Kupfer als Sulfat nach Seite 148. Das Filtrat vom Blei- und Kupfersulfidniederschlag vereinigt man mit dem bei der Verarbeitung von Lösung B erhaltenen Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag.

#### Behandlung der Lösung B.

Man leitet zunächst eine Zeitlang einen Strom von Kohlensäure durch die Lösung, um den großen Überschuß an Chlor zu vertreiben, und hierauf mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff bei Wasserbadtemperatur. Den Niederschlag, bestehend aus Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, eventuell Wismutsulfid, filtriert man nach zwölfstündigem Stehen und trennt Arsen und Antimon vom Quecksilber und Wismut mittels Schwefelammon nach Seite 170. Aus der Schwefelammoniumlösung scheidet man das Arsen und Antimon durch Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aus, filtriert und trennt das Arsen vom Antimon nach Seite 174 ff.

Den in Schwefelammonium unlöslichen Rückstand, der meistens nur aus Quecksilbersulfid und Schwefel besteht, wäscht man zuerst mit Alkohol, dann einigemal mit Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Alkohol, trocknet bei  $110^{\circ}$ , am besten im Paulschen Trockenschranke und wägt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wismut behandelt man den Niederschlag beider Sulfide mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2—1.3, kocht, fügt ein gleiches Volum Wasser hinzu, filtriert und bestimmt im Filtrat das Wismut nach Seite 131 und das Quecksilber, wie soeben angegeben.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, welches Eisen und Zink enthält, vereinigt man mit dem Eisen und Zink enthaltenden Filtrat vom Rückstand *A*, fällt mit Ammoniak und Schwefelammonium, filtriert, löst in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und trennt das Eisen vom Zink, am besten nach der Baryumcarbonatmethode (vgl. S. 112).

Die Bestimmung des Schwefels führt man am besten in einer besonderen Probe aus, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nach Seite 266.

Die Bestimmung des Schwefels in einem aliquoten Teil von Lösung *B* ist wegen des Gehaltes an fremden Metallen, die leicht mit dem Baryumsulfat ausfallen, nicht zu empfehlen.

#### δ) Oxydation durch Brom.

Anstatt die Oxydation des Schwefels mittels Chlor auf trockenem Wege vorzunehmen, kann man sie in vielen Fällen mittels Brom auf nassem Wege ausführen.

Beispiel:

#### Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl nach Noyes und Helmer.<sup>1)</sup>

Man bringt in einen Erlenmeyerkolben 200 *ccm* Wasser und 8 *ccm* schwefelfreies Brom und fügt 5 *g* Eisen oder Stahl, in Form von feinen Bohrspänen, nach und nach unter Abkühlung hinzu. Sobald alles Eisen gelöst ist, was sehr rasch geschieht, erhitzt man zum Sieden, um den geringen Überschuss an Brom zu vertreiben und filtriert einen etwa bleibenden Rückstand ab. Da letzterer oft noch geringe Mengen Schwefel enthalten kann, so bringt man ihn nach dem Trocknen in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, mischt mit 2 *g* Soda, stellt den Tiegel in die Öffnung einer schräg gestellten Asbestscheibe (vgl. S. 266) und erhitzt zum Schmelzen, läßt dann etwas erkalten, fügt einige Kristalle von Kaliumnitrat hinzu und erhitzt wieder. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht und fällt die Schwefelsäure durch tropfenweises Zusetzen von 5 *ccm* Baryumchloridlösung, filtriert und wägt das Baryumsulfat (*p*).

Das erste, den größten Teil des Eisens und Schwefels enthaltende Filtrat, gießt man unter beständigem Umrühren zu 130 *ccm* 10%iger Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem 500 *ccm* Kolben befindet, schüttelt kräftig durch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt durch Ausgießen in ein trockenes Becherglas und Zurück-

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Ch. Soc. 23 (1901), S. 675.

gießen in den Kolben, filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem stark ammoniakalischen Filtrat, pipettiert man 300 *ccm* in ein Becherglas ab, verdampft auf 100 *ccm* ab,<sup>1)</sup> fügt 5—6 Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu, fällt mit 5 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n. Baryumchloridlösung, filtriert und wägt ( $p_1$ ).

Der Schwefelgehalt des Eisens berechnet sich zu:

$$\frac{S. \left( \frac{5}{3} P_1 + p \right) \cdot 100}{BaSO_4 \cdot a} = 13.733 \cdot \frac{\frac{5}{3} P_1 + p}{a} = \% \text{ Schwefel.}$$

In dieser Gleichung ist *a* gleich dem Gewichte der angewandten Substanz.

**Bemerkung:** Diese Methode ist genau und rasch ausführbar. Man gewinnt dabei allen Schwefel, mit Ausnahme des organischen, der stets nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Der große Vorteil besteht darin, daß man das Auswaschen des voluminösen Niederschlages von  $Fe(OH)_3$  umgeht. Indem man das Volum des Niederschlages vernachlässigt, begeht man einen Fehler, der aber, in Anbetracht der geringen Schwefelmenge, außer acht gelassen werden kann. Das Eisen muß in kleinen Portionen in das Bromwasser eingetragen werden, um die durch die heftige Reaktion bedingte starke Erwärmung zu vermeiden, da sich sonst leicht basisches Salz ausscheidet, das nur sehr schwer wieder gelöst wird.

#### b) Oxydation des Schwefels auf nassem Wege.

Man wendet hiezu Königswasser, rauchende Salpetersäure, Salzsäure und Kaliumchlorat und in einigen vereinzelt Fällen alkalisches Wasserstoffperoxyd an.

Die allgemeinste Verwendung findet wohl das Königswasser, und zwar in dem zuerst von J. Lefort<sup>2)</sup> angegebenen Mischungsverhältnis von 3 Volum Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.4, und 1 Volum rauchender Salzsäure.

Als Beispiel sei die

#### Bestimmung des Schwefels im Pyrit nach G. Lunge

angeführt:

0.5 *g* des feinstgepulverten und gebeutelten Pyrites übergießt man in einem 300 *ccm* fassenden und mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas mit 10 *ccm* Salpetersalzsäure (3 Vol. konzen-

<sup>1)</sup> Beim Verdampfen der Flüssigkeit sorge man dafür, daß die Gase der Flamme nicht in das Glas gelangen.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. et de chimie [IV], Bd. 9, S. 99, und Zeitschr. für anal. Ch. IX, S. 81 (1870).

trierte Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.42 und 1 Vol. rauchende Salzsäure).

Meistens beginnt sofort unter starker Entwicklung von braunen Stickstoffdioxyddämpfen die Zersetzung. Sollte sie aber auf sich warten lassen, so erwärmt man gelinde und entfernt dann die Flamme. In der Regel löst sich das Sulfid rasch, ohne Abscheidung von Schwefel. Scheidet sich dennoch Schwefel ab (was nur bei Anwendung von zu grobem Pulver zutrifft), so bringt man diesen durch sorgfältigen Zusatz einer Messerspitze voll Kaliumchlorat in Lösung. Hat sich alles bis auf die meist weißgefärbte Gangart gelöst, so erhitzt man zum Sieden, spült die Lösung samt Rückstand in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade zur Trockene, setzt 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockene (um die Salpetersäure vollständig zu zerstören). Jetzt befeuchtet man die Masse mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert die Gangart, bestehend aus Quarz, Silikaten und manchmal geringen Mengen Baryumsulfat und Bleisulfat, ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser. Ist die Menge der Gangart klein, so ist das Abfiltrieren unnötig und man schreitet sofort zur Fällung mit Ammoniak.

Das Filtrat mit den Waschwässern darf nicht sofort mit Baryumchlorid gefällt werden (vgl. Schwefelsäure, S. 353); man befreit es zunächst durch Füllen mit Ammoniak von Eisen und nimmt erst dann die Fällung der Schwefelsäure in dem eisenfreien Filtrat vor.

Zur Abscheidung des Eisens versetzt man nach Pattinson<sup>1)</sup> die noch warme Lösung, die ca. 150 *ccm* beträgt, mit Ammoniak, bis der Geruch desselben eben bleibend auftritt, dann fügt man, um die Bildung von basischem Salz zu verhindern, noch 45 *ccm*  $\frac{2}{1}$  n. Ammoniak hinzu und erhitzt 15 Minuten auf ca. 70°. Man läßt den Niederschlag von Eisenhydroxyd sich absetzen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter von 10 *cm* Durchmesser, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht durch Aufspritzen von heißem Wasser, so daß der Niederschlag gehörig aufgewirbelt wird. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis 1 *ccm* des Washwassers bei Zusatz von Baryumchlorid auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird, was fast nie eintritt, wenn das Volum des Filtrats 350—400 *ccm* beträgt.<sup>2)</sup> Nun

<sup>1)</sup> H. S. Pattinson, Journ. Soc. Ch. Ind. 24, S. 7 (1905).

<sup>2)</sup> Um sicher zu sein, daß das Eisenhydroxyd kein basisches Sulfat enthält, löst man es in verdünnter Salzsäure und scheidet es nochmals, wie oben angegeben, mit Ammoniak im Überschuß ab und prüft das Filtrat mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure, wie oben angegeben. Oder man trocknet den Niederschlag, schließt mit der vierfachen Sodamenge auf, zieht die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure.



versetzt man das noch warme Filtrat mit Methylorange und hierauf sorgfältig mit Salzsäure, bis die Flüssigkeit gerade neutral geworden ist, fügt dann noch 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure im Überschuß hinzu und erhitzt zum Sieden. Man fällt nun die siedend heiße Flüssigkeit mit 20 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n. Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und ebenfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Baryumchloridlösung unter beständigem Umrühren möglichst rasch in einem Guss<sup>1)</sup> zusetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen, am besten im Wasserbade, gießt man die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Rückstand dreimal durch Dekantation mit je 100 *ccm* heißem Wasser, bringt den Niederschlag auf das Filter, wäscht so lange mit heißem Wasser, bis 5 *ccm* des Filtrats mit Schwefelsäure keine Trübung mehr geben, verbrennt naß im Platintiegel und wägt.

Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel zu filtrieren. Nach dem Auswaschen saugt man den Niederschlag möglichst trocken, stellt den Tiegel in einen größeren gewöhnlichen Platin- oder Porzellantiegel, trocknet, glüht schwach und wägt.

Bemerkung: Die erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich habe diese Methode mit fast allen vorgeschlagenen verglichen und sie eben so genau, in vielen Fällen genauer und, was nicht zu unterschätzen ist, meist rascher ausführbar gefunden. In einigen wenigen Fällen fand ich nach Lunges Methode weniger Schwefel als nach Fresenius' Soda-Salpeter-Schmelzmethode, aber nur bei Gegenwart von Baryum und beträchtlichen Mengen Blei. In diesen Fällen bleibt das Baryum als Sulfat, das Blei zum Teile als Sulfat bei der Gangart und entgeht der Bestimmung nach Lunge; aber gerade diesen Schwefel will man bei einer technischen Analyse nicht bestimmen, denn er ist unverwertbar. Nach der Fresenius'schen Methode wird selbstverständlich aller Schwefel, der verwertbare und unverwertbare, bestimmt, ein Vorteil bei wissenschaftlichen, ein Nachteil bei technischen Analysen.

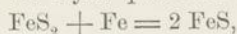
Trotz der enorm oxydierenden Wirkung der Salpetersalzsäure eignet sie sich nicht, um in den gerösteten Pyriten (Kiesabbränden) den noch vorhandenen Schwefel zu bestimmen, weil ein Teil desselben als Schwefelwasserstoff entweicht. Man schlägt daher den trockenen Weg ein (vgl. Lunges Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. S. 143).

<sup>1)</sup> E. Hintz und H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45, (1906) S. 31. — Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 149. Lunge und Stierlin, Bericht der Internationalen Analysenkommission in Rom 1906, S. 381 ff.

c) Austreiben des Schwefels aus unlöslichen Sulfiden als Schwefelwasserstoff.

α) Die Eisenmethode.<sup>1)</sup>

1881 zeigte M. Gröger, daß durch Erhitzen von Pyrit mit Eisen bei Luftabschluß der Pyrit quantitativ in Eisensulfür übergeht,



das durch Behandlung mit Salzsäure allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abgibt. 1891 kam ich unabhängig von Gröger auf dieselbe Idee und arbeitete eine Methode aus, welche nicht nur gestattet, den Schwefel des Pyrits, sondern den aller anderen unlöslichen Sulfide leicht und schnell zu bestimmen.

Ausführung: Zunächst wird das feingepulverte Sulfid bei Luftabschluß mit einem Überschusse von Eisenpulver aufgeschlossen. Dabei geben die hochgeschwefelten Verbindungen einen Teil ihres Schwefels unter Bildung von Eisensulfür an das Eisen ab und werden zu niedrigeren Schwefelstufen reduziert, welche aber beim Behandeln mit Salzsäure, infolge des sich bildenden naszierenden Wasserstoffes, schließlich allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abgeben, der nach Seite 258 in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen und als Baryumsulfat bestimmt wird. Das Aufschließen des Sulfids führt man in kleinen Glastiegeln von 30 mm Länge und 10 mm Durchmesser aus, die man leicht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsrohre herstellt (Fig. 45 b). Man bringt ca. 3 g Eisenpulver (Ferrum pulveratum), welches man zuvor in einem Wasserstoffstrome ausgeglüht hat, in den Tiegel, wägt ca. 0.3—0.5 g des Sulfids ab und fügt es hinzu, mischt gehörig mit einem Platindraht und bedeckt schließlich mit einer dünnen Schicht Eisenpulver. Nun stellt man den Tiegel in die Öffnung der durchbohrten Asbestscheibe A, setzt die aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Gaseinleitungsrohre B auf, leitet einige Minuten einen trockenen Kohlendioxydstrom<sup>2)</sup> hindurch und erhitzt sehr gelinde über der Flamme eines klein geschraubten Bunsenbrenners. Meistens tritt eine deutliche Glüherscheinung ein; es verflüchtigt sich jedoch keine Spur von Schwefel. Sobald die Glüherscheinung nachgelassen hat, steigert man die Hitze bis zur angehenden dunklen Rotglut und erhält 10 Minuten bei dieser Temperatur.

<sup>1)</sup> B. B. XXIV, S. 1937.

<sup>2)</sup> Das Kohlendioxyd wird aus Marmor und Salzsäure in einem Kippchen Apparat entwickelt und, um es zu reinigen, zunächst durch eine mit Wasser beschickte Flasche, hierauf durch Kaliumpermanganatlösung, dann durch eine Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und schließlich durch eine Chlorkalziumröhre geleitet. Kaliumpermanganat und Kupfervitriolbimsstein dienen dazu, um Spuren von Schwefelwasserstoff, die in der Kohlensäure enthalten sein könnten, zurückzuhalten.

Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrome wird das Tiegelchen samt Inhalt in den ca. 400 *ccm* fassenden Zersetzungskolben *K* (Fig. 46 *a*) gebracht und, wie in der Figur ersichtlich, mit den Absorptionsgefäßen *V* und *P* verbunden. Im weiteren verfährt man genau nach Seite 260.

Bemerkung: Da das Eisenpulver des Handels schwefelhaltig ist, so führe man stets einen blinden Versuch mit einer gewogenen Menge desselben aus, wende zum eigentlichen Versuche ebenfalls eine genau gewogene Menge des Eisens an und ziehe den darin enthaltenen Schwefel von dem im eigentlichen Versuche gefundenen ab.

Ich glaubte diese Methode dazu benützen zu können, um in unlöslichen Sulfiden neben dem oft vorhandenen Sulfatschwefel den Sulfidschwefel zu bestimmen, wurde aber hierin getäuscht, da Sulfate (Baryumsulfat) durch das Eisen beim Erhitzen zu Sulfid reduziert werden. Ist die Menge des Sulfats klein, so findet vollständige, ist sie groß, nur teilweise Reduktion statt. Da nun die Menge des Baryumsulfats<sup>1)</sup> in den unlöslichen Sulfiden meist gering ist, so eignet sich diese Methode, um den Gesamtschwefel zu bestimmen.

### 3) Die Zinnmethode.<sup>2)</sup>

Prinzip: Fast alle unlöslichen Sulfide geben durch Behandeln mit metallischem Zinn und konzentrierter Salzsäure allen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab. Harding<sup>3)</sup>, welcher dieses Verhalten zuerst studierte, wendete Zinn und Bromwasserstoffsäure an.

Ausführung: In das Entwicklungsgefäß (Fig. 49), welches eine Länge von 20 *cm* und eine Weite von 2.5 *cm* besitzt, bringt man zuerst eine 0.5 *cm* dicke Schicht von feinem Zinnpulver (*g*), hierauf die Substanz in Stanniol (*s*) verpackt, dann eine ca. 6 *cm* hohe Schicht von reinstem, wie Gewehrschrot granuliertem Zinn (*Z*). Es wird nun bei offenem Hahn ein reiner Wasserstoffstrom 3—5 Minuten durchgeleitet, dann der Hahn geschlossen und der Zersetzungsapparat, wie in der Figur angegeben, mit den Vorlagen *P* und *V*, wovon *V* mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickt ist, verbunden. Die kleine Péligröttröhre *P* enthält 2—3 *ccm* Wasser, um mitgeführtes Zinnchlorür zurückzuhalten. Nun läßt man konzentrierte Salzsäure durch das Trichterrohr zufließen, bis die Zinnschicht höchstens bis zur Hälfte damit bedeckt wird, und erwärmt sofort, am besten durch Einstellen in ein kleines Paraffinbad. In wenigen Minuten löst sich die Zinnkapsel auf und man sieht die Sub-

<sup>1)</sup> Nur das Baryumsulfat ist schwer reduzierbar, die Sulfate der schweren Metalle leicht.

<sup>2)</sup> B. B. XXV, S. 2377.

<sup>3)</sup> B. B. XIV, S. 2085.

stanz in der Säure schwimmen. Nach 10—20 Minuten ist die Substanz gelöst und die Säure wird vollständig klar. Man setzt nun das Erhitzen so lange fort, bis in dem Einleitungsrohr der Vorlage *V* keine Gelbfärbung mehr zu sehen ist. Dann gießt man noch Säure hinzu, bis die Zinnschicht völlig bedeckt ist, setzt das Erhitzen  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fort und leitet gleichzeitig einen Wasserstoffstrom durch, nachdem

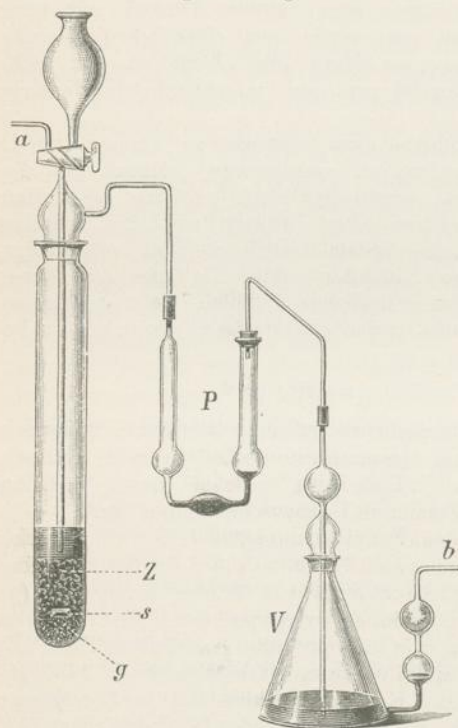


Fig. 49.

man zuvor die Flüssigkeit in der Röhre *P* zum Sieden erhitzt hat. In der Vorlage<sup>1)</sup> befindet sich nun aller Schwefel als Ammoniumsulfat, das nach Seite 260 bestimmt wird.

**Bemerkung:**

Diese Methode gestattet, mit Sicherheit in unlöslichen Sulfiden den Sulfidschwefel neben Sulfatschwefel zu bestimmen, so z. B. den Pyritgehalt in gipshaltigem Dachschiefer. Meistens bestimmt man den Pyritgehalt von Dachschiefern durch Oxydation mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter. In beiden Fällen aber bestimmt man Sulfat + Sulfidschwefel. Richtigere Zahlen erhält man durch Zersetzen des Schiefers

im Chlorstrom nach Rose (s. S. 266), wobei nur Sulfidschwefel bestimmt wird. Endlich möchte ich erwähnen, daß Arsensulfid nach dieser Methode wohl zersetzt wird, die Dauer der Zersetzung aber ungleichlich länger ist als bei Pyrit, Kupferkies, Galenit, Zinnober etc. Der Mispickel wird nach dieser Methode entweder gar nicht oder nur äußerst schwer zersetzt, nach der Eisenmethode dagegen spielend leicht.

<sup>1)</sup> Bei größeren Schwefelmengen genügt eine Vorlage nicht. In solchen Fällen verbindet man die Ableitungsröhre *b* mit einer mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickten Péligrötre, wie in Fig. 46, S. 261. ersichtlich.

### Bestimmung des Schwefels in Nichtelektrolyten.

Um den Schwefel in organischen Substanzen zu bestimmen, oxydiert man ihn zu Schwefelsäure und bestimmt als Baryumsulfat.

Die Oxydation geschieht

- a) auf nassem Wege,
- b) auf trockenem Wege.

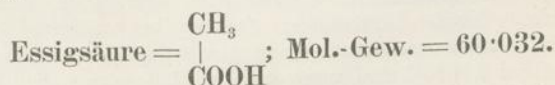
#### a) Die Oxydation auf nassem Wege nach Carius.

Die Operation wird genau nach der auf Seite 238 beschriebenen Vorschrift zur Bestimmung der Halogene ausgeführt, nur bleibt der Zusatz von Silbernitrat weg. Man verdampft den Röhreninhalt nach Zusatz von Salzsäure mehrmals auf ein kleines Volum, um die Salpetersäure völlig zu vertreiben, verdünnt mit Wasser auf ca. 200 *ccm*, fällt siedend mit siedender Baryumchloridlösung und wägt das Baryumsulfat.

#### b) Die Oxydation auf trockenem Wege nach Liebig.

In einem geräumigen Sielbertiegel schmilzt man ein Gemisch von acht Teilen schwefelsäurefreien Kaliumhydroxyds und einen Teil Kaliumnitrat unter Zusatz von wenig Wasser. Nach dem Erkalten fügt man die abgewogene Substanz hinzu und erhitzt wieder ganz allmählich, indem man mit einem Silberdraht öfters umrührt, bis die organische Substanz völlig oxydiert ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden und bestimmt.

Diese Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung des Schwefels in schwerflüchtigen Verbindungen, z. B. in Holzementen etc.



Die freie Essigsäure wird stets auf maÑanalytischem Wege bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung der Essigsäure in Azetaten, so destilliert man diese nach Zusatz von Phosphorsäure, wobei die Essigsäure überdestilliert und titriert wird. Vgl. II. Teil, Azidimetrie. Den Kohlenstoff und Wasserstoff der Azetate bestimmt man durch Elementaranalyse (siehe diese).



Die einzige Art, Cyanate zu untersuchen, besteht in der Bestimmung des Kohlenstoffes und Stickstoffes durch Verbrennungsanalyse (Elementaranalyse, siehe diese).

**Bestimmung der Cyansäure neben Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure in einem Gemisch der Kaliumsalze.**

Diese Aufgabe wird gelöst, indem man in einer Probe der Substanz die Kohlensäure bei Gegenwart von Ammoniak durch Zusatz von Chlorkalzium als Kalziumkarbonat abscheidet, das entstehende Kalziumkarbonat glüht, das zurückbleibende Kalziumoxyd wägt und daraus das Kaliumkarbonat berechnet.

Aus einer zweiten Portion bestimmt man das Cyan des Cyanids als Cyansilber, indem man die wässrige Lösung mit einem Überschusse von Silbernitrat versetzt, dann mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, filtriert, das Gewicht des Cyansilbers nach Seite 248 bestimmt und daraus die Menge des Cyankaliums berechnet.

In einer dritten Portion bestimmt man die Summe des Kaliums durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Wägen des Kaliumsulfats nach Seite 35. Zieht man von der Summe des Kaliums die dem gefundenen Cyankalium und Kaliumkarbonat entsprechenden Menge Kalium ab, so berechnet sich die Menge des Kaliumcyanats aus der Differenz.

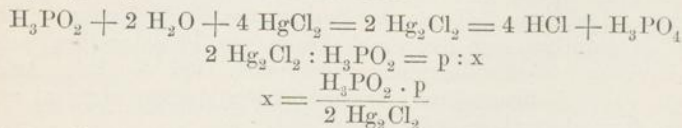
**Unterphosphorige Säure =  $H_3PO_2$ ;**

**Mol.-Gew. = 66·024.**

**Bestimmungsformen: Merkurochlorid ( $Hg_2Cl_2$ ), Magnesiumpyrophosphat ( $Mg_2P_2O_7$ ).**

**a) Bestimmung als Merkurochlorid.**

Man versetzt die schwach salzsaure Lösung des Salzes mit überschüssigem Merkurichlorid, wodurch sich unlösliches Merkurochlorid abscheidet. Nach 24stündigem Stehen, bei mäßiger Wärme im Dunkeln, filtriert man durch einen Goochtiigel, wäscht mit Wasser, trocknet bei  $110^\circ C$  und wägt das  $Hg_2Cl_2$ , woraus die Menge der unterphosphorigen Säure berechnet wird:



wobei p die gewogene Menge des Merkurochlorids bedeutet.

**b) Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.**

Zunächst führt man die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure über, indem man die abgewogene Probe, ca. 0·5–1 g, mit

ca. 100 *ccm* Wasser<sup>1)</sup> und 5 *ccm* konzentrierter Salpetersäure versetzt, im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum verdampft, einige Tropfen roter rauchender Salpetersäure hinzufügt und erwärmt. Dann fällt man, wie unter Phosphorsäure angegeben, mit Magnesiamixtur, filtriert, führt das erhaltene Magnesiumammoniumphosphat durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über und wägt.

### Gruppe III.

Schweflige Säure, selenige Säure, tellurige Säure, phosphorige Säure, Kohlensäure, Oxalsäure, Jodsäure, Borsäure, Molybdänsäure, Weinsäure, Meta- und Pyrophosphorsäure.

**Schweflige Säure** =  $H_2SO_3$ ; Mol.-Gew. 82·076.

Bestimmungsform: **Baryumsulfat** ( $BaSO_4$ ).

Man oxydiert das Sulfit oder die freie schweflige Säure zunächst zu Schwefelsäure und fällt dann mit Baryumchlorid.

Die Oxydation kann ausgeführt werden mit Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd, Kaliumperkarbonat etc.

Oxydation mit Chlor oder Brom.

Die wässrige Lösung der schwefligen Säure oder eines Sulfits läßt man zu Chlor- oder Bromwasser fließen, vertreibt den Überschub des Halogens durch Kochen und fällt mit Baryumchlorid (vgl. Schwefelsäure).

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.<sup>2)</sup>

Man versetzt die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits mit einem Überschusse von ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, erhitzt zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören und fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid.

Mit Kaliumperkarbonat verfährt man ganz ähnlich. Man versetzt die alkalisch gemachte Lösung des Sulfits in der Kälte mit festem Kaliumperkarbonat, erwärmt gelinde, dann allmählich zum Sieden, säuert sorgfältig mit Salzsäure an und fällt mit Baryumchlorid. (vgl. Schwefelsäure).

Sehr genau läßt sich die schweflige Säure auf maÑanalytischem Wege durch Titration mit Jod bestimmen (vgl. II. Teil, Jodometrie).

<sup>1)</sup> Würde man das Hypophosphit sofort mit Salpetersäure behandeln, so bekäme man nicht Ortho-, sondern Metaphosphorsäure; durch den Zusatz des Wassers erhält man die Orthosäure.

<sup>2)</sup> Man prüfe stets das Wasserstoffperoxyd auf Schwefelsäure; ist solche vorhanden, so bestimmt man den Gehalt derselben, verwendet zur Oxydation eine gemessene Probe und zieht deren Schwefelsäuregehalt von dem gefundenen ab.

### Selenige und tellurige Säure.

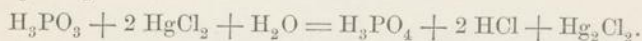
Beide Säuren sind bei Selen und Tellur behandelt worden (s. S. 205 und 207 ff).

**Phosphorige Säure =  $H_3PO_3$ ; Mol.-Gew. = 82.024.**

**Bestimmungsformen: Merkurchlorid ( $Hg_2Cl_2$ ) und Magnesiumpyrophosphat ( $Mg_2P_2O_7$ ).**

Die Bestimmung ist die gleiche wie bei der unterphosphorigen Säure angegeben (vgl. S. 278).

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß 1 Mol.  $Hg_2Cl_2$  1 Mol.  $H_3PO_3$  entspricht:



#### Bestimmung der phosphorigen neben unterphosphoriger Säure.

Es handelt sich hierbei um eine indirekte Analyse. Man bestimmt in einer Probe, nach Oxydation zu Phosphorsäure, die Summe beider Säuren als Magnesiumpyrophosphat; eine zweite Probe läßt man auf Merkurichlorid einwirken und bestimmt die Menge des erzeugten Kalomels.

Es liege eine Lösung beider Säuren vor. Bezeichnen wir die Menge der in *V cem* Lösung enthaltenen unterphosphorigen Säure mit *x*, das dadurch erzeugte Merkurchlorid mit *ox* und das daraus gewonnene Magnesiumpyrophosphat mit *m x*. Ferner bezeichnen wir die Menge der phosphorigen Säure mit *y*, die entsprechende Menge Kalomel mit *vy* und die entsprechende Menge Magnesiumpyrophosphat mit *ny*. Die Gesamtmenge des gefundenen Merkurchlorids sei gleich *q* und die Gesamtmenge des Magnesiumpyrophosphats gleich *p*, so haben wir:

$$1. \quad m x + n y = p$$

$$2. \quad o x + v y = q$$

woraus folgt:

$$x = q \frac{n}{o n - m v} - p \frac{v}{o n - m v} = q \cdot 0.1402 - p \cdot 0.5929$$

$$\text{und } y = p \frac{o}{o n - m v} - q \frac{m}{o n - m v} = p \cdot 1.4731 - q \cdot 0.1742.$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

$$m = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_2} = 1.6867, \quad n = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_3} = 1.3576.$$

$$o = \frac{2 Hg_2Cl_2}{H_3PO_2} = 14.2645, \quad v = \frac{Hg_2Cl_2}{H_3PO_3} = 5.7410.$$



### Kohlensäure = $H_2CO_3$ ; Mol.-Gew. = 62·016.

Die Kohlensäure wird auf gravimetrischem Wege als Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) bestimmt; mit noch größerer Genauigkeit aber auf gasvolumetrischem Wege durch Austreiben des Kohlendioxyds und Messen seines Volums. Ferner durch Maßanalyse (vgl. II. Teil, Acidimetrie).

#### 1. Die gravimetrische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Wir können hiebei auf zweierlei Art verfahren. Erstens wir wägen die Substanz, verdrängen daraus das Kohlendioxyd, wägen den  $CO_2$ -freien Rückstand und ermitteln das Kohlendioxyd aus der Differenz. Zweitens wir wägen die Substanz, verdrängen daraus das Kohlendioxyd, fangen dasselbe in geeigneten Apparaten auf und wägen es direkt.

#### Bestimmung der Kohlensäure nach der Differenzmethode.

##### a) Bestimmung auf trockenem Wege.

Liegt ein Karbonat oder ein Gemenge von Karbonaten <sup>1)</sup> vor welches außer Kohlendioxyd keine anderen flüchtigen Bestandteile enthält, so wägt man ca. 1 g der Substanz in einem Platintiegel ab, erhitzt ganz langsam zum Glühen und, falls Kalzium, Strontium oder Magnesium vorhanden ist, schließlich vor dem Gebläse bis zu konstantem Gewichte. Bei den übrigen Karbonaten genügt die Flamme eines guten Teclubrenners; sogar das schwer zersetzbare Kadmiumkarbonat wird bei dieser Temperatur vollständig zersetzt. Die Gewichts Differenz gibt das Kohlendioxyd an. <sup>2)</sup>

Enthält die Substanz außer Kohlendioxyd noch Wasser als flüchtigen Bestandteil, so bestimmt man durch Glühen die Summe des Wassers + Kohlendioxyd und in einer zweiten Probe das Kohlendioxyd nach b.

##### b) Bestimmung auf nassem Wege.

Prinzip: Das gewogene Karbonat wird in einen mit Säure beschickten Apparat gebracht, jedoch so, daß die Säure anfangs nicht mit der Substanz in Berührung kommt. Man wägt nun den ganzen Apparat und bringt erst dann die Säure mit der Substanz zusammen, worauf das Kohlendioxyd ausgetrieben wird und aus dem Apparat entweicht. (Man hat nur zu sorgen, daß kein Wasser-

<sup>1)</sup> Alkali- und Baryumkarbonat verlieren durch Glühen ihre Kohlensäure nicht, können also auf diesem Wege nicht analysiert werden.

<sup>2)</sup> Das Kohlendioxyd kann nach dieser Methode nicht bestimmt werden, wenn das rückständige Oxyd beim Glühen eine Gewichtsänderung erleidet, z. B. im  $FeCO_3$  und  $MnCO_3$ .

dampf mit fortgeführt wird.) Durch Wägung des Apparats nach der Zersetzung und Abziehen seines Gewichtes von dem vor der Zersetzung erhält man das Gewicht des ausgetriebenen Kohlendioxyds.

Ausführung: Zur Ausführung dieser Bestimmung sind eine Menge Apparate vorgeschlagen worden, die alle recht gut den Zweck erfüllen. Ich werde hier aber nur den Bunsenschen näher beschreiben. Derselbe ist in Fig: 50 auf einem Tuche liegend abgebildet. Er besteht aus einem kleinen ca. 50 *ccm* fassenden langhalsigen Kolben mit kugelförmigem Ansatzrohre,\* in welches ein

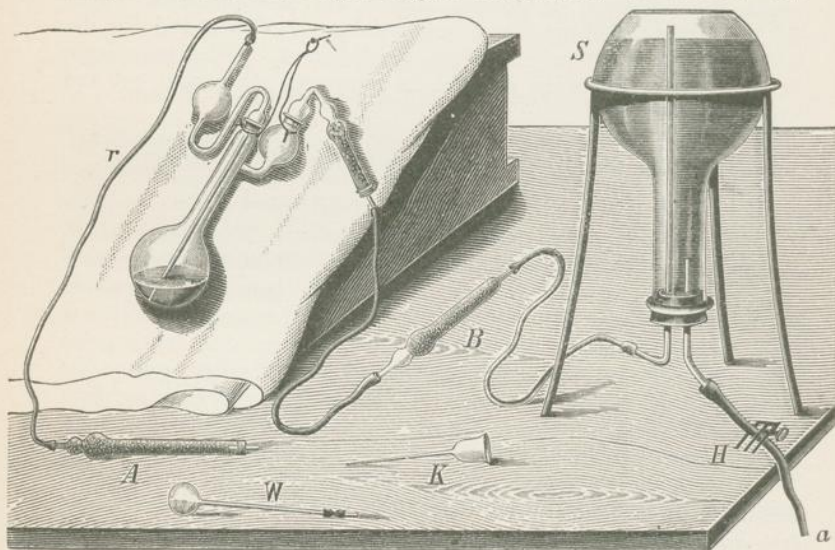


Fig. 50.

Chlorkalziumrohr entweder eingeschliffen oder mit Gummiringen gedichtet ist. Durch den Hals des Kolbens geht ein U-förmig gebogenes Kugelrohr, dessen langes, in den Kolben ragendes Ende kapillar ausgezogen ist. Dieses Rohr ist ebenfalls eingeschliffen oder wird mittels kurzer Gummischlauchstücke dichtschießend gemacht. Ehe man zur Kohlensäurebestimmung schreitet, wird der Apparat tadellos gereinigt und getrocknet, nicht mit Alkohol und Äther, sondern durch sorgfältiges Erwärmen, unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft. Nun füllt man sowohl die eingeschliffene Chlorkalziumröhre wie die Röhren *A* und *B* wie folgt mit Chlorkalzium. Man bringt in die größere Kugel einen lockeren Bausch Watte,

schiebt dann ein zu einem Zylinder zusammengerolltes Stück Glanzpapier etwa 3 cm weit durch den Hals des Rohres ein und läßt durch diesen Zylinder mäßig feinkörniges Chlorkalzium hineingleiten, das vorher mittels Sieben durch ein Drahtnetz von staubförmigem Clorkalzium befreit worden ist. Man füllt das Rohr nur bis zu  $\frac{2}{3}$  mit Chlorkalzium an und entfernt den papierenen Zylinder, trägt aber Sorge, daß keine Chlorkalziumteilchen an der Wandung des Clorkalziumrohres oberhalb des gefüllten Teiles desselben hängen bleiben. Dann schiebt man rasch einen Bausch Watte über das Chlorkalzium und verschließt sofort mit vorher zu bereitlegenden, weich gepreßten Korken, die mit kleinen, beiderseits abgerundeten und trockenen Glasröhren von ca. 4 cm Länge versehen sind. Das äußere Ende des Glasröhrchens verschließt man mittels eines übergeschobenen Stückes Gummischlauch, das mit einem beiderseits abgerundeten Glasstabe verschlossen ist, und drückt den mit dem Glasröhrchen versehenen Kork so in das Chlorkalziumrohr hinein, daß die Ränder des letzteren um ca. 2–3 mm über den Kork hinaus ragen. Nun füllt man diesen Raum mit feinstem Siegelack aus und erhält so einen tadellosen, luftdichten Verschuß.<sup>1)</sup> In der Figur ragt der Kork unrichtigerweise über die Ränder des Glases hervor.

Ist nun der Apparat gereinigt, getrocknet und die drei Chlorkalziumröhren gefüllt, so schreitet man zur Bestimmung.

Die feinpulverisierte und bei 100° getrocknete Substanz wird, nach dem Erkalten im Exsikkator, in das Wägerohr *W* gebracht und ohne den in der Figur angegebenen Verschuß, also offen, gewogen. Dann schiebt man den Stiel des Wägerohres durch den Hals des Zersetzungskolbens bis in den Bauch des letzteren hinein und bewirkt durch geschicktes Drehen und Neigen des Rohres, daß ca. 1–1.5 g Substanz in den Kolben gelangt, ohne daß eine Spur der Substanz an der Wandung des Kolbenhalses hängen bleibt. Durch Zurückwägen des Wägerohres erfährt man die Menge der im Zersetzungskolben befindlichen Substanz. Nun füllt man die Kugel des  $\cap$ -Rohres (in der Figur zwischen dem Schlauche *r* und dem Zersetzungskolben), nachdem man den trockenen Kapillartrichter *K* so eingeschoben hat, daß das Ende desselben in der Kugel, nicht im Rohre, mündet, mit Salzsäure (1 Teil konzentrierter Salzsäure und 4 Teile Wasser)  $\frac{2}{3}$  voll. Die Füllung dieses Kugelrohres geschieht vor der Einführung desselben in den Zersetzungskolben. Beim Entfernen des Kapillartrichters trage

<sup>1)</sup> Da das Chlorkalzium stets Kalk enthält, so würde das in der kleinen am Zersetzungsapparat befestigten Chlorkalziumröhre befindliche kalkhaltige Chlorkalzium Kohlendioxyd zurückhalten und man fände zu wenig. Um dies zu vermeiden, sättigt man das Chlorkalzium, wie auf Seite 286, Fußnote, angegeben, mit Kohlendioxyd.

man Sorge, daß keine Salzsäure in dem Röhrenstücke oberhalb der Kugel verbleibt. Jetzt setzt man das kleine Chlorkalziumrohr ohne Verschuß auf und hierauf die mit Salzsäure beschickte Kugelhöhre und wägt den Apparat,<sup>1)</sup> den man mittels eines Aluminiumdrahtes an der Wage aufhängt. Man verschließt hierauf zuerst das Chlorkalziumrohr und dann die mit Salzsäure beschickte Kugelhöhre, stellt den Apparat in ein Becherglas, in welchem sich etwas Watte befindet, und trägt ihn an den Arbeitstisch.

Hier legt man den Apparat, wie in der Figur ersichtlich, auf ein umgelegtes und mit einem reinen Tuch bedecktes Reagenzglasgestell,<sup>2)</sup> entfernt den Schlauchverschluß zuerst von der Kugelhöhre und verbindet sofort mit dem trockenen Schlauche *r*. Dann erst entfernt man den Schlauchverschluß vom Chlorkalziumrohre und verbindet, wie in der Figur ersichtlich, mit dem Aspirator *S* (einer umgekippten Spritzflasche von ca. 1 bis  $1\frac{1}{2}$  l Inhalt). Durch sorgfältiges Öffnen von Hahn *H* fließt Wasser aus und bewirkt, daß die Salzsäure aus dem Kugelrohre in den Zersetzungskolben zur Substanz gelangt.

Sobald das Kugelrohr leer geworden ist, klemmt man den Schlauch *r* mit den Fingern dicht über dem Kugelrohre zusammen, schneidet ihn mit einer Schere durch und verschließt ihn sofort mit einem abgerundeten Glasstabe. Hierauf entfernt man den Aspiratorschlauch von der Chlorkalziumröhre *B*, läßt diese aber mit dem Zersetzungsapparat in Verbindung. Man hält jetzt den Zersetzungsapparat in der Hand nicht senkrecht, sondern schräg über einem sehr kleinen Flämmchen und erhitzt, bis alles Karbonat gelöst ist und die Flüssigkeit eben siedet. Es darf sich hierbei in der Kugel des Ansatzrohres nur ganz wenig Wasserdampf kondensieren, unter keinen Umständen aber darf diese Kugel heiß werden. Hat das Wasser gekocht, so verbindet man den Apparat wieder, wie in der Figur angegeben, mit dem Chlorkalziumrohre *A* und dem Aspirator *S* und läßt durch die warme Flüssigkeit einen langsamen Luftstrom (3—4 Blasen pro Sekunde) so lange streichen, bis der Apparat kalt ist, worauf er gewogen wird. Die Gewichts Differenz gibt die Menge Kohlendioxyd an.

Bemerkung: Diese Methode liefert sehr exakte Resultate, wenn es sich um die Bestimmung größerer Mengen Kohlendioxyds handelt, ist aber ganz unzuverlässig bei sehr kleinen Kohlendioxydmengen, wie z. B. in Zementen etc. In diesen Fällen verfährt man viel sicherer nach Fresenius-Classen oder Lunge-Marchlewski (vgl. S. 286 und 292).

<sup>1)</sup> Die Einführung der Salzsäure geschieht an der Wage unmittelbar nach dem Abwägen der Substanz, so daß die Abwägung des gefüllten Apparats sofort vorgenommen werden kann, ohne ihn weit zu transportieren. Dies ist wichtig, weil bei ungeschickter Bewegung die Säure zu frühzeitig in das Zersetzungsgefäß gelangen könnte.

<sup>2)</sup> Oder auf irgend eine andere passende Unterlage.

### Direkte Bestimmung des Kohlendioxyds.

Wie bei der Differenzmethode kann man hier die Zersetzung des Karbonats auf trockenem oder auf nassem Wege vornehmen.

#### a) Bestimmung auf trockenem Wege.

Man wägt ca. 1–2 g Substanz in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in die Mitte einer 20 cm langen und ca. 1–1.5 cm breiten, horizontal gehaltenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase und versieht beide Enden des Rohres mit gutschließenden, einfach durchbohrten und mit Chlorkalziumröhren versehenen Kautschukstöpseln. Durch das eine Chlorkalziumrohr leitet man einen langsamen kohlendioxydfreien Luftstrom,<sup>1)</sup> das andere verbindet man mit zwei gewogenen Natronkalkröhren (vgl. S. 286). Nun erhitzt man die Substanz allmählich zum starken Glühen, unter beständigem, aber langsamem Durchleiten von Luft, bis keine Erwärmung der Natronkalkröhren mehr konstatiert werden kann, läßt im Luftstrom erkalten und wägt die Natronkalkröhren wiederum. Die Gewichtszunahme gibt die Menge Kohlendioxyd an.

Bemerkung: Diese Methode läßt sich bei allen Karbonaten, ausgenommen denen der Alkalien und des Baryums,<sup>2)</sup> anwenden. Selbstverständlich dürfen neben den Karbonaten keine säureabgebenden Substanzen vorhanden sein. Wasser wird von der vorgelegten Chlorkalziumröhre zurückgehalten.

#### Beispiel: Analyse von Bleiweiß.

Bleiweiß läßt sich, vorausgesetzt, daß es frei von Bleiazetat ist, wovon man sich durch eine qualitative Prüfung überzeugt, sicher und rasch nach der eben geschilderten Methode analysieren. Das Bleiweiß ist basisches Bleikarbonat, enthält also Bleioxyd, Kohlendioxyd und Wasser und ist häufig mit Sand verunreinigt.

Bei der Analyse verfährt man, wie oben angegeben, mit dem Unterschiede, daß man das vor den Natronkalkröhren eingeschaltete Chlorkalziumrohr ebenfalls wägt. Die Gewichtszunahme des letzteren gibt die Menge des Wassers an, die der Natronkalkröhren das Kohlendioxyd, und das Gewicht des Rückstands im Schiffchen die Menge Bleioxyd. Nach dem Wägen des Bleioxyds behandelt man es mit verdünnter warmer Salpetersäure, worin es sich, wenn es rein ist, klar löst, während etwa darin enthaltener Sand ungelöst zurückbleibt. Derselbe wird abfiltriert und nach dem Glühen gewogen.

<sup>1)</sup> Man läßt die Luft durch zwei mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge beschickte Waschflaschen streichen.

<sup>2)</sup> Auch die Karbonate der Alkalien und des Baryums lassen sich auf trockenem Wege zersetzen, wenn man sie mit Kaliumbichromat mischt und erhitzt.

Zieht man das Gewicht des Sandes vom Gewichte des Rückstands im Schiffchen ab, so erhält man das Gewicht des reinen Bleioxyds.

b) Bestimmung auf nassem Wege nach Fresenius-Classen.

Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist in Fig. 51 abgebildet; er besteht aus dem mit Kühler versehenen Zersetzungskolben von ca. 350 bis 400 *ccm* Inhalt, den Trockenröhren *a*, *b* und *c*

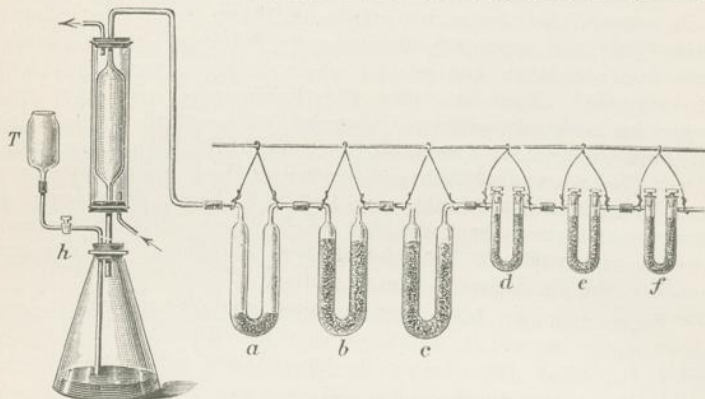


Fig. 51.

und den gewogenen Natronkalkröhren *d* und *e*; <sup>1)</sup> *f* ist eine Schutzröhre, deren linker Schenkel mit Chlorkalzium, der rechte mit Natronkalk gefüllt ist. Das erste Trockenrohr *a* enthält mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, die Röhren *b* und *c* körniges Chlorkalzium. <sup>2)</sup>

Ausführung: Man bringt die abgewogene Substanz in den trockenen Zersetzungskolben, übergießt mit ganz wenig Wasser, um ein Verstäuben der Substanz zu verhüten, und leitet einen langsamen,

<sup>1)</sup> Der rechte Schenkel des letzten Natronkalkrohres ist  $\frac{1}{3}$  mit Chlorkalzium gefüllt, um das bei der Absorption des  $\text{CO}_2$  freigewordene Wasser ( $2 \text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuhalten.

<sup>2)</sup> Da das käufliche Chlorkalzium stets Kalk enthält, der Kohlendioxyd zurückhalten würde, so muß das Chlorkalzium vor dem Gebrauche mit Kohlendioxyd gesättigt werden. Zu diesem Zwecke leitet man 1–2 Minuten lang einen trockenen Strom dieses Gases hindurch, verschließt das äußere Ende des Rohres mittels Schlauch und Glasstab, läßt aber das andere Ende des Rohres 12 Stunden lang mit dem Kippschen Kohlendioxydapparat in Verbindung. Hierauf verdrängt man das Kohlendioxyd durch kohlendioxydfreie, trockene Luft, indem man 20 Minuten lang einen Luftstrom, der zuerst zwei mit konzentrierter Kalilauge beschickte Waschflaschen und hierauf ein langes Chlorkalziumrohr passiert hat, durchleitet.

kohlendioxydfreien Luftstrom durch, um etwa vorhandene Spuren von Kohlendioxyd aus dem Zersetzungskolben und den drei Trockenröhren zu verdrängen. Während die Luft durch den Apparat streicht, wägt man die sorgfältig mit einem leinenen Tuche gereinigten Natronkalkröhren. Nun unterbricht man den Luftstrom, verbindet die Natronkalkröhren einerseits mit dem Trockenrohre *c*, anderseits mit dem Schutzrohre *f* und läßt langsam Salzsäure (1:3) aus dem Trichterrohre *T* zur Substanz fließen, worauf sofort die Kohlendioxydentwicklung beginnt. Man reguliert den Zufluß der Säure so, daß 3–4 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Ist alle Säure eingetragen, so erhitzt man langsam zum Sieden und leitet während des gelindesten Siedens einen langsamen Luftstrom durch, so aber, daß höchstens 2–3 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Während der ganzen Operation läßt man kaltes Wasser durch die kleine Kühlröhre fließen, wodurch sich der mitgeführte Wasserdampf kondensiert und in den Kolben zurückfließt, anstatt in die Schwefelsäure des Rohres *a* zu gelangen, die infolgedessen selten erneuert werden muß. Fast alle Kohlensäure wird vom ersten Natronkalkrohre *d* absorbiert, was man an der Erwärmung desselben erkennen kann. Das zweite Rohr *e* bleibt immer kalt, vorausgesetzt, daß man nicht mehr als 0.5–1 *g* reines Karbonat zur Analyse verwendet hat. Ist alles Kohlendioxyd aus dem Apparat ausgetrieben, so kühlt sich das Rohr *d* rasch ab. Sobald dies geschehen ist, dreht man die Flamme aus und leitet noch 20 Minuten lang in etwas rascherem Tempo Luft hindurch, nimmt die Natronkalkröhren ab und läßt sie weitere 20 Minuten an der Wage stehen, damit sie die Temperatur des Wagezimmers annehmen, und wägt.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Zur Analyse von Substanzen mit geringem Kohlendioxydgehalte verwendet man entsprechend mehr Substanz (3–10 *g*).

Enthält die Substanz neben Karbonaten noch durch Säuren zersetzbare Sulfide, so schaltet man zwischen *a* und *b* noch eine Kupfervitriolbimssteinröhre ein,<sup>1)</sup> welche den Schwefelwasserstoff vollständig zurückhält.

Die Fresenius-Classensche Methode eignet sich nicht nur zur Bestimmung des Kohlendioxyds in festen Substanzen, sondern auch

<sup>1)</sup> Den Kupfervitriolbimsstein bereitet man nach Fresenius wie folgt: 60 *g* Bimsstein, in erbsengroßen Stücken, übergießt man mit einer konzentrierten Lösung von 30 bis 35 *g* Kupfervitriol in einer Porzellanschale, verdampft unter beständigem Umrühren zur Trockene und erhitzt dann 4–5 Stunden lang im Trockenschranke auf 150–160° C. Bei dieser Temperatur wird das Kupfervitriol teilweise entwässert und in diesem Zustand absorbiert es den Schwefelwasserstoff bedeutend leichter als das wasserhaltige Salz. Stärker darf das Kupfervitriol nicht entwässert werden, weil sonst Schwefeldioxyd entsteht, das in die Natronkalkröhren gelangen und falsche Resultate verursachen würde.

zur Bestimmung von Karbonaten in Lösung, vorausgesetzt, daß die Lösung keine oder nur wenig freie Kohlensäure enthält. Bei Gegenwart von viel freier Kohlensäure, z. B. bei der Gesamtkohlensäurebestimmung in Mineralwässern, verfährt man wie folgt:

#### Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Mineralwässern.

4—6 Erlenmeyerkolben, welche später als ZersetzungsKolben des Fresenius-Classenschen Apparats (Fig. 51) dienen sollen, die alle gleiche Halsweite haben und zu obigem Apparat passen müssen, beschickt man mit 3—4 g frisch ausgeglühtem Kalk<sup>1)</sup> und ebensoviel kristallisiertem Kalziumchlorid,<sup>2)</sup> verschließt mit einem dicht passenden Gummistopfen und wägt genau. Außer diesen so vorbereiteten Kolben bedarf man noch eines doppelt durchbohrten Gummipropfens, durch dessen Bohrung eine Glasröhre geht, die ca. 3 cm unterhalb und ebensoviel oberhalb des Propfens hervorragt. Durch die zweite Bohrung geht eine ca. 50 cm lange Glasröhre, welche ebenfalls ca. 3 cm unterhalb des Gummipropfens mündet. Zur Füllung der mit Kalk beschickten Kolben vertauscht man an der Quelle den massiven Pfropfen rasch mit dem sieben geschilderten, mit Glasröhren versehenen, doppelt durchbohrten Pfropfen, verschließt die kurze Glasröhre mit dem Daumen und taucht den Kolben möglichst tief unter den Wasserspiegel der Quelle, so aber, daß das lange Rohr oberhalb des Quellniveaus bleibt. Nun entfernt man den Daumen von dem kurzen Rohre, wobei das Quellwasser durch dieses in den Kolben strömt und die Luft durch die lange Röhre verdrängt. Sobald der Kolben fast voll ist, verschließt man das kurze Rohr wieder mit dem Daumen, zieht den Kolben aus dem Wasser, entfernt den doppelt durchbohrten Kork und ersetzt ihn so rasch als möglich durch den

<sup>1)</sup> Den hierzu nötigen Kalk erhält man kohlenstofffrei durch Ausglühen in Röhren von schwer schmelzbarem Glase in einem kleinen Verbrennungsofen, bei gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen, kohlenstofffreien Luftstromes. 4 g künstlichen Kalkes lassen sich so in  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde vollkommen von Kohlendioxyd befreien. Daß die Kohlensäure wirklich vertrieben ist, erkennt man leicht daran, daß die entweichende Luft keine Trübung in klarem Barytwasser erzeugt. Stets überzeuge man sich durch einen blinden Versuch von der völligen Abwesenheit des Kohlendioxyds. Will man den künstlichen kohlenstoffhaltigen Kalk ohne weitere Reinigung verwenden, so bestimmt man dessen Kohlensäuregehalt, beschickt die Kolben mit einer genau gewogenen Menge des Kalkes und zieht den Kohlensäuregehalt desselben vom Gesamtergebnis ab.

<sup>2)</sup> Der Zusatz des Kalziumchlorids hat den Zweck, etwa vorhandene Alkalikarbonate zu zersetzen. Letztere werden durch Kalk allein unter Bildung von unlöslichem Kalziumkarbonat zersetzt. Die Zersetzung wird aber, namentlich bei Gegenwart von Magnesiumkarbonat, erst auf Zusatz von Kalziumchlorid quantitativ. (Vergl. Anleitung zu hygienischen Untersuchungen von R. Emmerich und H. Trillich. 2. Aufl. S. 117 (1892).)



massiven Stopfen. Damit dieser während des Transports nicht herausgetrieben wird, versieht man ihn mit einer Pergamentpapierdecke, die am Halse des Kolbens mittels einer Schnur festgebunden wird. Man läßt nun die Kolben unter häufigem Schütteln mehrere Tage stehen und den Niederschlag, welcher die Gesamtkohlensäure als Kalziumkarbonat enthält, vollständig absitzen und wägt. Die Gewichts Differenz gibt die Menge des Quellwassers an. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter und wirft dasselbe nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit sofort in den Kolben zurück, befestigt diesen an dem Apparat, wie in Fig. 51 ersichtlich, und bestimmt die Kohlensäure, wie oben geschildert.

Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, vorausgesetzt, daß die Kolben durch Untertauchen gefüllt werden können. Oft ist die Quelle nicht zugänglich; dann ist man genötigt, die Kolben von einem Hahne aus zu füllen, wobei meistens ein geringer Verlust an Kohlensäure eintritt. Weit schneller, in ca. 1 Stunde und in allen Fällen sicher läßt sich die Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Mineralwässern auf gasvolumetrischem Wege an Ort und Stelle ausführen (vgl. Seite 296 die von mir modifizierte O. Pettersson'sche Methode).

## 2. Gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung.

### a) Methode von O. Pettersson<sup>1)</sup>.

Diese prächtige Methode, aus welcher sich die beiden folgenden entwickelt haben, beruht darauf, daß man das Karbonat mit Säure zersetzt, das entwickelte Kohlendioxyd über Quecksilber auffängt und aus dem Volum das Gewicht desselben berechnet. Petterssons Apparat ist in Fig. 52, S. 290 abgebildet und diente dem Erfinder zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Meerwasser (Skagerrak), und in Karbonaten und des Kohlenstoffgehaltes in Eisensorten. Ich will nun die Bestimmung der Kohlensäure eines Wassers, das wenig freie Kohlensäure, aber bedeutende Mengen Karbonate enthält und gleichzeitig die Handhabung des Pettersson'schen Apparats schildern.

Den Zersetzungskolben *K* füllt man zunächst mit destilliertem Wasser bis zu der dicht unterhalb des seitlichen Ansatzrohres angebrachten Marke<sup>2)</sup>, wägt und ermittelt so das Volum des Zersetzungsgefäßes bis zu der erwähnten Marke. Nun wird der Kolben mit dem zu untersuchenden Wasser genau bis zur Marke gefüllt, ein kleines Stückchen Aluminiumdraht hineingeworfen, der Helm aufgesetzt und, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Meßgefäße in

<sup>1)</sup> B. B. 23 (1890), S. 1402.

<sup>2)</sup> In der Figur ist diese Marke nicht vorhanden.

Verbindung gebracht. Alle Schlauchverbindungen müssen mit Drahtligaturen versehen werden. Man schließt die Hähne *a*, *b* und *d*, öffnet *c* und entfernt die in der Meßröhre befindliche Luft durch Heben des Niveaurohres *M*, bis das Quecksilber den Kreuzungspunkt der Kapillare erreicht. Nun schließt man *c*, öffnet *a*, senkt das Niveaurohr *M* sehr tief und öffnet vorsichtig den Schraubenquetschhahn *d*. Dabei dringt die in *N* befindliche verdünnte Salzsäure in den Zersetzungskolben *K*. Man läßt sie bis in den unteren Teil des Helmes steigen, schließt hierauf den Hahn *d* und dann *a*. Die im Meßrohr befindliche Luft, die keine meßbaren Mengen Kohlendioxyd enthält, treibt man durch Heben von *M* und Öffnen von *c* heraus, worauf *c* geschlossen wird. Nun öffnet man *a*, senkt das Niveaurohr *M* und erhitzt die im Zersetzungsgefäße befindliche Flüssigkeit mit einer Flamme.

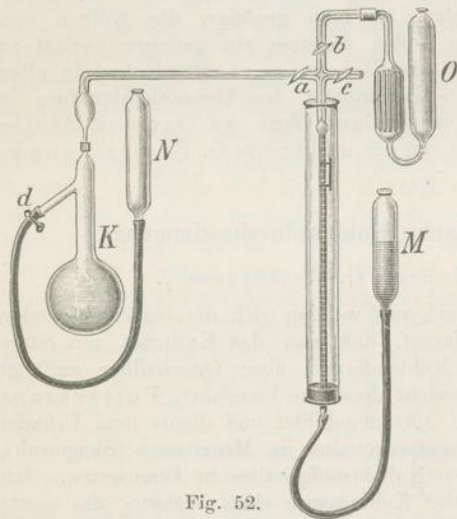


Fig. 52.

Sogleich beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Sobald das Meßgefäß mit dem Gase fast angefüllt ist, schließt man *a*, entfernt die Flamme vom Kolben *K*, hebt das Rohr *M*, bis das Quecksilber in den Röhren auf gleiches Niveau zu stehen kommt, und liest ab. Man beobachtet außerdem den Barometerstand und den Stand des Thermometers in dem Kühlwasser. Hierauf öffnet man den Hahn *b* und treibt durch Heben von *M* das Gas in die

mit Kalilauge (1:2) beschickte Orsatröhre (*O*). Sobald das Quecksilber den Kreuzungspunkt der Kapillare erreicht, schließt man Hahn *b* und läßt das Gas 3 Minuten in der Orsatröhre verweilen. Alsdann saugt man den nicht absorbierten Gasrest in das Meßgefäß zurück, trägt aber Sorge, daß keine Lauge in dieses gelangt. Die Lauge darf den Hahn *b* nicht ganz erreichen. Nachdem der nun in *B* befindliche, von der Kalilauge nicht absorbierte Gasrest auf Atmosphärendruck gebracht worden ist, wird dessen Volum, sowie Barometerstand und Temperatur notiert. Meistens bleiben Temperatur und Barometerstand konstant, wenn nicht, so müssen die abgelesenen Gasvolumina durch

Rechnung auf 0° und 760 mm reduziert werden. Die Differenz vor und nach der Behandlung mit Kalilauge gibt die Menge Kohlendioxyd in dem abgemessenen Gasvolumen an. Nach Entfernung des Gasrestes durch *c* öffnet man Hahn *a* und wiederholt das Auskochen der Flüssigkeit in *K*, das Abmessen des Gases und die Absorption des Kohlendioxyds etc., bis schließlich kein Gas mehr entwickelt wird.

Handelt es sich um die Kohlendioxydbestimmung einer festen Substanz, so benützt Pettersson einen viel kleineren Zersetzungskolben, fügt etwas Aluminiumdraht zu der abgewogenen Substanz, evakuiert durch mehrmaliges Senken des Niveaurohres *M*, Schließen von *a*, Öffnen von *c* und Heben von *M*. Schließlich läßt er die Säure zufließen und verfährt genau wie oben geschildert.

#### Berechnung des Resultats.

Angenommen, man habe aus *a g* Substanz *V ccm* Kohlendioxyd, feucht gemessen, bei *t°* und *B mm* Barometerstand erhalten, so berechnet sich das auf 0° und 760 mm reduzierte Volum, in trockenem Zustand, nach folgender Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B-w) \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

In dieser Formel bedeutet *w* die Wassertension, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber.

Um aus diesem Volum das Gewicht des Kohlendioxyds zu berechnen, gehen wir aus von der experimentell gefundenen Dichte des Kohlendioxyds; sie beträgt (bezogen auf Luft = 1) 1·52909.<sup>1)</sup> Da nun 1 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck 0·0012928 *g*<sup>2)</sup> wiegen, so wiegt 1 ccm Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm Druck:

$$0\cdot0012928 \cdot 1\cdot52909 = 0\cdot001977 \text{ g}$$

und somit wiegen die gefundenen *V<sub>0</sub> ccm* Kohlendioxyd:

$$V_0 \cdot 0\cdot001977 \text{ g}$$

Der Prozentgehalt der Substanz an Kohlendioxyd ist, wenn *a* die angewandte Substanz bedeutet:

$$\frac{V_0 \cdot 0\cdot001977}{a} = \% \text{ CO}_2$$

Bemerkung: Der Zusatz von Aluminium ist zur Erlangung von brauchbaren Resultaten absolut notwendig. Durch Auskochen der sauren Flüssigkeit läßt sich nicht alles Kohlendioxyd vertreiben; dies gelingt nur, wenn gleichzeitig ein heterogenes Gas durch die Flüssigkeit streicht. Bisher

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 62 (1897). S. 204.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 13.

leitete man immer Luft durch die Flüssigkeit. Pettersson dagegen erreicht den Zweck durch Entwicklung von Wasserstoff in der Flüssigkeit selber.

b) Methode von Lunge und Marchlewski.<sup>1)</sup>

Lunge und Marchlewski führen die Bestimmung nach dem von Pettersson angegebenen Prinzip aus, also durch Auskochen der kohlendioxdhaltigen Flüssigkeit bei gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff (Aluminium und Salzsäure), Abmessen des Gases und Absorption des Kohlendioxds mittels Kalilauge in der Orsatröhre.

Der hiezu erforderliche Apparat findet sich in der Fig. 53 b, S. 294 abgebildet. Derselbe besteht aus dem ca. 40 ccm fassenden Zersetzungskolben N, dem 150 ccm fassenden Meßgefäße A, dem Kompensationsrohre C und dem Niveauröhre B, welche, wie aus der Figur ersichtlich, miteinander in Verbindung stehen.

Bei allen gasvolumetrischen Bestimmungen muß das Volum des gemessenen Gases auf 0° und 760 mm reduziert werden, wozu die Kenntnis der Temperatur und des Barometerstands erforderlich ist. Bei Lunge und Marchlewskis Methode geschieht die Reduktion, ohne daß man Temperatur und Barometerstand kennt, mittels des Kompensationsrohres C, welches ein bekanntes Volumen Luft enthält, das bei 0° und 760 mm im trockenen Zustand genau 100 ccm einnimmt. Nimmt also dieses Volum bei t° und Atmosphärendruck P' (bei gleichem Niveau des Quecksilbers in B und C) ein Volumen von V' ccm ein, so wissen wir, daß dieses Volum bei 0° und 760 mm 100 ccm einnehmen würde. Heben wir das Niveauröhr B so weit, daß die V' ccm auf 100 ccm komprimiert werden, so haben wir diese Reduktion auf mechanischem Wege erreicht. Befindet sich aber in dem Meßgefäße A ein Gasvolum V'', unter demselben Druck wie das im Kompensationsrohre befindliche Volum (das Quecksilber steht in beiden Röhren A und C gleich hoch), so reduzieren wir es auf 0° und 760 mm durch Heben des Niveauröhres B, bis das Volum in C genau 100 ccm beträgt, und sorgen dafür, daß das Quecksilber in A und C gleich hoch zu stehen kommt. Das nun abgelesene Volum ist das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolum (V₀''), denn wir haben es im gleichen Verhältnisse zusammengedrückt, wie das im Kompensationsrohre C befindliche bekannte Volum. Dies ist einleuchtend, weil nach den Gasgesetzen bei gleichbleibender Temperatur das Produkt aus Volum und Druck konstant ist.

Im Kompensationsrohre haben wir bei Atmosphärendruck (P') das Volum V' und nach der Kompression das Volum V₀' = 100 ccm und den Druck P₀, woraus folgt:

$$1. V' \cdot P' = V_0' \cdot P_0$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1891, S. 229.

Im Meßgefäße haben wir bei Atmosphärendruck ( $P'$ ) das Volum  $V''$  und nach der Kompression das Volum  $V_0''$  und den Druck  $P_0$ , daher ist:

$$2. V'' \cdot P' = V_0'' \cdot P_0.$$

Durch Division von Gleichung 1 durch Gleichung 2 erhält man:

$$\frac{V' \cdot P'}{V'' \cdot P'} = \frac{V_0' \cdot P_0}{V_0'' \cdot P_0};$$

oder:

$$V' : V'' = V_0' : V_0''$$

und  $V_0''$  ist das gesuchte reduzierte Gasvolum.

Vor dem Arbeiten mit diesem Apparat handelt es sich zunächst um die Füllung des Kompensationsrohres, die wie folgt geschieht:

Man berechnet zunächst das Volumen, welches 100 *ccm* trockene Luft von  $0^\circ$  und 760 *mm*, bei gegebener Zimmertemperatur  $t$  und dem herrschenden Barometerstand  $B$ , mit Dampf gesättigt, einnehmen würden. Z. B. wenn

$$t = 17.5^\circ \text{ C}; B = 731 \text{ mm}; w = 14.9 \text{ (Wassertension)}$$

so ist:

$$V = \frac{100 \cdot 760 \cdot 290.5}{273 \cdot (731 - 14.9)} = 112.9 \text{ ccm.}$$

Nun bringt man 112.9 *ccm* Luft in das Kompensationsrohr  $C$ , indem man die Stöpsel entfernt und das Niveauröhr senkt, bis das Quecksilber in dem Kompensationsrohre genau auf 112.9 *ccm* zu stehen kommt, fügt dann mittels einer Pipette einen Tropfen Wasser hinzu, verschließt sofort mit dem Glasstöpsel, dichtet durch Aufgießen von Quecksilber und drückt hierauf den Gummistopfen bis zu dem Glasstöpsel fest ein. Temperatur und Druck mögen sich nun ändern, wie sie wollen, das auf  $0^\circ$  und 760 *mm* reduzierte Volumen ist stets gleich 100 *ccm*.

#### Ausführung der Kohlendioxydbestimmung.

Man wägt eine gewisse Menge Aluminiumdraht ab, die beim Lösen in Salzsäure ca. 100 *ccm* Wasserstoff entwickelt, also ca. 0.08 *g* und bringt sie in den Zersetzungskolben. Dann bringt man dazu eine bestimmte Menge Karbonat, die höchstens 30 *ccm* Kohlendioxyd entwickelt, setzt den mit Trichterröhre  $M$  und Kapillare  $n$  versehenen Stopfen luftdicht auf und verbindet mit der Meßröhre  $A$ , nachdem man diese bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt hat, was durch Heben von  $B$  geschieht. Hierauf evakuiert man  $N$ , indem man  $B$  tief stellt, bei offenem Hahn  $b$ , wie in der Figur ersichtlich, schließt

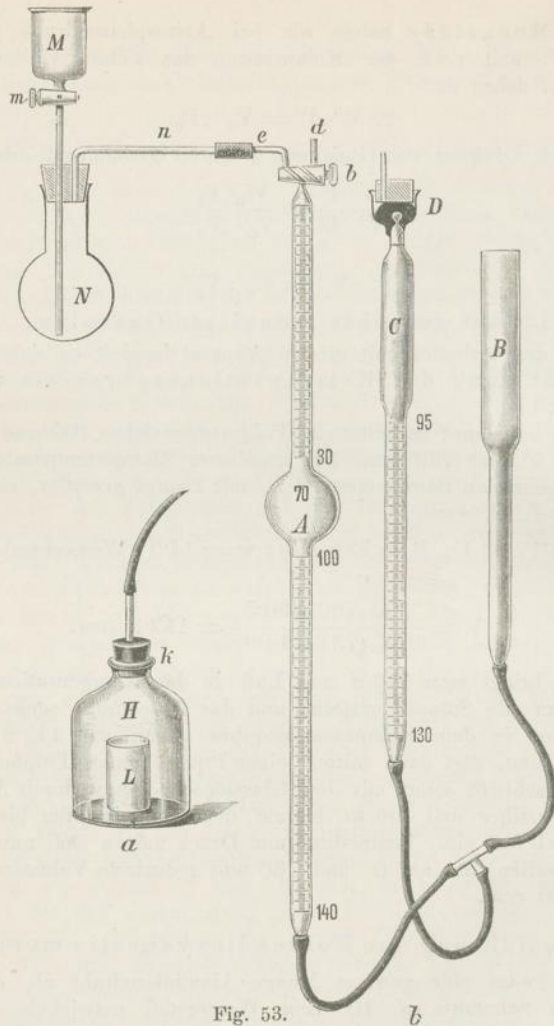


Fig. 53.

Hahn *b* durch Drehung um  $90^\circ$ , hebt *B* sorgfältig, bis das Quecksilber in *A* und *B* gleiches Niveau erreicht hat, dreht *b*, so daß *A* mit der Kapillare *d*, also mit der äußeren Luft in Verbindung kommt, und treibt die in *A* befindliche Luft durch *d* hinaus. Nach 3—4maligem Evakuieren, wobei nur 2—3 *ccm* Gas in *A* verbleiben, senkt man *B*, gießt in *M* Salzsäure (1 : 3), öffnet sorgfältig *b*,

dann *m*, läßt ca. 10 *ccm* der Säure in den Zersetzungskolben fließen und schließt *m*. Die Kohlendioxydentwicklung beginnt sofort und das Quecksilber in *A* fällt rasch. Nun erhitzt man den Kolben *N* über freier Flamme zum Sieden und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis auch das Aluminium vollständig gelöst ist. Während der ganzen Zeit sorgt man stets dafür, daß das Quecksilberniveau in *B* tiefer steht als in *A*. Um nun den im Zersetzungskolben verbleibenden Gasrest in das Meßrohr *A* zu bringen, füllt man *M* mit destilliertem Wasser, öffnet *m* ganz langsam und läßt das Wasser nachfließen, bis es Hahn *b* erreicht, der dann sofort geschlossen wird. Jetzt komprimiert man das Gas durch Heben von *B*, so daß das Niveau in *A* und *C* gleich, in letzterem aber genau auf 100 *ccm* zu stehen kommt, und liest das reduzierte Volum in *A* ab. Hierauf verbindet man die Kapillare *d* mit einer mit Kalilauge (1 : 2) gefüllten Orsatröhre (Fig. 54), treibt das Gas hinein, läßt drei Minuten darin verweilen, bringt es wieder in *A*, reduziert, wie vorhin angegeben, auf 0° und 760 *mm* und liest ab. Die Differenz vor und nach der Absorption gibt das Volum des Kohlendioxyds bei 0° und 760 *mm* an, woraus der Prozentgehalt an Kohlendioxyd nach der Formel:

$$\% \text{ CO}_2 = 0.1977 \cdot \frac{V}{a}$$

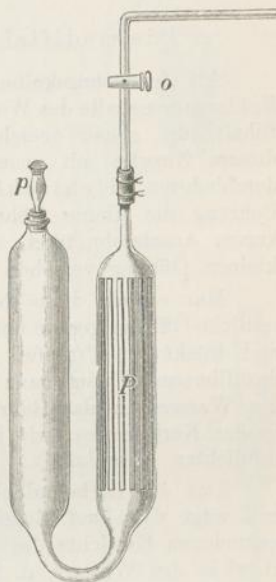


Fig. 54.

berechnet wird, wobei *V* die absorbierte Kohlendioxydmenge und *a* die angewandte Substanz bedeutet.

Bemerkung: Von allen Methoden zur Bestimmung des Kohlendioxyds in festen Substanzen ist diese die exakteste und führt am raschesten zum Ziele. Sie ist besonders dort zu empfehlen, wo täglich Kohlendioxydbestimmungen auszuführen sind, z. B. in den Zementfabriken. Es ist unerlässlich, von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, ob das bei 0° und 760 *mm* in der Kompensationsröhre *C* abgesperrte Luftvolumen wirklich noch 100 *ccm* beträgt.

Für einzelne Bestimmungen ziehe ich vor, ohne Kompensationsrohr zu arbeiten; das Meßgefäß muß dann aber, wie beim Petterssonsehen Apparat, mit Wasserkühlung versehen sein. Temperatur und Barometerstand müssen beobachtet werden, was man auch bei

Anwendung des Kompensationsrohres ohnehin tun müßte, um sich zu überzeugen, ob das darin abgefaßte Luftvolumen wirklich 100 *ccm* bei 0° und 760 *mm* entspricht.

Zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Mineralwässern eignet sich der eben beschriebene Apparat nicht; ich habe für diesen Zweck den Petterssonschen Apparat, wie in Fig. 55, S. 297 ersichtlich, abgeändert.

c) Die modifizierte Methode von Pettersson.

Als Zersetzungskolben wählt man je nach dem zu vermutenden Kohlensäuregehalte des Wassers Erlenmeyerkolben von 70 bis 200 *ccm* Inhalt, die genau geeicht werden müssen. Man versieht sie zu diesem Zwecke mit neuen, weichen grauen (nicht roten) einfach durchbohrten, dichtschießenden Gummipfropfen, durch deren Bohrung die kleine Röhre *R*, Fig. 55 *a* geht, welche seitlich ein kurzes Ansatzrohr trägt, unten zugeschmolzen und seitlich mit einer kleinen Öffnung versehen ist.

Man schiebt diese Röhre *R* so weit in den Pfropfen ein, daß die seitliche Öffnung gerade unterhalb des Pfropfens zum Vorschein kommt, und drückt den Pfropfen so weit als möglich in den Hals des mit destilliertem Wasser ganz gefüllten Kolbens. Hierbei wird ein Teil des Wassers in das Rohr *R* gepreßt. Nun zieht man das Rohr *R* in den Kork empor, wie in Fig. 55 *b* dargestellt, und erzielt dadurch luftdichten Abschluß.

Das in *R* befindliche Wasser entfernt man mit Fließpapier und wägt dann auf Zentigramme genau. Zieht man von dem so gefundenen Gewichte das des leeren Gefäßes ab, so erhält man das Gewicht des Wassers, d. h. das Volumen des Gefäßes. Nun markiert man den Stand der unteren Stopfenfläche durch Aufkleben eines Streifens gummierten Papiers rings um den Hals des Kolbens, entleert den Kolben, trocknet und überzieht den Kolbenhals samt Papierstreifen mit einer dünnen Wachsschicht. Längs des Papierandes zieht man mit einem scharfen Messer einen Strich, schreibt den Inhalt des Kolbens mit einer zugespitzten Feile ebenfalls auf die Wachsschicht und fixiert diese Schriftzüge durch Betupfen mit einigen Tropfen Flußsäure. Nach 2 Minuten ist die Ätzung fertig. Man wäscht die Flußsäure rasch ab, trocknet und erwärmt bis zum Schmelzen des Wachses, das man dann mittels Fließpapier abwischt. Nach dem Eichen des Zersetzungskolbens schreitet man zur eigentlichen Bestimmung.

Man beschickt den Kolben zunächst mit 0.08 *g* Aluminium und füllt ihn bis zum obersten Rande durch Eintauchen in die Quelle oder, wenn dies nicht tunlich ist, läßt man das Wasser mittels eines



bis auf den Boden des Kolbens reichenden Schlauches 2—3 Minuten durch den Kolben fließen, entfernt hierauf den Schlauch langsam und drückt den mit Rohr *R* versehenen Stopfen so rasch als möglich bis zu der Marke ein, zieht *R* in die Höhe (Fig. 55 *b*) und wäscht durch Einspritzen von destilliertem Wasser das Rohr *R* gründlich aus, um das noch in der Röhre befindliche Quellwasser zu entfernen.<sup>1)</sup> Dann setzt man die ca. 40 *ccm* fassende Kugelröhre *P* auf und verbindet mittels der Kapillare mit dem 150 *ccm* fassenden Meßgefäß *B*, das sich in einem Kühler befindet, durch welchen beständig Leitungswasser<sup>2)</sup> fließt. Hierauf verbindet man das Salzsäurereservoir *N'* mit dem Rohre *R*, wie in der Figur ersichtlich, und schließt den Quetschhahn *H*. Alle Kautschukverbindungen sind sorgfältigst mit Drahtligaturen zu versehen.

Nun evakuiert man die Kugel *P*, indem man die Luft durch Senken von *N* nach *B* saugt und von dort durch passende Drehung des Hahnes *M* in die Orsatröhre *O* hinüber treibt. Diese Operation wiederholt man viermal. Dann wird die Luft aus der Orsatröhre, mittels eines auf die rechte Kapillare geschobenen Schlauches abgesogen und der Hahn in die ursprüngliche Stellung zurückgedreht (wie in der Figur).

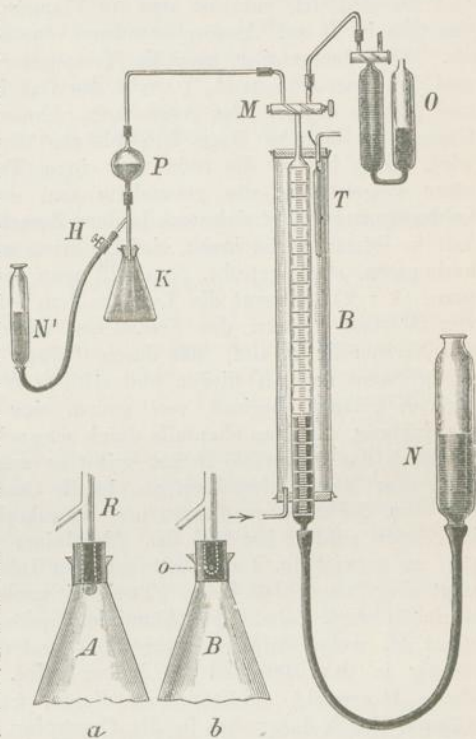


Fig. 55.

<sup>1)</sup> Bei stark kohlenensäurehaltigen Wässern muß man, um ein Springen des Kolbens zu verhüten, das Kölbchen mit dem darin abgespernten Wasser durch Einstellen in Eis abkühlen.

<sup>2)</sup> In Ermangelung von Leitungswasser läßt man Wasser aus einem hochgestellten Fasse mittels Hebevorrichtung durch das Kühlrohr fließen.

Nun erst drückt man das Rohr *R* so in den Kolben hinein, daß die seitliche Öffnung unterhalb des Pfropfens eben zum Vorschein kommt.

Meistens beginnt sofort eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung und das Quecksilber in *B* sinkt langsam. Man unterstützt die Entwicklung durch Erwärmung. Sobald das Meßgefäß fast ganz mit Gas angefüllt ist, entfernt man die Flamme, schließt Hahn *M*, bringt das Gas in *B* auf Atmosphärendruck durch Heben von *N* und liest ab. Außerdem notiert man die Temperatur an dem Thermometer *T* und den Barometerstand,<sup>1)</sup> treibt das Gas in die Orsatröhre hinüber und läßt es darin. Das Auskochen, Abmessen und Übertreiben des Gases setzt man so lange fort, bis nur noch wenig Gas entwickelt wird. Man hat so die freie und einen Teil der Bikarbonatkohlensäure ausgetrieben, die gebundene und der Rest der Bikarbonatkohlensäure befindet sich noch in dem Zersetzungskolben; die Flüssigkeit in letzterem ist meist, infolge von ausgeschiedenen Erdalkalibikarbonaten, stark getrübt. Nun füllt man das Reservoir *N'* mit Salzsäure (1 : 2), entfernt die Luft aus dem Schlauche durch Hochheben von *N'* und Pressen des Schlauches mit den Fingern. Man stellt das Niveauröhr *N* tief, läßt durch Öffnen von *H* zuerst nur ganz wenig Säure nach *K* fließen und schließt *H* sofort. Sobald die Säure nach *K* gelangt, beginnt von neuem eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung, die man ebenfalls durch schwaches Erwärmen unterstützt. Hat sich das Meßgefäß *B* fast mit Gas angefüllt, so treibt man es nach dem Messen desselben etc. in die Orsatröhre hinüber und fährt nun fort, Salzsäure zuzulassen und auszukochen, bis die Flüssigkeit in *K* sich geklärt hat und das Aluminium anfängt, lebhaft Wasserstoff zu entwickeln. Dann läßt man den Inhalt von *K* stark kochen, trägt aber Sorge, daß keine Flüssigkeit nach dem Meßgefäße hinüber getrieben wird. Sobald das Aluminium gelöst ist, senkt man *N* und öffnet *H*, wobei Salzsäure nachströmt und das restierende Gas vollständig in das Meßgefäß *B* hinüber treibt. Sobald die Säure den Hahn *M* erreicht, schließt man diesen, treibt das Gas nach dem Ablesen des Volums etc. in die Orsatröhre und läßt ca. 3 Minuten darin verweilen. Nun saugt man den Gasrest in das Meßgefäß zurück und ermittelt das Volumen desselben, welches, von der Summe des ausgekochten Gases abgezogen, die Menge des Kohlendioxyds angibt. Bei richtiger Regulierung des Kühlwassers bleibt die Temperatur während des ganzen Versuches konstant.

Aus dem Volum des gefundenen Kohlendioxyds berechnet sich das Gewicht desselben, wie bei der Petterssonschen Methode angegeben.

<sup>1)</sup> Da man selten an der Quelle ein zuverlässiges Barometer zur Verfügung hat, so versieht man sich stets mit einem empfindlichen Aneroidbarometer.

Bemerkung: Nach dieser Methode ist die Gesamtkohlensäure einer großen Zahl der wichtigsten schweizerischen Mineralwässer an Ort und Stelle mit bestem Erfolg bestimmt worden. Zu einer Bestimmung braucht man selten mehr als eine Stunde. Der Apparat<sup>1)</sup> läßt sich leicht transportieren und ich benütze seit vielen Jahren einen solchen, der mehrmals bei den ungünstigsten Witterungsverhältnissen in Sommer und Winter die Reise über die höchsten Gebirgspässe mitgemacht hat, ohne irgendwie Schaden zu leiden. Zur bequemen Haltung des Niveaurohres *N* in jeder gewünschten Lage verwende ich einen am Stativ befestigten Zahnstab.

### Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.

Vgl. II. Teil, Acidimetrie.

### Bestimmung der Kohlensäure neben anderen durch Säuren austreibbaren flüchtigen Verbindungen.

#### a) Bestimmung der Kohlensäure neben Chlor.

Will man in dem käuflichen Chlorkalk die Kohlensäure bestimmen, so geht beim Behandeln desselben mit Salzsäure stets Chlor mit der Kohlensäure fort, so daß weder die Differenzmethode noch die direkte brauchbare Resultate liefern. Leicht aber gelingt die Bestimmung wie folgt.

Man zersetzt den Chlorkalk mit Salzsäure, leitet die entweichenden Gase ( $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ ) in eine ammoniakalische Chlorkalziumlösung,<sup>2)</sup> läßt mehrere Stunden bei mäßiger Wärme stehen, filtriert rasch, wäscht mit heißem Wasser und bestimmt die Kohlensäure wie üblich, in dem abfiltrierten Kalziumkarbonat.

Bemerkung: Beim Einleiten des Chlors und Kohlendioxyds in die ammoniakalische Chlorkalziumlösung wird das Chlor unter Entwicklung von Stickstoff in Ammonchlorid verwandelt:



während das Kohlendioxyd durch das Ammoniak, unter Bildung von Ammonkarbonat, absorbiert wird und letzteres sich mit dem Kalziumchlorid zu Kalziumkarbonat umsetzt.

#### b) Bestimmung von Kohlensäure neben Alkalisulfid, Alkalisulfit oder Thiosulfat.

Man behandelt die fragliche Lösung mit kohlenstoffsaurefreier, kalilaugehaltiger Wasserstoffperoxydlösung im Überschusse, erhitzt zum

<sup>1)</sup> Der Apparat wird in vorzüglicher Ausführung von Dr. Bender und Hobein in Zürich geliefert.

<sup>2)</sup> 1 Teil kristallisiertes Chlorkalzium löst man in 5 Teilen Wasser, fügt 10 Teile Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0.96 hinzu und läßt mindestens vier Wochen vor dem Gebrauche stehen.

Sieden bis zur völligen Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds, konzentriert und bestimmt die Kohlensäure am besten nach der Methode von Fresenius-Classen (S. 286).

#### Bestimmung des Kohlenstoffes.

- A. in Stahl und Eisen;
- B. in organischen Verbindungen.

#### A. Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl und Eisen.

Der im Eisen und Stahl vorkommende Kohlenstoff tritt in zwei Formen auf;

- als Karbidkohlenstoff;
- als Graphit.

Durch Behandeln von karbidhaltigem Eisen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht nur ein Teil des Karbidkohlenstoffes in Form von charakteristisch riechenden Kohlenwasserstoffen. Diesen Kohlenstoff nennt Ledebur<sup>1)</sup> „Härtungskohle“ zum Unterschied von der „gewöhnlichen Karbidkohle“, die beim Behandeln des dieselbe enthaltenden Eisens mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure als braune oder graue Masse ungelöst zurückbleibt, dagegen durch Kochen mit starker Salzsäure ebenfalls als Kohlenwasserstoff entweicht.

Der Graphit bleibt unter allen Umständen von Säuren unangegriffen.

- Bei Eisenanalysen pflegt man:  
den Gesamtkohlenstoff und  
den Graphit

direkt zu bestimmen. Der Karbidkohlenstoff ergibt sich aus der Differenz.

#### Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes.

Prinzip: Der Kohlenstoff wird zu Kohlendioxyd oxydiert, in geeigneten Apparaten aufgefangen und gewogen oder dem Volumen nach gemessen.

#### Die Chromschwefelsäuremethode.<sup>2)</sup>

Nach dieser Methode behandelt man die möglichst feinen entfetteten<sup>3)</sup> Bohr- oder Drehspäne mit einem Gemische von Chromsäure und Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Dabei geht das

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1888, S. 742 ff.

<sup>2)</sup> Empfohlen von Ledebur in einer vom „Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes“ preisgekrönten Arbeit. Vgl. Stahl und Eisen 1894, S. 394.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 171 (Fußnote).

Eisen in Lösung und der Kohlenstoff wird größtenteils zu Kohlendioxyd oxydiert. Ein ganz erheblicher Teil des Kohlenstoffes aber entweicht, trotz des großen Überschusses an Chromtrioxyd, je nach der verwendeten Eisensorte in Form von Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd, und entgeht daher der Bestimmung.<sup>1)</sup> Um auch den in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenoxyd enthaltenen Kohlenstoff zu bestimmen, leitet Särnström die Gase zunächst durch eine 80 cm lange, mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsröhre,<sup>2)</sup> die in einem Verbrennungssofen zum Glühen erhitzt wird und erst dann in die Absorptionsgefäße. Wie viele Versuche dargetan haben, liefert die Verbrennung des Kohlenstoffes nach der Modifikation von Särnström ganz exakte Resultate. Die Methode ist aber wegen des erforderlichen Verbrennungssofens umständlich.

Corleis hat dieselbe bedeutend vereinfacht. Er zeigte, daß durch Verkupfern der zu untersuchenden Eisenprobe die Entwicklung der Kohlenwasserstoffe so herabgemindert wird, daß eine ganz kurze mit Kupferoxyd gefüllte Röhre, die nur durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird, genügt, um die geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, die beim Lösen von Ferromangan entwickelt werden, vollständig zu verbrennen. Bei Stahlanalysen kann man sogar das Kupferoxydrohr ganz weglassen, da nur 2% des Gesamtkohlenstoffes verloren gehen.

Nach Ledebur<sup>3)</sup> erhält man beim Verkupfern des Eisens, namentlich bei graphiteichem Eisen zu hohe Resultate, vermutlich infolge der Bildung von Schwefeldioxyd. Dieser Fehler läßt sich leicht beseitigen, wenn man die Gase, vor dem Passieren des Kupferoxydrohres, über Chromtrioxyd streichen läßt.

Der hiezu dienende Apparat Fig. 56, S. 302 besteht aus dem Corleisschen Zersetzungskolben *A* mit eingeschlifftem Kühler.

Der Kolben ist, wie aus der Figur ersichtlich, einerseits mit dem Natronkalkturm *W*, auf dessen Boden sich ein wenig konzentrierte Kalilauge befindet, anderseits mit einem Röhrensystem verbunden. Das ca. 10 cm lange Rohr *B* enthält zwischen Asbestpfropfen festes Chromtrioxyd. Das 15 cm lange Rohr *C* aus schwerschmelzbarem Glas ist mit grobkörnigem Kupferoxyd beschickt und befindet sich in einem Häuschen von Asbestpappe. Die nun folgenden Röhren

<sup>1)</sup> Särnström, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1885, S. 52 und Corleis, Eisen und Stahl 1894, S. 581. Bei Ferromangan beträgt nach Corleis der Verlust 22.5%, bei Stahl 9% des Gesamtkohlenstoffes. Bei der Verbrennung von Ferromangan enthalten die Verbrennungsgase, außer Kohlendioxyd und Spuren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, noch: 18% Methan, 76% Wasserstoff, 3% Sauerstoff und 2% Kohlenoxyd.

<sup>2)</sup> Oder auch durch eine kleine zum Glühen erhitzte Platinröhre; vgl. Drehschmidts Platinkapillare.

<sup>3)</sup> Leitfaden für Eisenhütten-Laborat. 6. Aufl., S. 77 (Fußnote).

*a, b, c, d, e, f* sind genau so beschickt, wie auf Seite 286 angegeben.

*a, b* und *c* sind also Trockenröhren, *a* enthält mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, *b* und *c* sind Chlorkalziumröhren, *d* und *e* Classensche Natronkalkröhren; der rechte Schenkel des Rohres *e* ist zu einem Drittel mit Chlorkalzium gefüllt. Das Rohr *f* ist eine Sicherheitsröhre, deren linke Hälfte mit Chlorkalzium, die rechte mit Natronkalk gefüllt ist.

Reagenzien:

1. Eine gesättigte Lösung von ungereinigtem, schwefelsäurehaltigem Chromtrioxyd. Das „chemisch reine“ Chromtrioxyd ist

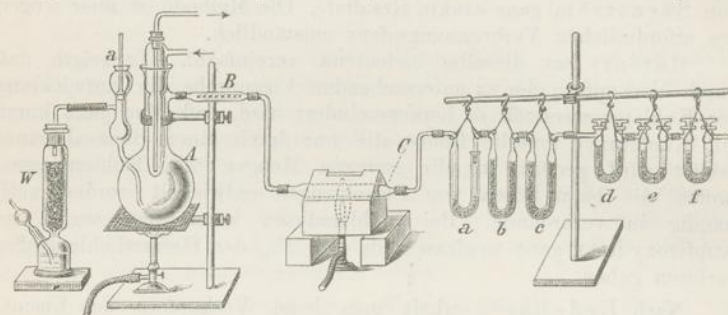


Fig. 56.

nicht empfehlenswert, weil es oft durch organische Substanzen verunreinigt ist.

2. Eine Kupfersulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g des reinen Salzes zu 1 l.

Ausführung der Verbrennung.

Man entfernt den eingeschlifften Glasstab *a* und gießt 25 ccm Chromsäurelösung, 150 ccm Kupfersulfatlösung und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure durch den seitlichen Trichter in den Zersetzungskolben *A*, mischt, erhitzt und erhält 10 Minuten lang im Sieden. Dann entfernt man die Flamme und aspiriert 10 Minuten lang einen kohlenstofffreien Luftstrom in mäßigem Tempo (ca. sechs Blasen pro Sekunde) durch den Apparat. Hierauf verbindet man das Rohr *B*, das kleine, zum Glühen erhitzte Kupferoxydrohr *C* sowie die U-Röhren<sup>1)</sup> mit dem Zersetzungskolben und leitet wiederum 5 Minuten lang Luft durch, entfernt die zwei Natronkalkröhren *d* und *e*, haucht sie an, reibt sie sorgfältig mit Hirschleder ab und läßt sie 15 bis 20

<sup>1)</sup> Als Trockenmaterial wendet Corleis nicht Chlorkalzium, sondern Phosphorpentoxyd an. Ich habe bei Anwendung von gutem Chlorkalzium tadellose Resultate erhalten.

Minuten in der Wage stehen. Nun öffnet man rasch die Hähne, schließt sie wieder und wägt.

Durch das soeben geschilderte Auskochen der Lösung werden etwa vorhandene Spuren von organischer Substanz verbrannt und das gebildete Kohlendioxyd entfernt.

Nach dem Wägen der Natronkalkröhren schaltet man sie in den Apparat ein, öffnet den Zersetzungskolben und läßt die abgewogene Substanz (je nach dem Kohlenstoffgehalt 0.5—5 g)<sup>1)</sup>, welche sich in einem kleinen, ca. 1 cm weiten und ca. 3 cm langen Eimer von dünnem Glas (man verwende hiezu zweckmäßig ein abgesprengtes dünnwandiges Reagenzglaschen) befindet, in den schräg gehaltenen Kolben längs der Wandung in die warme Flüssigkeit hinunter gleiten, verschließt sofort, erhitzt den Kolben, so daß dessen Inhalt nach 15—20 Minuten zu sieden beginnt, und erhält so 1—2 Stunden, während welcher Zeit ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesogen wird. Hierauf löscht man die Flamme und leitet noch etwa 2 l Luft durch den Apparat.

Die Natronkalkröhren werden nun wie oben angegeben gewogen.

Da bei Anwendung von Kupfersulfat nur ca. 2% des Gesamtkohlenstoffes in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht, so kann man nach Corleis für technische Zwecke ganz gut das Kupferoxydrohr weglassen und dafür das gefundene Resultat um 2% erhöhen.

#### Verbrennung des Kohlenstoffes auf nassem Wege und gasvolumetrische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Diese Operation läßt sich am besten nach Lunge und L. Marchlewskis Methode ausführen.

Der hiezu zu verwendende Apparat ist in Fig. 53, S. 294 abgebildet, mit dem Unterschiede, daß der Zersetzungskolben größer und mit eingeschlifftem Kühlrohre versehen ist. Außerdem ist in dem Hals des Kolbens ein Trichterrohr eingeschmolzen, das nach innen längs der Kolbenwandung geht und in einer ziemlich feinen Spitze über dem Boden des Kolbens endet. Das obere Ende des Kühlrohres ist mit dem Meßgefäße mittels eines 36 cm langen eingeschlifftenen Kapillarrohres verbunden.

Reagenzien:

1. gesättigte neutrale Kupfervitriollösung;
2. Chromsäurelösung (100 g CrO<sub>3</sub> in 100 ccm Wasser);
3. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.65 mit Chromsäure gesättigt;
4. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.71 mit Chromsäure gesättigt;

<sup>1)</sup> Bei Roheisen verwende man 0.5 g, bei Stahl 1—2 g und bei Schweiß- und Flußeisen 5 g.

5. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·10, rein;
6. Wasserstoffperoxyd des Handels.

Ausführung des Versuches.

Die abzuwägende Menge des Eisens richtet sich nach dessen Kohlenstoffgehalt und ergibt sich aus folgender Tabelle:

C%	Einwage <i>g</i>	Kupferlösung <i>ccm</i>	Chromsäure- lösung <i>ccm</i>	Säure von 1·65 <i>ccm</i>	Säure von 1·71 <i>ccm</i>	Säure von 1·10 <i>ccm</i>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>ccm</i>
über 1·5	0·4—0·5	5	5	135	—	30	1
0·8 —1·5	1	10	10	130	—	25	2
0·5 —0·7	2	20	20	130	—	6	2
0·25—0·5	3	50	45	—	75	5	2
unter 0·25	5	50	50	—	70	5	2

Man bringt die abgewogene Substanz mit der vorgeschriebenen Menge Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur in den Zersetzungskolben und läßt für schmiedbares Eisen mindestens 1 Stunde, für Roheisen mindestens 6 Stunden stehen. Dann verbindet man den Kolben mit der ganz mit Quecksilber ausgefüllten Meßröhre und evakuiert die in *A* befindliche Luft, wie auf Seite 293 angegeben, läßt bei tief gesenktem Niveauröhre die vorgeschriebene Menge Chromsäurelösung mittels des Trichterrohres zufließen, dann die starke Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1·65 oder 1·71) und zuletzt die schwache Säure, worauf der Hahn des Trichterrohres geschlossen wird. Die Kommunikation zwischen Zersetzungskolben und Meßgefäß bleibt bestehen. Nun wird der Kolbeninhalt, bei tiefgestelltem Niveauröhre, sorgfältig erhitzt, wobei die Zersetzung sehr bald beginnt. Wird die Reaktion zu stürmisch, so entfernt man die Flamme und erhitzt erst weiter, wenn die Reaktion nachläßt. Schließlich erhitzt man zum gelinden Sieden, erhält so eine volle Stunde und entfernt dann die Flamme. Um nun die letzten Spuren von Kohlendioxyd aus der Flüssigkeit zu entfernen, läßt man die vorgeschriebene Menge Wasserstoffperoxyd zufließen, wobei der sich noch entwickelnde Sauerstoff das noch absorbierte Kohlendioxyd austreibt und durch das Trichterrohr des Zersetzungskolbens heißes Wasser zufließen, bis alles Gas durch dieses in das Meßgefäß getrieben ist. Der Hahn *b* des Meßgefäßes wird geschlossen und das Gasvolumen auf 0° und 760 mm reduziert (vgl. S. 291) und abgelesen. Hierauf wird das Gas in die Orsatröhre hintübergetrieben und der nicht absorbierte Gasrest, nach Reduktion



auf  $0^{\circ}$  und  $760\text{ mm}$ , abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen gibt die Menge des Kohlendioxyds, gemessen bei  $0^{\circ}$  und  $760\text{ mm}$ , an, welches mit  $0.000539$  multipliziert die gesuchte Menge Kohlenstoff gibt.

Nach dem eigentlichen Versuche muß stets ein blinder Versuch mit denselben Mengen der Reagenzien ausgeführt werden, um die geringen Mengen Kohlendioxyd, welche durch Verbrennung etwa in den Reagentien vorhandener Spuren organischer Substanzen entstehen könnten, zu ermitteln und vom eigentlichen Resultat abzuziehen.

#### Methode von Hempel.<sup>1)</sup>

Hempel hat gegen die Methode von Lunge und Marchlewski eingewendet, daß bei der Lösung des Eisens in dem Chromschwefelsäuregemisch leicht Kohlenwasserstoffe in unverbranntem Zustand entweichen können. Er fand, daß beim Lösen des Eisens in Chromschwefelsäure unter vermindertem Druck, bei Gegenwart von Quecksilber, aller Kohlenstoff glatt zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Fig. 57, S. 306 stellt Hempels Apparat dar.

#### Reagenzien.

1. Chromsäurelösung.  $100\text{ g}$  Chromsäure werden in  $300\text{ cm}$  Wasser gelöst und  $30\text{ g}$  Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte  $1.704$  hinzugefügt. Die so bereitete Lösung hat ein spezifisches Gewicht von  $1.2$ .

2. Schwefelsäure.  $1000\text{ cm}$  höchst konzentrierte Schwefelsäure werden mit  $500\text{ cm}$  Wasser und  $10\text{ g}$  Chromsäure gemischt und eine Stunde lang in einem geräumigen Kolben im Sandbade zum Sieden erhitzt, um etwa vorhandenen Staub etc. völlig zu zerstören. Nach Entfernung der Flamme leitet man  $5$  Minuten lang einen Luftstrom durch, um etwa gebildetes  $\text{CO}_2$  zu entfernen und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, bis die Lösung ein spezifisches Gewicht von  $1.704$  erreicht.

#### Ausführung der Bestimmung.

Man bringt ca  $0.5\text{ g}$  Stahl oder Eisen in den Zersetzungskolben *B*, fügt aus einer kleinen Pipette ca.  $2.3\text{ g}$  Quecksilber hinzu und stellt den Apparat wie in der Figur ersichtlich zusammen. Nun füllt man durch Heben der Niveaokugel *N* das Meßrohr *M* ganz mit Quecksilber an und schließt den Hahn, verbindet darauf das mit einem Hahne versehene eingeschliffene Ansatzrohr *p* mit einer Wasserstrahlpumpe und evakuiert den Zersetzungskolben

<sup>1)</sup> Verhandlg. d. Vereines z. Beförd. d. Gewerbeleißes 1893.

möglichst vollständig. In den Glockenverschluß, worin das Kühlrohr eingeschliffen ist, gießt man etwas Wasser, um einen sicheren Verschluß zu erhalten, und in den Ansatztrichter *C* 30 *ccm* Chromsäurelösung. Nun schließt man den Hahn des Ansatzrohres *p* und läßt durch vorsichtiges Lüften des letzteren die Chromsäure in den Kolben fließen, der sofort über kleinem Flämmchen zum Sieden erhitzt wird. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Sieden führt man durch den Ansatztrichter *C* 120 *ccm* Schwefelsäure ein, öffnet jetzt erst den Hahn des Meßrohres *M* und setzt das Kochen noch eine  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fort. (Im Anfange entwickelt sich nur Kohlendioxyd, in dem

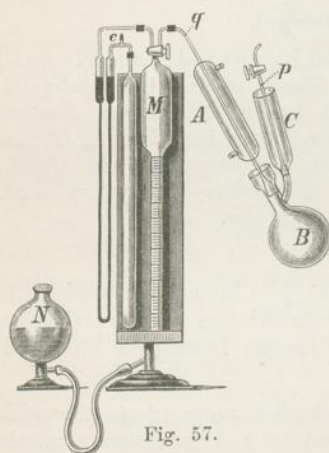


Fig. 57.

Maße aber, wie die Temperatur steigt, findet gegen Ende eine ziemlich lebhaft Sauerstoffentwicklung statt.) Man entfernt nun die Flamme, verdrängt durch Eingießen von Wasser in den Ansatztrichter *C* und Lüften des Hahnrohres *p* das gesamte Gas aus dem Zersetzungskolben in das Meßgefäß und schließt sofort den Hahn des letzteren. Das Gesamtvolum wird abgelesen, hierauf das Gas behufs Absorption des gebildeten Kohlendioxyds in eine Hempelsche Kalipipette<sup>1)</sup> hinübergeführt und der Gasrest gemessen. Die Differenz gibt das Kohlendioxyd an, woraus der Kohlenstoffgehalt berechnet wird.

Näheres über das Abmessen des Gases in diesem Apparat siehe III. Teil, Gasanalyse.

Weitere Methoden zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl sind die von J. Wiborgh,<sup>2)</sup> Otto Petersson und August Smitt.<sup>3)</sup>

Nach den soeben geschilderten Methoden läßt sich der Kohlenstoff in allen durch Chromschwefelsäure zersetzbaren Eisensorten, also im Roheisen, Fluß-, Schweißeisen und Stahl, nicht aber in hochprozentigem Ferrosilizium, Ferrochrom und Wolframstahl bestimmen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in diesen Materialien bedient man sich ausschließlich des

<sup>1)</sup> Vergl. Kapitel Gasanalyse.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 29 (1890), S. 198.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 385.

Wöhlerschen Chlorverfahrens.<sup>1)</sup>

Prinzip: Man zersetzt die Eisenprobe in einem Strome von reinem Chlorgas, wobei Eisen, Silizium, Phosphor, Schwefel und andere Bestandteile verflüchtigt werden, während der Kohlenstoff nebst geringen Mengen nichtflüchtiger Chloride zurückbleiben. Diesen Rückstand sammelt man auf ein Asbestfilter, entfernt die Chloride durch Auswaschen mit Wasser, verbrennt den Kohlenstoff mit Chromschwefelsäure und wägt das entstandene Kohlendioxyd.

Hauptbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist die Reinheit des Chlors. Dieses darf weder Sauerstoff, noch Wasser-

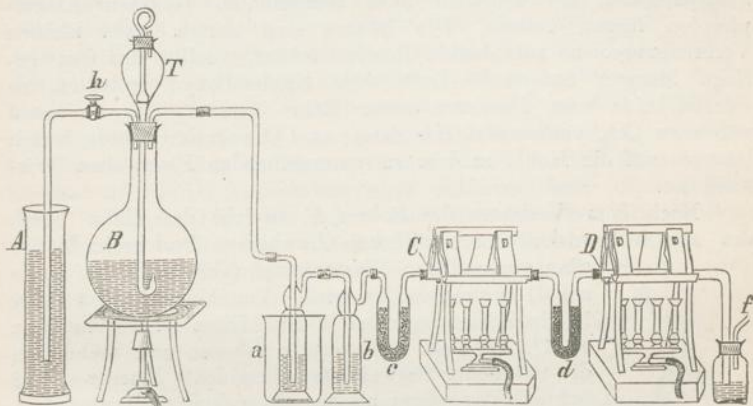


Fig. 58.

dampf, noch Kohlendioxyd enthalten, weil dadurch ein Teil des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd oxydiert wird, wodurch namhafte Verluste entstehen können.

Ausführung: Die Zersetzung des Ferrosiliziums etc. wird in obigem Apparat (Fig. 58.) vorgenommen:

B ist ein Chlorentwicklungskolben von ca. 1 l Inhalt. Zur Entwicklung des Chlors bringt man in den Kolben ca. 200 g Braunerstein und 500 ccm konzentrierte Salzsäure. Man erhitzt nun über sehr kleiner Flamme und erhält bald einen regelmässigen Chlorstrom. Sollte die Chlorentwicklung nachlassen, so fehlt es an Salzsäure; man läßt daher aus dem Bulk sehen<sup>2)</sup> Tropftrichter langsam Salzsäure nachfließen.<sup>3)</sup> Um den Gasstrom regulieren zu können, ist der Kolben

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 8 (1869), S. 401. Vgl. A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 6. Aufl.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 16 (1892), S. 467.

<sup>3)</sup> Den Zufluß der Säure reguliert man durch Emporschrauben des eingeschlifenen Glasstabes S, oder in Ermangelung eines solchen, eines konisch ausgezogenen mit Gummischlauch überzogenen Glasstabes. 20\*

mit dem rechtwinklig gebogenen Hahnrohre *h* versehen, dessen eines Ende in einen Zylinder (*A*) mit Natronlauge eintaucht. Ist der Chlorstrom zu stark, so mäßigt man ihn durch passendes Öffnen des Hahnes, wobei das überschüssige Chlor von der Natronlauge absorbiert wird.<sup>1)</sup> Zur Reinigung des Chlors leitet man es zunächst durch *a*, *b*, *c* und *d*. *a* enthält Wasser, *b* konzentrierte Schwefelsäure, *c* ist eine U-Röhre, welche mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen (oder Bimssteinstücke) enthält. *C* ist eine 40 *cm* lange, 1 *cm* weite Röhre von schwer-schmelzbarem Glase, welche eine 15 *cm* lange Schicht von groben, vorher ausgeglühten und im Exsikkator erkalten gelassenen Holzkohlenstücken, die zwischen zwei ausgeglühten lockeren Asbestpfropfen liegen, enthält. Die Röhren sind mittels eines kleinen Verbrennungsofens auf dunkle Rotglut erhitzt. Sollte das Gas geringe Mengen Sauerstoff (Luft) oder Kohlendioxyd enthalten, so würden beide beim Passieren dieser Röhre zerstört, der Sauerstoff würde zu  $\text{CO}_2$  verbrennen, das dann zu  $\text{CO}$  reduziert würde, welches letzteres auf die Kohle in dem zu untersuchenden Eisen ohne Wirkung ist.

Nach dem Verlassen des Rohres *C*, streicht das Chlor durch das mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Perlenrohr *d*, wo etwa vorhandener Wasserdampf (von der Kohle stammend) zurückgehalten wird. Von hier tritt das Chlor in die Zersetzungsröhre *d* ein. Diese ist 40 *cm* lang, ca. 1½ *cm* weit, rechtwinklig gebogen und mündet in die mit konz. Schwefelsäure beschickte Flasche *e*. Die Schwefelsäure dient als Sperrflüssigkeit und verhindert, daß Luft in die Zersetzungsröhre gelangt. Von *e* gelangt das überschüssige Chlor durch die Röhre *f* in den Abzug.



Fig. 59.

Die abgewogene, möglichst fein pulverisierte Probe (von Ferrochrom 0,5 *g*, von Ferrosilizium 1 *g*) wird in möglichst dünner Schicht<sup>2)</sup> in ein vorher ausgeglühtes Porzellanschiffchen gebracht und in die Röhre eingeschoben und man beginnt dann wie oben geschildert mit der Chlorentwicklung. Nachdem das Chlorgas ca. 20 Minuten durch die Röhre gestrichen, ist die Luft aus dieser verdrängt und man beginnt mit dem Erhitzen, indem man die Röhre von rechts nach links ganz allmählich erwärmt. Die Bildung und Verflüchtigung des Ferrichlorids beginnt bei ziemlich niedriger Temperatur.

Sobald keine braunen Dämpfe mehr von der Probe aufsteigen, steigert man die Hitze allmählich zu beginnender Rotglut, um auch

<sup>1)</sup> Classen, Handbuch d. quant. chem. Anal. 5. Aufl. (1900), S. 220.

<sup>2)</sup> Dies ist namentlich wichtig, wenn es sich um die Analyse des Ferrochroms handelt, weil das Chrom in nichtflüchtiges Chlorid verwandelt wird, welches den weiteren Angriff der Substanz durch Chlor verhindert.

die übrigen Chloride möglichst zu entfernen und läßt dann im Chlorstrome erkalten. Hierauf zieht man das Schiffchen aus der Röhre heraus, spült, sofern Ferrosilizium vorliegt, den Inhalt in ein Becherglas mit kaltem Wasser, filtriert durch ein Asbestfilter,<sup>1)</sup> wäscht, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann und verbrennt die Kohle mittels Chromschwefelsäure wie folgt: In den Kolben *A* (Fig. 56, S. 302) bringt man 5 *ccm* gesättigte, wässrige Chromtrioxydlösung und 60 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.71, ebenfalls mit Chromtrioxyd gesättigt, und erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden, indem man gleichzeitig einen Kohlendioxidstrom durch den Apparat aspiriert. Nun entfernt man die Flamme, läßt etwas abkühlen, schiebt das Asbestfilter mittels eines Glasstabes aus dem Filterrohre *R* (Fig. 59, S. 308) in den Zersetzungskolben, wischt die Wandung des Filterrohres mit einigen Asbestfasern ab, gibt diese auch in den Kolben und verfährt im übrigen genau wie auf Seite 302 beschrieben.

Lag Ferrochrom vor, so bleibt bei der Zersetzung desselben im Chlorstrome stets unlösliches Chromichlorid im Schiffchen zurück, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Man verfährt daher in diesem Falle wie folgt: Nach dem Zersetzen der Substanz mit Chlorgas erhitzt man das Schiffchen im Wasserstoffstrome, wodurch das Chromichlorid zu löslichem Chromochlorid reduziert wird. Man behandelt nun wie oben angegeben mit Wasser, filtriert den Kohlenstoff durch Asbest und verbrennt mit Chromschwefelsäure.

#### Bestimmung des Graphits.

Man behandelt 2 *g* Roheisen mit 50 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.20 in einem 300 *ccm* fassenden Becherglas und erhitzt so lange zum gelinden Sieden, bis keine weitere Gasentwicklung auftritt. Durch diese Operation wird die Karbidkohle größtenteils gelöst, während der Graphit nebst der Kieselsäure und Kohlenwasserstoffen ungelöst zurückbleibt. Man filtriert durch ausgeglühten Asbest und wäscht zunächst mit heißem Wasser, das 5% Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.20 enthält, bis Ferrocyankalium keine Eisenreaktion mehr gibt, hierauf zweimal mit heißem Wasser, dann, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen, mit heißer, verdünnter Kalilauge (vom spezifischen Gewichte 1.1) bis die Flüssigkeit vollständig klar durchs Filter fließt. Um nun das Kali, welches stets Karbonat enthält, zu entfernen, wäscht man zweimal mit heißem Wasser, dann dreimal mit heißer, verdünnter Salzsäure und schließ-

<sup>1)</sup> Das Asbestfilter wird wie folgt bereitet: In eine ca. 1 *cm* weite, und 5 *cm* lange, ausgezogene Glasröhre *R*, (Fig. 59, S. 308) bringt man einen kleinen Bausch Glaswolle *A* und gießt unter Anwendung von ganz geringem Drucke Wasser, worin ausgeglühte Asbestfasern suspendiert sind, so lange hindurch, bis die Flüssigkeit vollkommen klar durch das Filter fließt.

lich so lange mit heißem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion.

Nun bringt man das Asbestfilter samt Niederschlag in den Corleisschen Kolben, wischt die Wandung des Filterrohres mit ein wenig ausgeglühtem Asbest ab, bringt diesen ebenfalls in den Kolben, verbrennt den Graphit mit Chromsäure nach Seite 300 und wägt das gebildete Kohlendioxyd.

### Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen nach Liebig.

(Elementaranalyse.)

Prinzip: Die organische Substanz wird im Luft- oder Sauerstoffströme verbrannt und die Verbrennungsprodukte über glühendes Kupferoxyd geleitet, wobei der Kohlenstoff quantitativ zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Letzteres fängt man in einem gewogenen Chlorkalziumrohre, ersteres in einem gewogenen Gefäße, das Kalilauge oder Natronkalk enthält, auf.

Die Verbrennungsanalyse läßt sich

- a) im offenen Rohre,
- b) im geschlossenen Rohre

ausführen.

#### a) Die Verbrennung im offenen Rohre.

Bei weitem die größere Mehrzahl der Verbrennungen wird heutzutage im offenen Rohre ausgeführt.

Erfordernisse:

1. Ein beiderseits offenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase von 12 bis 15 mm Weite. Die Länge richtet sich nach der

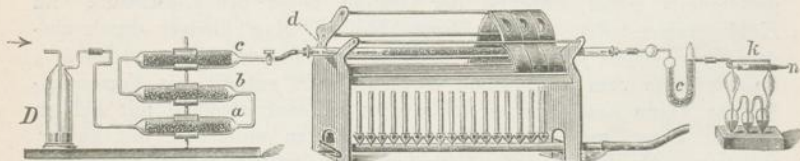


Fig. 60.

des Verbrennungsofens; das Rohr muß 10 cm länger sein als dieser;

2. 350 g grobes und 50 g feines Kupferoxyd;
3. ein Trockenapparat (Fig. 60 links);
4. eine Chlorkalziumröhre (Fig. 62);
5. ein Geißlerscher Kaliapparat (Fig. 61) oder zwei Natronkalkröhren (vgl. S. 286);

6. ein Schraubenquetschhahn;
7. trockener Gummischlauch;
8. zwei Asbestplatten zum Schutze der in den beiden Enden des Verbrennungsrohres befindlichen Gummipropfen.

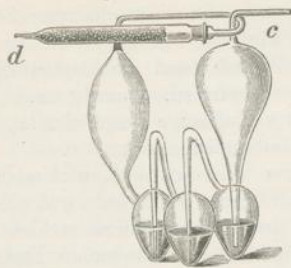


Fig. 61.

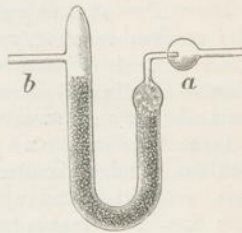


Fig. 62.

Ausführung der Verbrennung bei stickstoff-, halogen-, schwefel- und metallfreien organischen Substanzen.

Vorbereitung und Verbrennung.

1. Das Chlorcalciumrohr (Fig. 62) füllt man von der linken Seite aus, wie auf Seite 282 angegeben, schließt mit einem Bausche Glaswolle ab und schmilzt, wie in der Figur ersichtlich, zu. Noch praktischer ist es, Röhren mit eingeschlifftem Stöpsel anzuwenden. Hierauf wird das Chlorcalcium, wie auf Seite 286 (Fußnote) angegeben, mit Kohlendioxyd gesättigt.

Die so gefüllte Röhre reibt man mit Hirschleder oder mit einem reinen leinenen Lappen ab, verschließt die beiden Enden mittels kurzer Kautschukschlauchstücke mit eingeschobenen, rund geschmolzenen Glasstäben, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde in der Wage stehen und wägt. (Hiebei entfernt man die Kautschukverschlüsse.)



Fig. 63.

2. Der Geißlersche Kaliapparat<sup>1)</sup> (Fig. 61) wird mit Kalilauge (2 Teile festes KOH in 3 Teilen Wasser gelöst) wie folgt gefüllt: Man ersetzt das kleine Natronkalkrohr *d* durch einen Gummischlauch, taucht *c* in die in einer Porzellanschale befindliche Kalilauge ein und führt letztere durch Saugen am Schlauche in die Kugeln ein, so daß diese ca.  $\frac{2}{3}$  gefüllt werden. Hierauf reinigt man das Rohrende *c* durch Ab- und Auswischen mit Fließpapier, setzt das Natronkalkrohr *d* auf, dessen rechte Hälfte mit Natronkalk, die linke

<sup>1)</sup> Außer dem Geißlerschen Kaliapparate, existieren viele andere, wovon der von Bender und Hobein einer der beliebtesten ist.

mit Chlorkalzium gefüllt ist und verschließt mit Gummischläuchen und abgerundeten Glasstäben. Man reinigt nun den Apparat äußerlich durch Abwischen mit Hirschleder und stellt ihn in das Wagemzimmer, in welchem er wenigstens  $\frac{1}{4}$  Stunde verbleiben muß vor dem Abwägen. (Vor dem Wägen entfernt man die Kautschukverschlüsse.)

3. Der Trockenapparat (Fig. 60, links), welcher dazu dient, die zur Verbrennung verwendete Luft (und den Sauerstoff) von Kohlendioxyd und Wasserdampf zu befreien, besteht aus einer Waschflasche *D*, die mit konzentrierter Kalilauge beschickt ist, einer Natronkalkröhre *a* und zwei Chlorkalziumröhren *b* und *c*.

4. Die Verbrennungsröhre wird an beiden Enden vor dem Gebläse rundgeschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, getrocknet und wie folgt beschickt: Zuerst schiebt man eine kurze Kupferdrahtnetzspirale *k* (Fig. 63) in das rechte Ende der Röhre so ein, daß 5—6 *cm* leer bleiben. Diese Spirale dient als Pfropfen, muß also fest in die Röhre passen. Hierauf füllt man eine 45 *cm* lange Schicht groben Kupferoxyds (*K*) hinein und schließt durch eine zweite festsitzende Kupferdrahtnetzspirale *k'* ab. Schließlich führt man eine 10 *cm* lange Kupferdrahtnetzspirale *d* so ein, daß rechts ein 10 *cm* langer leerer Raum *s* und links ein solcher von 5 *cm* entsteht. Diese Spirale muß die Röhre ganz ausfüllen, darf aber nicht festsitzen. Die so beschickte Röhre legt man in den Verbrennungsofen, wie in Fig. 60 ersichtlich, so daß auf beiden Seiten des Ofens 5 *cm* hervorragen. Das linke Ende des Rohres schließt man mit einem gut passenden, einfach durchbohrten Gummipropfen ab, welcher ein beiderseits abgerundetes, reines, trockenes Glasröhrchen von 5 *cm* Länge trägt, und verbindet mit dem Trockenapparat mittels eines kurzen trockenen Gummischlauches, der mit einem Schraubenquetschhahn versehen ist (in der Figur fehlt dieser Hahn). Das rechte Ende des Rohres bleibt vorläufig offen.

Nun leitet man einen langsamen Strom Sauerstoff<sup>1)</sup> durch den Apparat und zündet die Flammen des Ofens an. Diese werden zunächst ganz klein geschraubt und die Röhre der ganzen Länge nach gleichmäßig erhitzt. Allmählich steigert man die Hitze, bis, bei aufgelegten Kacheln, das Kupferoxyd eben beginnt dunkel rotglühend zu werden.

Meistens kondensiert sich Wasser in dem rechten offenen Ende des Rohres, welches durch sorgfältiges Erwärmen durch Unterhalten

<sup>1)</sup> Der zu diesen Analysen zu verwendende Sauerstoff muß frei von Wasserstoff sein. Der auf elektrolytischem Wege gewonnene Sauerstoff, der in Bomben in den Handel kommt, enthält aber fast immer Wasserstoff. Ich habe solchen in Händen gehabt, der bis zu 5% Wasserstoff enthielt. Der Sauerstoff von Elkan in Berlin oder Linde in München enthält nie Wasserstoff. Man lasse den Sauerstoff nie direkt aus der Bombe in den Apparat strömen, sondern fülle ihn in ein Gasometer und lasse ihn von hier aus in den Apparat eintreten.



einer heißen Kachel vertrieben wird. Ist alles Wasser entfernt und läßt sich Sauerstoff am rechten Ende des Rohres nachweisen (ein glimmendes Holzspänchen entzündet sich), so leitet man solange Luft durch die Röhre, bis der Sauerstoff verdrängt ist. Hierauf verschließt man das rechte Ende der Röhre mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen, in dessen Öffnung eine gerade offene Chlorkalziumröhre geschoben wird. Gleichzeitig dreht man die Flammen unter der linken Hälfte der Röhre aus und stellt den Luftstrom ab. Die unter der rechten Hälfte der Röhre befindlichen Flammen läßt man weiter brennen.

Während die Röhre abkühlt, wägt man das Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat, wobei man die Kautschukverschlüsse entfernt, aber nach erfolgter Wägung wieder aufsetzt. Die Substanz, 0.15—0.2 g, wird in einem kleinen Porzellan- oder Plattinschiffchen abgewogen.

Ist die Substanz ein schwer flüchtiges Öl, so wägt man sie in einer kleinen einerseits zugeschmolzenen Glasröhre ab; ist sie leichtflüchtig, so bläst man eine kleine mit Kapillare versehene Kugel, wägt, erwärmt letztere und taucht die Kapillare in die zu analysierende Flüssigkeit, die beim Abkühlen der Kugel in diese emporsteigt. Nun dreht man die Kugel so, daß die Kapillare horizontal zu liegen kommt, erwärmt sorgfältig, um etwa in derselben befindliche Flüssigkeit zu entfernen, schmilzt zu und wägt. Hierbei trägt man Sorge, daß keine Flüssigkeit in die Kapillare gelangt. Nun schreitet man sofort zur Verbrennung. Man entfernt den Pfropfen vom linken, nun kalt gewordenen Ende des Verbrennungsrohres, zieht die lange Kupferdrahtnetzspirale mittels eines hakenförmig gebogenen Drahtes heraus, schiebt das Schiffchen mit der Substanz in die Röhre ein und gleich darauf die Kupferspirale. Dann stellt man die Verbindung mit dem Trockenapparat wieder her und schaltet das gewogene Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat, wie in Fig. 60 ersichtlich, ein. Bei Flüssigkeiten legt man die Glasröhre so auf das Schiffchen, daß die Mündung nach rechts gerichtet ist. Befindet sich die Flüssigkeit in einem eingeschmolzenen Kügelchen, so faßt man dieses an der Kapillare, nicht an der Kugel an, schneidet die Spitze mit einer Feile ab, legt sie ebenfalls, mit der Öffnung nach vorn gerichtet, in das Schiffchen und führt dieses dann in die Röhre ein, wie soeben angegeben. Nun schließt man den zwischen Trockenapparat und Verbrennungsröhre befindlichen Quetschhahn ganz, verbindet aber mit einem Luftgasometer, öffnet den Glashahn des Trockenapparats vollständig, den Quetschhahn nur wenig, so daß durch die Flüssigkeit im Kaliapparat zwei, höchstens drei Blasen pro Sekunde streichen. Jetzt erst zündet man die zwei äußersten Brenner links an, schraubt sie ganz klein und erhitzt ganz allmählich die Kupferoxydspirale *d* (Fig. 63) bis zur beginnenden Rotglut. Nun schreitet man weiter mit dem Erhitzen von links nach rechts, dabei Sorge tragend, daß die Gasentwicklung nie mehr als höchstens vier

Blasen pro Sekunde beträgt, was leicht mittels des Quetschhahnes und durch Kleinschrauben der Brenner reguliert werden kann. Ist die Röhre schließlich, bei geschlossenen Kacheln, eben dunkelrotglühend geworden und das Schiffchen leer, so ist die Verbrennung in den meisten Fällen beendet. Man wird aber gut thun, während die Röhre noch glüht, Sauerstoff durchzuleiten, bis er am Ausgange des bei  $n^1$ ) (Fig. 60) angebrachten Chlorkalziumrohres nachgewiesen werden kann. (Ein glimmender Span entzündet sich.) Nun dreht man die Flammen aus und leitet so lange Luft durch den Apparat, bis der Sauerstoff völlig vertrieben ist. Vorn in der Verbrennungsröhre kondensiert sich immer etwas Wasser, welches man durch Unterhalten einer heißen Kachel leicht in das Chlorkalziumrohr hinübertreibt. Hierauf nimmt man das Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat ab, verschließt, wischt sie außen mit Hirschleder oder mit einem reinen leinenen Tuche ab, läßt sie 20 Minuten im Wägezimmer stehen, entfernt die Verschlüsse, wägt und berechnet aus dem gefundenen Wasser und Kohlendioxyd den Wasserstoff und Kohlenstoff:

Bedeutet  $a$  die Menge der angewandten Substanz,  $p$  die des gefundenen Wassers und  $p'$  die des Kohlendioxyds, so ist:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = p : x \quad \text{und} \quad \text{CO}_2 : \text{C} = p' : x' \\ 18 \cdot 016 : 2 \cdot 016 = p : x \quad \quad \quad 44 : 12 = p' : x' \\ x = \frac{2 \cdot 016}{18 \cdot 016} \cdot p \quad \quad \quad x' = \frac{12}{44} \cdot p' = \frac{3}{11} \cdot p' \\ \text{und in Prozenten:} \quad \quad \quad \text{und in Prozenten:} \\ \frac{100 \cdot 8}{9 \cdot 008} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ H} \quad \quad \quad \frac{300}{11} \cdot \frac{p'}{a} = \% \text{ C.} \end{array}$$

#### Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Bei der Verbrennung vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, besonders der Nitroso- und Nitroverbindungen, entstehen Oxyde des Stickstoffes, welche zum Teile vom Wasser in der Chlorkalziumröhre, zum Teile von der Kalilauge absorbiert werden, wodurch sowohl die Wasserstoff- als auch die Kohlenstoffbestimmung zu hohe Werte liefert. Bringt man aber in das vordere (rechte) Ende des Verbrennungsröhres eine blanke Kupferspirale, so werden die Oxyde des Stickstoffes durch diese zu Stickstoff reduziert und man erhält richtige Zahlen.

Die Kupferspirale, hergestellt durch Zusammenrollen eines 10 *cm* breiten Kupferdrahtnetzes, glüht man zunächst in der Flamme eines

<sup>1)</sup> Der Sicherheit halber ist  $n$  mit einer nichtgewogenen Chlorkalziumröhre verbunden, damit keine Feuchtigkeit von außen in das kleine Röhrechen gelangen kann. In der Figur fehlt diese Röhre.

großen Teclubrenners aus und wirft sie noch heiß in ein langes Reagenzglas, welches 1—2 *ccm* Alkohol (am besten Methylalkohol) enthält, wodurch, unter heftigem Aufkochen des Alkohols, das Kupferoxyd sofort zu metallischem Kupfer reduziert wird. Man trocknet die Spirale, indem man sie mittels einer Zange rasch einigemal durch die Flamme des Teclubrenners zieht und führt



Fig. 64.

sie noch warm in das rechte Ende der Verbrennungsröhre ein, nachdem das Kupferoxyd in derselben, wie oben angegeben, ausgeglüht worden ist.

Zur Ausführung der Verbrennung schließt man den Schraubenquetschhahn zwischen Verbrennungsröhre und Trockenapparat (Fig. 60) vollständig, erhitzt, nachdem die gewogene Substanz in die Röhre eingeführt und die Chlorcalciumröhre und der Kaliapparat eingeschaltet sind, zuerst die Kupferoxydspirale *d* und dann die vorn befindliche Kupferspirale. Hierauf schreitet man mit dem Erhitzen, bei *d* (Fig. 63) beginnend, langsam nach rechts vor, bis die Röhre gleichmäßig dunkelrotglühend geworden ist und keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat streichen. Nun erst öffnet man den Schraubenquetschhahn und leitet in langsamem Tempo Sauerstoff durch, bis er bei *n* (Fig. 60, S. 310) mittels eines glimmenden Holzspänchens nachgewiesen werden kann. Dann dreht man die Flammen langsam aus, verdrängt den Sauerstoff durch Luft und verfährt im übrigen wie bei stickstofffreien Substanzen.

Zur Analyse von schwer verbrennlichen Substanzen verfährt man wie folgt: Zunächst beschickt man das linke Ende der Verbrennungsröhre (Fig. 63) mittels des Trichters *T* (Fig. 64) mit feinkörnigem (nicht pulverisiertem) Kupferoxyd und glüht es im Sauerstoffstrome aus, verdrängt hierauf den Sauerstoff durch Luft und läßt die Röhre so weit erkalten, daß man sie mit der Hand anfassen kann. Jetzt bringt man das feinkörnige Kupferoxyd in den kleinen Kolben *K* Fig. 65 und verschließt mit einem mit Stanniol überzogenen und mit

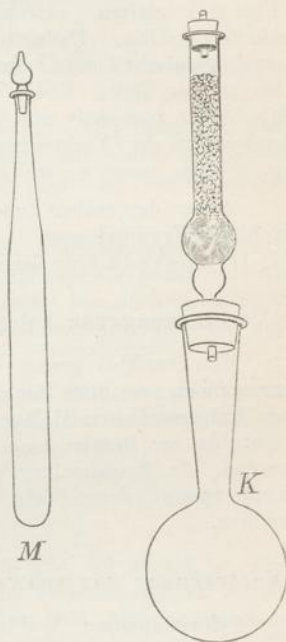


Fig. 65.

Chlorkalziumröhre versehenen Korke und läßt es hierin völlig erkalten. Inzwischen wägt man die Substanz in einer kleinen Glühröhre ab und schüttet sie in die mit Glasstöpsel versehene Mischröhre *M* Fig. 65 und wägt das Glühröhr zurück. Die Gewichts-differenz gibt die Menge der angewandten Substanz an. Hierauf schiebt man die Mündung der Mischröhre in den konischen Hals des Kupferoxyd-kolbens und läßt etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$  des Kupferoxyds in die Mischröhre *M* (Fig. 65) gleiten, verschließt letztere mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Dadurch wird die Substanz innig mit dem Kupferoxyd gemischt und haftet an diesem an. Dieses Gemisch wird nun in das linke Ende der Verbrennungsröhre gebracht und die Mischröhre mehrmals mit feinkörnigem Kupferoxyd ausgeschüttelt und letzteres in die Verbrennungsröhre geschüttet und die Verbrennung im übrigen genau so wie oben angegeben, ausgeführt.

Außer der soeben beschriebenen Methode der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen im offenen Rohre, möchte ich auf die von M. Dennstedt hinweisen.<sup>2)</sup>

#### Verbrennung von halogenhaltigen organischen Substanzen.

Man verfährt genau so wie bei stickstoffhaltigen Substanzen, nur wendet man statt der Kupfer- eine Silberspirale an, um Spuren von freigewordenem Halogen zurückzuhalten. Die Silberspirale darf nicht bis zur Rotglut, sondern nur auf ca. 180 bis 200° C erhitzt werden. In Ermangelung einer Silberspirale kann man eine längere Kupferspirale, deren eines Ende bis außerhalb des Ofens ragt, anwenden.

#### Verbrennung von schwefelhaltigen organischen Substanzen.

Schwefelhaltige Verbindungen können nicht mit Kupferoxyd verbrannt werden, weil das hiebei entstehende Schwefeldioxyd entweicht, und zum Teile von dem Wasser im Chlorkalziumrohre, zum Teile von der Kalilauge aufgenommen wird, wodurch ganz unbrauchbare Resultate erhalten werden. Statt der langen Schicht von grobem Kupferoxyd wendet man in diesem Falle gekörntes Bleichromat an. Letzteres oxydiert das Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd, das in Form von schwer flüchtigem Bleisulfat zurückgehalten wird. Die Verbrennung mit Bleichromat muß bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden als bei Verwendung von Kupferoxyd, weil das Bleichromat leicht schmilzt und sich an das Glas ansetzt, wodurch letzteres springt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 40 (1903), S. 611.

### Verbrennung von metallhaltigen organischen Substanzen.

Enthält die Substanz Alkalien, alkalische Erden oder Kadmium, so bleibt ein Teil des Kohlenstoffes im Rohre als Karbonat zurück. In diesem Falle mischt man die Substanz im Schiffchen mit einem Gemenge von 10 Teilen gepulvertem Bleichromat und 1 Teil Kaliumchromat und verfährt im übrigen wie bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen.

### Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen nach Dumas.

Diese Bestimmung sollte eigentlich im III. Teil unter den gasvolumetrischen Methoden abgehandelt werden: wir wollen sie jedoch an dieser Stelle besprechen, weil sie einen Teil der Verbrennungsanalyse bildet.

Prinzip: Die Substanz wird in einer luftfreien Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale genau so, wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, verbrannt und der entwickelte Stickstoff aufgefangen und gemessen.

Ausführung: Wie die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, so läßt sich auch die des Stickstoffes im offenen und geschlossenen Rohre ausführen. Wir wollen zunächst die

#### a) Bestimmung im geschlossenen Rohre

besprechen.

Der hiezu erforderliche Apparat ist in Fig. 66 abgebildet. Das etwa 75 cm lange, einerseits zugeschmolzene Verbrennungrohr enthält bei *M* eine ca. 15 cm lange Schicht von erbsengroßen Magnesitstücken, dann folgt ein ausgeglühter lockerer Asbestpfropf und hierauf eine 10 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd (*S*). Nun folgt das Schiffchen mit der Substanz (*a*), hierauf gepulvertes Kupferoxyd, das mittels eines spiralig gewundenen Drahtes, mit der Substanz gemischt wird, dann eine ca. 40 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd <sup>1)</sup> und schließlich die Kupferspirale. <sup>2)</sup> Das so beschickte Rohr bringt man nun in den Verbrennungsofen und verbindet es, wie in der Figur ersichtlich, mit einem Azotometer, <sup>3)</sup> das unten, bis etwas oberhalb des Ansatzrohres *r* mit Quecksilber gefüllt ist, auf

<sup>1)</sup> Das Kupferoxyd wird vorher, wie auf S. 312 angegeben, ausgeglüht.

<sup>2)</sup> Die Kupferspirale wird hergestellt, wie auf S. 314 angegeben.

<sup>3)</sup> Nach H. Schiff. Zeitschr. f. anal. Ch. 7 (1868), S. 430 und B. B. XIII, S. 885.

welches, nach F. W. Henle,<sup>1)</sup> 23%ige Kalilauge (300 g KOH in 1 Liter Wasser gelöst) folgt.

Man beginnt den Versuch (bei tiefgestellter Niveaueugel und offenem Azotometer) durch Erhitzen der linken Hälfte der Magnesitschicht *M*, wobei das sich entwickelnde Kohlendioxyd die im Verbrennungsrohre befindliche Luft verdrängt und sich im Azotometer ansammelt. Von Zeit zu Zeit prüft man ob die Luft vollständig verdrängt ist, indem man das Azotometer durch Hochheben der Niveau-

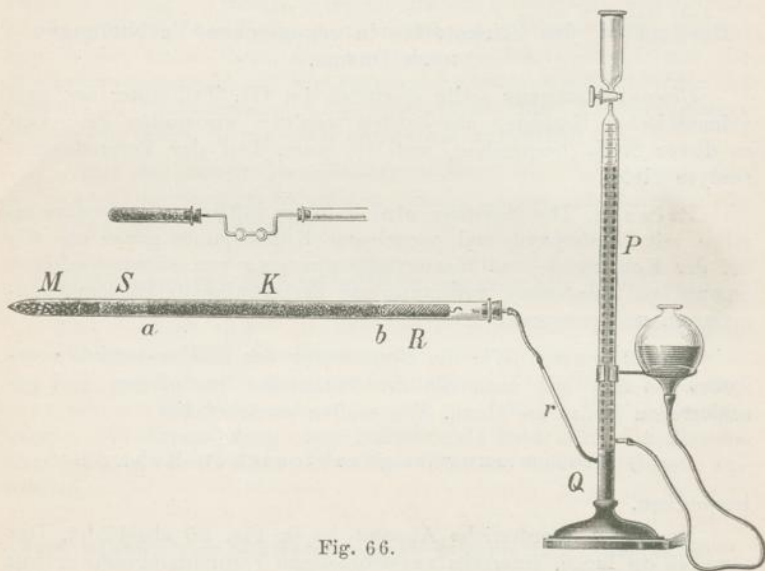


Fig. 66.

kugel mit Kalilauge füllt, den Hahn schließt und beobachtet ob die nachfolgenden Gasblasen vollständig absorbiert werden. Ist dies der Fall, so löscht man die Flammen unter *M*, beginnt bei *R* zu erhitzen und schreitet damit rückwärts, bis ca.  $\frac{3}{4}$  der grobkörnigen Kupferoxydschicht dunkelrotglühend geworden ist. Hierauf beginnt man bei *S* zu erhitzen und schreitet damit wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (S. 311) fort, bis die ganze Röhre, ausgenommen die Magnesitschicht, gleichmäßig dunkelrotglühend ist und kein Stickstoff mehr entwickelt wird.

Das Erhitzen muß so geleitet werden, daß eine langsame, gleichmäßige Stickstoffentwicklung eintritt. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man die Magnesitschicht *M*, um von neuem Kohlendioxyd zu entwickeln, wodurch der im Verbrennungsrohre verbliebene Stick-

<sup>1)</sup> F. W. Henle, Anleitung zur organischen Elementaranalyse.

stoff in das Azotometer übergetrieben wird. Sobald das Volum im Azotometer konstant bleibt, ist der Versuch beendet und es bleibt nur noch übrig, das Volum des Stickstoffes zu messen.

Zu diesem Zwecke entfernt man das Azotometer samt Schlauch vom Verbrennungsrohre, klemmt den Schlauch mit einem Quetschhahne zu, und läßt den Apparat an einem Orte von gleichmäßiger Temperatur mindestens 30 Minuten stehen, bringt hierauf das innere und äußere Niveau auf genau gleiche Höhe und liest das Volum ab. Gleichzeitig notiert man die Temperatur<sup>1)</sup> und den Barometerstand.

Die Berechnung geschieht wie folgt:

Man habe  $a$  g Substanz zur Analyse verwendet und  $V$  *ccm* Stickstoff bei  $t^{\circ}$  C und  $B$  *mm* Barometerstand gefunden. Um das Gewicht des Stickstoffes zu erfahren, reduzieren wir das Volum  $V$  auf  $0^{\circ}$  und 760 *mm* Barometerstand:

Wenn das Gas über Wasser abgesperrt wäre, so hätten wir:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Hierin bedeuten  $B_0$  den auf  $0^{\circ}$  reduzierten Barometerstand und  $w$  die Tension des Wasserdampfes gemessen in Millimeter Quecksilber. Da wir aber den Stickstoff nicht über Wasser, sondern über 23%iger Kalilauge abgesperrt haben und die Tension dieser Lauge nicht gleich, sondern kleiner als die des Wassers ist, so müßte man eine besondere Korrektur hierfür einführen. Nun ist aber die Verminderung der Tension der 23%igen Kalilauge fast gleich der Korrektur, die man zur Reduktion des abgelesenen Barometerstands  $B$  auf  $0^{\circ}$  anbringen müßte. Man kann daher mit hinreichender Genauigkeit den abgelesenen Barometerstand  $B$  ohne Korrektur und die Tension des reinen Wassers anwenden.

Das reduzierte Stickstoffvolum ist daher:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Da 1 *ccm* Stickstoff unter Normalbedingungen 0.0012506 g wiegt,<sup>2)</sup> so wiegen  $V_0$  *ccm* Stickstoff:

$$0.0012506 \cdot V_0 \text{ g}$$

<sup>1)</sup> Zur Messung der Temperatur verwendet man ein empfindliches genau justiertes Thermometer, das man am Azotometer selbst aufhängt.

<sup>2)</sup> Vgl. Stickstoff unter Gasanalyse.

und in Prozenten, wenn  $a$  die angewandte Substanz bedeutet:

$$a : 0.0012506 \cdot V_0 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.12506 \cdot V_0}{a}$$

Setzt man in diese Gleichung den Wert für  $V_0$  ein, so ist:

$$x = \frac{0.12506 \cdot V(B - w) \cdot 273}{760 (273 + t) \cdot a}$$

oder

$$x = 0.04492 \frac{V(B - w)}{(273 + t) \cdot a} = \text{Prozent Stickstoff.}$$

*b)* Bestimmung des Stickstoffes im offenen Rohre.

Die Bestimmung ist im wesentlichen dieselbe wie im geschlossenen Rohre, nur befindet sich der Kohlensäureentwickler außerhalb der Röhre. Denkt man sich das Stück  $M$  in Fig. 66 durch das obenan abgebildete Reagenzglas mit dem Zweikugelhohre ersetzt, so hat man den hierzu dienlichen Apparat.

Man beschickt das lange Reagenzglas mit Natriumbikarbonat, umwickelt es mit einem Kupferdrahtnetz, um eine bessere Wärmeverteilung zu erzielen und verbindet es mittels einer Zweikugelhöhre mit dem Verbrennungsröhre.

Bei  $S$  folgt eine 10 *cm* lange Kupferoxydspirale, dann ein Kupferschiffchen, das die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt enthält, hierauf die lange Schicht von grobem Kupferoxyd und zuletzt die blanke Kupferspirale. Nachdem die Verbindung mit dem Azotometer hergestellt ist, vertreibt man die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd, das durch Erhitzen der Natriumbikarbonatröhre erzeugt wird. Das hierbei entwickelte Wasser sammelt sich größtenteils in der Zweikugelhöhre an. Im übrigen verfährt man wie bei der vorigen Methode.

**Bemerkung:** Der Vorteil dieser Methode gegenüber der vorigen besteht darin, daß man immer dieselbe Röhre verwenden kann, ohne sie jedesmal neu mit Kupferoxyd zu beschicken.

Sehr gut lassen sich Stickstoffbestimmungen in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre (Fig. 60) ausführen. Man beschickt sie genau wie auf Seite 315 für schwer verbrennliche Substanzen angeben, verbindet sie dann mit dem Azotometer, verdrängt die Luft durch  $\text{CO}_2$ , das man in einem Kippschen Apparat (vergl. S. 160) erzeugt und verfährt im Übrigen wie oben angegeben.

**Oxalsäure** =  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ; Mol.-Gew. = 90.016.

**Bestimmungsformen:** Calciumoxyd ( $\text{CaO}$ ) und Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ).



**Bestimmung als Calciumoxyd.**

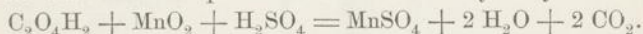
Man versetzt die neutrale Alkalioxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit kochender Chlorkalziumlösung, läßt 12 Stunden stehen, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt das Kalziumoxalat naß im Platintiegel, wägt das Kalziumoxyd  $p$  und berechnet daraus die Oxalsäure:

$$\text{CaO} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = p : x$$

$$x = \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{CaO}} \cdot p$$

**Bestimmung als Kohlendioxyd.**

Prinzip: Die Methode gründet sich darauf, daß die Oxalsäure durch Erwärmen mit karbonatfreiem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert wird:



Ausführung: Man bringt das abgewogene Oxalat mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge karbonatfreien Braunsteines entweder in den Bunsenschen Zersetzungsapparat (Fig. 50, S. 282), oder in den Fresenius-Classenschen Apparat (Fig. 51, S. 286) und verfährt im übrigen genau so, wie bei der Kohlendioxydbestimmung angegeben. Hat man  $p$  g  $\text{CO}_2$  gefunden, so entsprechen diese:

$$p \cdot 1.0229 \text{ g} = \text{Oxalsäure } (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4).$$

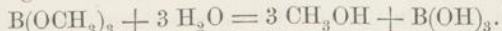
Bemerkung: Beide Methoden liefern recht genaue Resultate. Weit bequemer jedoch als auf gravimetrischem läßt sich die Oxalsäure auf volumetrischem Wege bestimmen (vgl. II. Teil, Maßanalyse).

**Borsäure =  $\text{HBO}_2$ ; Mol.-Gew. = 44.01.**

Bestimmungsform: Bortrioxyd ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

**Bestimmung als Bortrioxyd nach der Methode von Rosenbladt-Gooch.<sup>1)</sup>**

Prinzip: Alkali- und Erdalkaliborate geben bei der Destillation mit azetonfreiem, absolutem Methylalkohol und Essigsäure alles Bor als Borsäuremethylester, eine bei  $65^\circ \text{C}$  siedende Flüssigkeit, ab. Fängt man den Borsäuremethylester über einer gewogenen Menge Kalk bei Gegenwart von Wasser auf, so wird er vollständig verseift:



Die entstandene Borsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Kalziumborat. Verdampft man nun zur Trockene, glüht und wägt, so gibt die Gewichtszunahme die Menge des  $\text{B}_2\text{O}_3$  an.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. annl. Ch. XXVI (1887), S. 18 und 364.

Ausführung: Zunächst glüht man ca. 1 g reinsten Kalk in einem geräumigen Platintiegel bis zum konstanten Gewichte vor dem Gebläse aus, bringt so viel wie möglich davon in den als Vorlage dienenden trockenen Erlenmeyerkolben (Fig. 66) und stellt den Tiegel mit dem geringen Rest an Kalk vorläufig bei Seite in den Exsikkator.

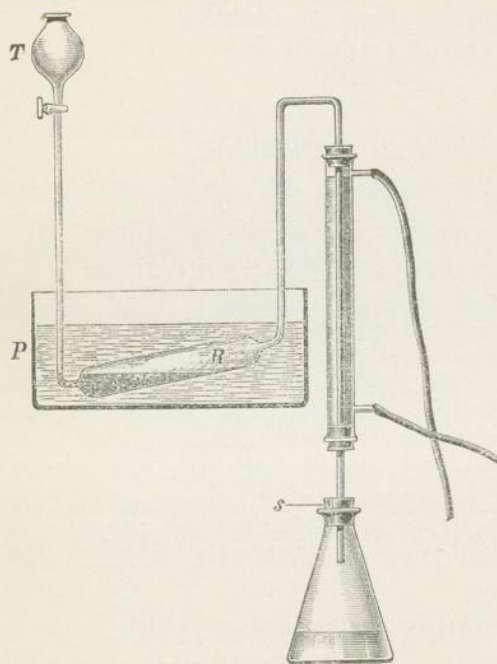


Fig. 66.

Den im Kolben befindlichen Kalk löscht man durch vorsichtigen Zusatz von ca. 10 *ccm* Wasser und verbindet den Kolben dann, wie in der Figur ersichtlich, mit dem Destillationsapparat.<sup>1)</sup>

Nun wird die wässrige Lösung des Alkaliborats, welche nicht mehr als 0.2 g  $B_2O_3$  enthalten soll, mit Lackmus oder Lackmoidlösung und hierauf tropfenweise mit Salzsäure eben bis zur Rotfärbung versetzt. Hierauf fügt man einen Tropfen verdünnter Natronlauge und dann einige Tropfen Essigsäure hinzu und bringt die so vorbereitete, ganz

schwach essigsaurer Lösung<sup>2)</sup> durch das Trichterrohr *T* in die pipettenförmige, 200 *ccm* fassende Retorte *R*, spült das Trichterrohr dreimal mit 2—3 *ccm* Wasser nach und schließt den Hahn. Man destilliert nun die Flüssigkeit, indem man die Retorte in dem kleinen Paraffinbad *P* auf höchstens 140° C erhitzt und fängt die abdestillierende Flüssigkeit in der Vorlage über Kalk auf.

<sup>1)</sup> Damit die Luft aus dem Kolben entweichen kann, ist der Kork *s* mit einem seitlichen Einschnitt versehen.

<sup>2)</sup> Es ist unbedingt notwendig, die Hauptmenge des Alkalis durch Salzsäure zu neutralisieren und hierauf den geringen Rest desselben mit Essigsäure. Würde man alles Alkali durch Essigsäure neutralisieren, so würde keine, oder höchstens nur geringe Spuren von Borsäure bei der nachfolgenden Destillation mit Alkohol in die Vorlage gelangen.

Ist alle Flüssigkeit abdestilliert, so senkt man das Paraffinbad, läßt die Retorte ein wenig abkühlen, gießt 10 *ccm* absoluten, azetonfreien Methylalkohol durch das Trichterrohr hinzu und destilliert ab. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Nach der dritten Destillation fügt man 2—3 *ccm* Wasser und einige Tropfen Eisessig hinzu, bis der Retorteninhalte deutlich rot wird,<sup>1)</sup> dann 10 *ccm* Methylalkohol, destilliert wieder und hierauf noch zwei weiteremal mit je 10 *ccm* Methylalkohol. Nun befindet sich alle Borsäure in der Vorlage. Man schüttelt kräftig um und läßt verkorkt 1—2 Stunden stehen, um sicher zu sein, daß der Borsäuremethylester vollständig verseift ist, gießt den Inhalt der Vorlage in eine ca. 200 *ccm* fassende Platinschale und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade zur Trockene. Hierbei darf der Alkohol unter keinen Umständen zum Sieden kommen. Um die kleinen Reste Kalk, welche an der Wandung der Vorlage haften, in die Schale zu bekommen, bringt man einen Tropfen ganz verdünnter Salpetersäure in die Vorlage und benetzt damit, durch geschicktes Neigen und Drehen derselben, die ganze Wandung, spült mehrmals mit Wasser in die Platinschale aus und verdampft zur Trockene, was jetzt im kochenden Wasserbade geschehen kann, weil der Alkohol ganz vertrieben ist. Dann wird die Schale sorgfältig über kleiner Flamme zum Glühen erhitzt, um das vorhandene Kalziumazetat<sup>2)</sup> zu zerstören, erkalten gelassen, mit wenig Wasser aufgeweicht und ohne Verlust in den Platintiegel, worin der Kalk ausgeglüht wurde, gespült. An der Wandung der Platinschale haften größere Mengen grau- bis schwarzgefärbten Kalkes und Kohle, die man in 1—2 Tropfen ganz verdünnter Salpeter- oder Essigsäure löst und in den Tiegel spült. Der Tiegelinhalt wird im Wasserbade zur Trockene verdampft, dann mit aufgesetztem Deckel schwach, später stark bis zu konstantem Gewicht geglüht. Die Gewichtszunahme ist  $B_2O_3$ .

Bemerkung: Diese Methode liefert tadellose Resultate, auch bei Gegenwart von großen Mengen anderer Salze. Freie Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelsäure dürfen nicht anwesend sein, weil diese mit überdestillieren und mit der Borsäure gewogen würden. Anstatt über Kalk, kann man den Borsäuremethylester über einer ganz verdünnten Ammonkarbonatlösung auffangen und diese sofort nach der Destillation mit dem gelöschten Kalk in der Platinschale verdampfen; ich ziehe aber vor, wie vorher angegeben, zu arbeiten.

Ist man im Besitze eines großen, 80—100 *cm* fassenden Platintiegels, so kann das Eindampfen in diesem direkt vorgenommen

<sup>1)</sup> Durch mehrmalige Destillation nimmt der Retorteninhalte eine schwach alkalische Reaktion an, was man an der Blaufärbung des Lackmus erkennt.

<sup>2)</sup> Herrührend von der überschüssig zugesetzten Essigsäure.

werden, wobei es vorteilhaft ist, den Tiegel in eine ringförmig gewundene Kupfer- oder Zinnröhre zu stellen, durch welche Wasserdampf geleitet wird (vgl. S. 27, Fig. 17). Auf diese Weise kriecht das Kalziumazetat nicht über die Gefäßwandungen, was sonst sehr leicht geschieht; auch findet kein Stoßen statt.

#### Bestimmung von Borsäure in Silikaten, Email etc.

Die feingepulverte Masse wird mit der vierfachen Menge Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug, der alle Borsäure enthält, auf ein kleines Volum verdampft, die Lösung mit Salzsäure eben angesäuert, hierauf einen Tropfen verdünnte Natronlauge, und dann einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt, und einerlei, ob sich hiebei Kieselsäure ausscheidet oder nicht, direkt in die Gooch'sche Retorte gebracht und, wie oben angegeben, behandelt.

Bemerkung: Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor kann die Bestimmung der Borsäure getrost wie oben angegeben ausgeführt werden, wenn man Essigsäure zur Freisetzung der Borsäure verwendet, nicht aber bei Verwendung von Salpetersäure, wozu aber auch durchaus keine Veranlassung gegeben ist. Bei Gegenwart von Chloriden wäre es ebensowenig statthaft Salpetersäure zu verwenden.

#### Bestimmung der Borsäure in Mineralwässern.

Wir müssen hier verschieden verfahren, je nachdem ein an Borsäure reiches oder armes Mineralwasser vorliegt.

Bei borsäurereichen Quellen, solchen, welche im Kilogramm 0.1 und mehr  $B_2O_3$  enthalten,<sup>1)</sup> verdampft<sup>2)</sup> man das eingewogene Quantum (200—300 ccm) Wasser auf ein kleines Volum, filtriert vom ausgeschiedenen Kalzium- und Magnesiumkarbonat ab, konzentriert das Filtrat, säuert es ganz schwach mit Salzsäure an, fügt einen Tropfen verdünnter Natronlauge und hierauf einige Tropfen Essigsäure hinzu und verfährt im übrigen wie auf Seite 322 angegeben.

Bei borsäurearmen Quellen,<sup>3)</sup> und dazu zählt die größte Mehrzahl der Mineralwässer, muß ein sehr großes Wasserquantum zur Bestimmung der Borsäure verwendet werden. Man dampft 10—15 l des Wassers in einer großen Berliner Porzellanschale auf ca. 1 l ein,<sup>4)</sup> filtriert von den ausgeschiedenen Salzen, die nie Borsäure ent-

<sup>1)</sup> Die Tarasper Quellen Lucius und Emerita enthalten z. B. 0.57 und 0.46%  $BO_2$ .

<sup>2)</sup> Reagiert das Wasser alkalisch, so dampft man es ohne weiteres ein; wenn nicht deutlich alkalisch, so setzt man Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und verdampft erst dann.

<sup>3)</sup> Vgl. auch B. B. 34 (1901), S. 3611.

<sup>4)</sup> Vgl. Fußnote 2.

halten, ab, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser gründlich aus und verdampft Filtrat und Waschwasser zur salzfeuchten Masse im Wasserbade. Bleibt hierbei nur ein geringer, 5—6 g nicht überschreitender Rückstand, so löst man ihn wieder auf, säuert mit Essigsäure an, bringt die Lösung in die Goochsche Retorte und verfährt, wie auf Seite 322 angegeben. Meistens bleibt aber ein so großer Rückstand, daß man ihn nicht bequem in die Retorte bringen und darin weiter verarbeiten kann. In diesem Falle muß die Borsäure vorher extrahiert werden. Zu diesem Zwecke säuert man den salzfeuchten Eindampfrückstand mit etwas Salzsäure an, verreibt ihn mit absolutem Alkohol, spült ihn mit absolutem Alkohol in einen Kolben, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen. Die Borsäure befindet sich nun in der alkoholischen Lösung. Man filtriert, wäscht mit 96%igem Alkohol gehörig aus, verdünnt stark mit Wasser, versetzt mit 1 g Natriumhydroxyd, destilliert den Alkohol ab (vgl. Bemerkung) und dampft den wässerigen Rückstand zur salzfeuchten Masse ein. Diesen Rückstand säuert man wieder mit Salzsäure an und wiederholt das oben geschilderte Extrahieren und Abdestillieren des Alkohols nach Zusatz von Wasser und 1 g Natriumhydroxyd. Ist der nun erhaltene Salzurückstand nicht zu groß, so glüht man ihn schwach, um die organischen Substanzen zu zerstören, laugt mit Wasser aus, filtriert von der Kohle ab, säuert schwach mit Salzsäure an, fügt einige Tropfen Natronlauge, bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann Essigsäure, bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, bringt die so vorbereitete Lösung in die Goochsche Retorte und verfährt, wie auf Seite 322 angegeben.

Bemerkung: Beim Abdestillieren des Alkohols ist es unbedingt notwendig, viel Wasser und Natriumhydroxyd zuzusetzen, weil sonst leicht Borsäure verloren gehen kann. Ich empfehle stets, das alkoholische Destillat mittels der Kurkumareaktion folgendermaßen auf Borsäure zu prüfen. Man extrahiert einige Schnitzel Kurkumawurzel mit Weingeist, bringt 2—3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende alkoholische Lösung nebst einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Bei Gegenwart von  $\frac{2}{1000}$  mg Borsäure tritt nach Fr. Henz eine schwache aber deutliche, bei Gegenwart von  $\frac{2}{100}$  mg eine sehr starke rotbraune Färbung auf, welche mit Natronlauge charakteristisch blauschwarz wird.

Findet man auf diese Weise Borsäure in dem alkoholischen Destillat, so muß es wiederum mit Wasser und mehr Natronlauge versetzt und destilliert werden.

**Molybdänsäure =  $H_2MoO_4$ ; Mol.-Gew. = 162·016.**

Die Bestimmung der Molybdänsäure ist Seite 211 bereits besprochen worden.

**Weinsäure =  $H_6O_6C_4$ ; Mol.-Gew. = 150·048.**

Die Zusammensetzung der freien Weinsäure, sowie die der Tartrate ermittelt man durch Elementaranalyse, siehe Seite 310 ff.

### **Meta- und Pyrophosphorsäure**

oxydiert man stets zu Phosphorsäure, welche, wie unten angegeben, bestimmt wird.

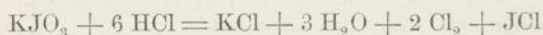
**Jodsäure =  $HJO_3$ ; Mol.-Gew. = 175·978.**

**Bestimmungsform: Jodsilber ( $AgJ$ ).**

Zur Bestimmung der Jodsäure als Silberjodid säuert man die Lösung des Alkalijodats mit Schwefelsäure an und fügt Schwefeldioxydlösung zu, bis die zuerst durch ausgeschiedenes Jod gelb gewordene Lösung wieder farblos ist, fügt alsdann Silbernitrat im Überschusse hinzu und hierauf Salpetersäure in reichlicher Menge, erhitzt zum Sieden und bestimmt das ausgeschiedene Silberjodid nach Seite 243.

Die Jodate durch Glühen in Jodide überzuführen geht nicht an, weil die Umwandlung oberhalb der Verflüchtigungstemperatur des Jodids stattfindet; sie ist daher nicht quantitativ. Ganz speziell gilt dies für das Natriumjodat, welches erst bei Weißglut in Jodid übergeht. Das Kalium- und Silberjodat sind viel leichter zersetzbar, es verflüchtigt sich aber dabei stets etwas Jodid. Weit sicherer als auf gravimetrischem Wege wird die Jodsäure, ebenso die Perjodsäure, auf maßanalytischem Wege bestimmt (vgl. II. Teil, Jodometrie).

Zur Bestimmung der in einem Jodat vorhandenen Metalle zerstört man das Jodat durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure, wobei unter Entwicklung von Chlor und Chlorjod die Metalle in Chloride übergeführt werden:



die man nach dem Vorhergehenden abscheidet und bestimmt.

## **IV. Gruppe.**

Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Thio-  
schwefelsäure, Chromsäure, Vanadinsäure,  
Perjodsäure.

**Phosphorsäure =  $H_3PO_4$ ; Mol.-Gew. = 98·024.**

**Bestimmungsformen:**

**Magnesiumpyrophosphat ( $Mg_2P_2O_7$ ),**

Ammoniumphosphormolybdat  $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 12 \text{ MoO}_3)$ .

Phosphormolybdänsäureanhydrid  $(\text{P}_2\text{O}_5, 24 \text{ MoO}_3)$ .

1. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach B. Schmitz.

Bis vor kurzem geschah die Fällung der Phosphorsäure immer in der Kälte, aber nach den Versuchen von H. Neubauer<sup>1)</sup> und Gooch<sup>2)</sup> geht hervor, daß es auf diese Weise schwer fällt, das Magnesiumammoniumphosphat rein zu erhalten, bald ist es mit  $\text{Mg}_3\text{PO}_4$ , bald mit  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$  verunreinigt. Nimmt man aber die Fällung nach B. Schmitz<sup>3)</sup>, K. K. Järvinen<sup>4)</sup> und G. Jörgensen<sup>5)</sup> in der Hitze vor, so erhält man stets das Magnesiumammoniumphosphat,  $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ , in ganz reinem, grobkristallinischem Zustand.

Ausführung: Man versetzt die Alkaliphosphatlösung mit etwas Salzsäure, fügt einen großen Überschuß Magnesiamixtur<sup>6)</sup> und 10–20 *ccm* einer gesättigten Ammonchloridlösung hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Nun läßt man 2 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>/<sub>10</sub>iges Ammoniak unter beständigem Umrühren langsam zufließen, bis der Niederschlag anfängt sich abzusecheiden und reguliert dann den Ammoniakzufluß, so daß ca. 4 Tropfen pro Minute der Lösung zugesetzt werden. Entsteht eine milchartige Trübung, so muß diese in Salzsäure wieder gelöst werden. Man muß sehr darauf achten, daß der zuerst ausfallende Niederschlag kristallinisch ist. In dem Maße wie der Niederschlag sich ausscheidet, beschleunigt man den Zufluß des Ammoniaks, bis die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht. Nun läßt man erkalten, fügt dann  $\frac{1}{5}$  des Flüssigkeitsvolums konzentrierten Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Der Niederschlag wird mit 2 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Ammoniak dreimal durch Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, dann bei 100° getrocknet und nach Seite 57 gegläht und gewogen. Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel zu filtrieren und im elektrischen Ofen zu glühen und das zurückbleibende  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zu wägen.

Beträgt das Gewicht des  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *p g*, so berechnet sich die Menge  $\text{PO}_4$  nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2 \text{ PO}_4 &= p : s \\ s &= \frac{2 \cdot \text{PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> H. Neubauer, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439.

<sup>2)</sup> F. A. Gooch, Zeitschr. f. anorgan. Ch. XX, S. 135.

<sup>3)</sup> B. Schmitz, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, S. 512.

<sup>4)</sup> K. K. Järvinen, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1905, S. 333.

<sup>5)</sup> G. Jörgensen, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, S. 278.

<sup>6)</sup> Die Magnesiamixtur bereitet man nach Schmitz durch Lösen von 55 *g* kristallisiertem Magnesiumchlorid und 105 *g* Ammoniumchlorid zu einem Liter in Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zufügt.

und in Prozenten, wenn a die angewandte Substanz bedeutet:

$$a : \frac{2 \text{ PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p = 100 : x$$
$$x = \frac{200 \cdot \text{PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot \frac{p}{a} = \text{Prozent PO}_4.$$

#### Lösen und Wiederfällen des geglühten Magnesiumpyrophosphats.

Will man das geglühte Magnesiumpyrophosphat lösen und wieder fällen, so legt man den Tiegel samt Deckel in ein Becherglas, fügt Wasser hinzu, so daß der Tiegel ganz damit bedeckt wird, und hierauf etwas überschüssige konzentrierte Salzsäure, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im Wasserbade unter häufigem Umschwenken. Hat sich der Niederschlag gelöst, so setzt man das Erhitzen noch 3—4 Stunden fort, um sicher zu sein, daß die Pyrophosphorsäure vollständig in die Orthosäure übergeführt worden ist, was immer der Fall ist, wenn die Menge des Magnesiumpyrophosphats 0.2 g nicht übersteigt. Die Dauer dieser Umwandlung ist übrigens von der Säuremenge abhängig. Je mehr Säure vorhanden ist, desto rascher geschieht die Umwandlung.

Nachdem die Flüssigkeit lange genug erhitzt worden ist, entfernt man den Tiegel und Deckel, spült beide ab, fügt 2—5 *ccm* Magnesiummischung und 5 *ccm* konzentrierte Ammonchloridlösung hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt wie oben angegeben unter beständigem Umrühren mit 2½%igem Ammoniak etc.

Die auf Seite 327 beschriebene Methode zur Abscheidung der Phosphorsäure ist nicht anwendbar, wenn die Substanz gleichzeitig alkalische Erden oder schwere Metalle enthält. In solchen Fällen scheidet man die Phosphorsäure zuerst als Ammonphosphormolybdat ab und bestimmt hierin nach einer der unten angeführten Methoden die Phosphorsäure.

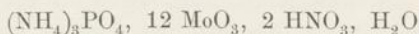
#### Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat nach vorangegangener Fällung als Ammonphosphormolybdat.

Diese zuerst von Sonnenschein angegebene Methode hat im Laufe der Zeit eine große Anzahl von Modifikationen erfahren, welche hier alle zu erwähnen unnütz sein würde. Ich begnüge mich damit, das Fällungsverfahren von Woy<sup>1)</sup>, eines der raschesten und genauesten, zu beschreiben. Zunächst sei erwähnt, daß die Molybdatmethoden immer anwendbar sind, wenn die Phosphorsäure als Orthophosphorsäure vorliegt, auch bei Gegenwart beliebiger Metalle.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 21, (1897) S. 442, 469.



Prinzip: Versetzt man eine Phosphatlösung mit Ammonnitrat, genügend Salpetersäure und einem geringen Überschusse an Ammonmolybdat, so fällt bei beginnender Siedehitze sofort alle Phosphorsäure als gelbes Ammonphosphormolybdat aus. Der gelbe Niederschlag besitzt nach Fr. Hundeshagen die Zusammensetzung:



und erhält immer, wenn genügend Molybdänsäure vorhanden ist, auf 1 Mol.  $P_2O_5$ , 24 Mol.  $MoO_3$ . Mehr Molybdänsäure, als obiger Formel entspricht, enthält der Niederschlag nie, ist aber stets durch geringe Mengen der in der Lösung vorhandenen Metalle etwas verunreinigt, auch wenn nur Alkalien zugegen sind. Löst man aber den Niederschlag, nach Dekantation der überstehenden klaren Lösung, in Ammoniak, fügt noch ein wenig Ammonmolybdat hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden und fällt mit Salpetersäure, so erhält man ihn völlig rein.

Ferner ist zu bemerken, daß die Lösung weder Kieselsäure noch organische Substanzen<sup>1)</sup> und nur wenig Chloride (am besten keine) enthalten darf, dagegen muß sie reichlich Salpetersäure enthalten, und zwar erfordert 1 g  $P_2O_5$  11.6 g  $HNO_3$  zur Ausfällung; ein Überschuß bis zu 35.5 g übt keine störende Wirkung aus. Durch mehr Salpetersäure wird der Niederschlag gelöst, aber durch Vermehren des Ammonmolybdats wird die lösende Wirkung der Salpetersäure aufgehoben, und zwar wird durch 1 g Ammonmolybdat 55.7 g Salpetersäure unwirksam gemacht. Der Zusatz von Ammonnitrat begünstigt nicht nur die Bildung des Niederschlages, sondern ist absolut notwendig und in einer Menge von ca. 5% genügend.

#### Erforderliche Lösungen nach Woy.

1. Eine 3%ige Ammonmolybdatlösung, erhalten durch Lösung von 120 g käuflichen Ammonmolybdats  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4 H_2O$  zu 4 l (1 ccm fällt 0.001 g  $P_2O_5$ ).
2. Eine Ammonnitratlösung, erhalten durch Lösen von 340 g Ammonnitrat zu 1 l.
3. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.153 (25%  $HNO_3$  enthaltend).

<sup>1)</sup> Nach Hundeshagen (Zeitschr. f. anal. Ch. 28, S. 164) und Eggerz (Journ. f. pr. Ch. 79, S. 496) verzögert die Anwesenheit der Weinsäure und Oxalsäure die Bildung des gelben Niederschlages, ja verhindert sie unter Umständen ganz. Nach Hanns v. Jüptner dagegen (Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenw. 1894, S. 471) ist dies nicht der Fall; er empfiehlt sogar Weinsäure der Molybdänsäure zuzusetzen, wenn es sich um die Bestimmung der Phosphorsäure im Eisen handelt, weil dadurch eine Verunreinigung des Niederschlages durch Molybdänsäure und Eisenoxyd vermieden wird.

4. Als Waschflüssigkeit 200 g Ammonitrat und 160 ccm Salpetersäure, zu 4 l gelöst.

Ausführung der Fällung nach Woy.

Man verwende stets 50 ccm Lösung, welche höchstens 0.1 g  $P_2O_5$  enthalten soll. Enthält sie mehr als 0.1 g  $P_2O_5$  pro 50 ccm, so verwendet man einen Bruchteil der Lösung und ergänzt das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 ccm.

Die so erhaltenen 50 ccm der neutralen oder schwach salpetersauren Lösung bringt man in ein 400 ccm fassendes Becherglas, fügt für 0.1 g  $P_2O_5$  30 ccm Ammonitrat und 10–20 ccm Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Blasenwerfen. Gleichzeitig erhitzt man die nötige Menge (in diesem Fall 120 ccm)<sup>1)</sup> Ammonmolybdatlösung in einem zweiten Becherglase ebenfalls bis zum Blasenwerfen und gießt sie durch einen Glastrichter mit eingeschliffenem Hahne in dünnem Strahle, unter stetem Umschwenken, mitten in die heiße Phosphatlösung. Das gelbe Ammoniumphosphormolybdat scheidet sich augenblicklich ab, und zwar quantitativ. Man schwenkt das Becherglas noch ca. 1 Minute um und läßt dann  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, dekantiert einmal mit 50 ccm heißer Waschflüssigkeit, löst den Niederschlag hierauf in 10 ccm 8 $\frac{0}{10}$ igem Ammoniak, fügt 20 ccm Ammonitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Ammonmolybdat hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und setzt 20 ccm heiße Salpetersäure durch den oben erwähnten Tropftrichter tropfenweise unter Umschwenken hinzu. Der Niederschlag scheidet sich sofort wieder ab und ist nunmehr rein. Nach 10 Minuten wird filtriert, dann in warmem 2 $\frac{1}{2}$  $\frac{0}{10}$ igem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam in der ammoniakalischen Flüssigkeit wieder löst. Nun fügt man nach Schmitz<sup>2)</sup> einen Überschuß saurer Magnesiamixtur hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein läßt man unter beständigem Umrühren aus einer Bürette ca. 2 $\frac{1}{2}$  $\frac{0}{10}$  iges Ammoniak möglichst schnell, bis die Flüssigkeit schwach rot erscheint, zuffießen und läßt erkalten,

1) Zur Fällung

verwende man:

von g	Ammonmolybdat	Ammonnitrat	Salpetersäure
$P_2O_5$			
0.1 g	120 ccm	30 ccm	19 ccm
0.01 g	15 ccm	20 ccm	10 ccm
0.005 g	15 ccm	20 ccm	10 ccm
0.002 g	10 ccm	15 ccm	5 ccm
0.001 g	10 ccm	15 ccm	5 ccm

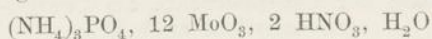
Bei Verwendung von 0.5 g Substanz sind für jedes Proz.  $P_2O_5$  5 ccm Molybdatlösung zu verwenden.

2) loc. cit.

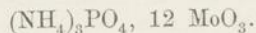
fügt dann  $\frac{1}{5}$  des Flüssigkeitsvolumens konzentrierten Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Im übrigen wird der Niederschlag, wie auf Seite 327 angegeben, weiter behandelt.

## 2. Direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat nach Finkener.

Der nach Seite 329 abgeschiedene, gelbe Niederschlag von der Zusammensetzung:



hinterläßt nach Finkener, nach längerem Erhitzen auf  $160\text{--}180^\circ \text{C}$ , reines Ammoniumphosphormolybdat von der Zusammensetzung:



Theoretisch enthält dieser Körper  $3.782\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Multipliziert man das Gewicht des gefundenen, bis zum konstanten Gewicht getrockneten Niederschlages mit  $0.0378$ , so sollte man die wirklich vorhandene Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhalten. Finkener fand so etwas zu niedrige Zahlen, richtige jedoch unter Benützung des Faktors  $0.03794$ .<sup>1)</sup> Hundeshagen<sup>2)</sup> erhielt richtige Zahlen bei Anwendung des Faktors  $0.03753$ , was durch Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigt wird.<sup>3)</sup>

Ausführung: Man scheidet die Phosphorsäure nach der Vorschrift von Woy (S. 330) durch doppelte Fällung mit Ammonmolybdat ab, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit der auf Seite 330 angegebenen Waschflüssigkeit, bis keine Braunfärbung mehr durch Ferrocyankalium erzeugt wird, trocknet in einem Luftstrome bei  $160^\circ \text{C}$  im Paulschen Trockenschranke bis zum konstanten Gewichte und wägt. Sollte sich der Niederschlag ein wenig grünlich färben, so fügt man ein kleines Kriställchen Ammonnitrat und ein solches von Ammonkarbonat hinzu und erhitzt wieder, wobei der Niederschlag sofort eine homogene gelbe Farbe annimmt.

Bemerkung: Wie die Belegzahlen von Hundeshagen und Steffan zeigen, liefert diese Methode sehr exakte Resultate. Steffan arbeitete genau nach der Vorschrift Finkeners, indem er die Ausfällung der Phosphorsäure in der Kälte mit einer  $33\%$ igen Ammonmolybdatlösung vornahm und nach 24stündigem Stehen filtrierte. Es ist aber durchaus nicht notwendig, wie schon Hundeshagen

<sup>1)</sup> B. B. II (1878), S. 1640.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII (1893), S. 144.

<sup>3)</sup> Al. Steffan fand in  $50 \text{ ccm}$  einer Kaliumphosphatlösung mit  $0.0989 \text{ g P}_2\text{O}_5$  in vier Versuchen nach Finkener:

I	II	III	IV
0.0994	0.0994	0.0995	0.0992 $\text{g P}_2\text{O}_5$ .

erwähnt, mit einer so konzentrierten Molybdatlösung zu arbeiten. Die Fällung mit einer 3%igen Lösung in der Hitze, nach Woy, liefert ebenso exakte Zahlen, und da die Filtration wenige Minuten nach der Fällung vorgenommen werden kann, so ist das Woy'sche Fällungsverfahren sehr zu empfehlen. Auch bei Gegenwart von viel Eisen liefert diese Methode gute Resultate und eignet sich daher zur Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen.

### 3. Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdän-säureanhydrid nach Woy.

Der wie bei der vorigen Methode erhaltene Niederschlag von Ammonphosphormolybdat wird schwach gegläht, wobei ein schwarzgrüner Rückstand bleibt, von der Zusammensetzung  $24 \text{ MoO}_3, \text{ P}_2\text{O}_5$  mit 3.946%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das Glühen des Niederschlages geschieht wie folgt: Man legt auf den Boden eines Nickeltiegels eine 2 mm dicke Scheibe von ausgeglähter Asbestpappe oder die Porzellanscheibe eines Goochtiegels, stellt den Goochtiegel mit dem Niederschlage in den Nickeltiegel, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt anfangs gelinde, später stärker, so aber, daß der Boden des Nickeltiegels nur schwach rotglühend wird. Hat sich der Tiegelinhalt gleichmäßig blauschwarz gefärbt, so läßt man im Exsikkator erkalten und wägt im bedeckten Tiegel.

Diese Methode ist rasch ausführbar und liefert auch bei Gegenwart von Eisen und Aluminium sehr gute <sup>1)</sup> Resultate.

### Bestimmung des Phosphors und Siliziums in Eisen und Stahl.

Die Bestimmung dieser beiden Elemente wird meistens in derselben Probe ausgeführt, und zwar muß die Kieselsäure stets vor der Abscheidung der Phosphorsäure entfernt werden.

Da Phosphor und Silizium im Eisen als Phosphid und Silizid vorhanden sind, so darf das Eisen nicht durch zu verdünnte Salpetersäure gelöst werden, weil leicht Phosphor- und Siliziumwasserstoff entweichen und hiedurch namhafte Verluste entstehen könnten.

Man verfährt wie folgt:

#### Bestimmung des Siliziums.

Ca. 5 g der zerkleinerten, vorher mit Äther gewaschenen Eisenprobe (vgl. S. 171, Fußnote) bringt man in ein 500 ccm

<sup>1)</sup> Al. Steffan fand in 50 ccm einer Kaliumphosphatlösung mit 0.0989 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach Woy in drei Versuchen:

I	II	III
0.0988	0.0992	0.0986 g $\text{P}_2\text{O}_5$

und in einer Lösung mit 5 g Eisen in Form von Nitrat und 0.0099 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach Woy 0.0099 und nach Finkener 0.0099 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

fassendes Becherglas, übergießt unter gut ziehender Kapelle sofort mit 60 *ccm* Salpetersäure (1 Volumen konzentrierte Salpetersäure [spezifisches Gewicht 5·4] + 1 Volumen Wasser) und bedeckt mit einem Uhrglase. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein, wobei massenhaft braune Dämpfe entwickelt werden. Sobald die Entwicklung nachläßt, erhitzt man auf einem Drahtnetze langsam zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis alles Eisen gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nun spült man den Inhalt des Becherglases in eine 250 *ccm* fassende Berliner Porzellanschale, verdampft im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz und dann über freier Flamme bis zur Trockene unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe. Man achte dabei darauf, daß sich am Boden der Schale nicht ein Kuchen von basischem Eisennitrat festsetzt, weil sonst bei dem nachfolgenden Glühen die Schale unfehlbar springen würde. Die trockene Masse muß ein loses Pulver darstellen. Ist das Trocknen so weit gediehen, so erhitzt man stärker bis zum Glühen, das so lange unterhalten wird, bis alles Ferrinitrat in Oxyd verwandelt ist, was man daran erkennt, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Durch diese Prozedur werden die durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe entstandenen organischen Substanzen zerstört und die Kieselsäure entwässert. Man behandelt nun den Rückstand nach dem Erkalten mit 50 *ccm* konzentrierter Salzsäure und erhitzt unter beständigem Umrühren fast zum Sieden, wobei sich das Eisenoxyd und das gebildete Eisenphosphat leicht lösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt.<sup>1)</sup>

Hat sich alles Eisenoxyd gelöst, so verdampft man zur Trockene, befeuchtet mit 2—3 *ccm* Salzsäure, läßt 10 Minuten stehen, fügt Wasser hinzu und filtriert durch ein sehr kleines Filter, wäscht zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und schließlich mit heißem Wasser, verbrennt naß im Platintiegel und wägt. Die so erhaltene Kieselsäure ist meist eisenoxydhaltig, darum versäume man nie, sie wie folgt auf Reinheit zu prüfen. Man übergießt die rohe Kieselsäure mit 1 *ccm* Wasser, fügt 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 2 *ccm* reine Flußsäure hinzu, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und vertreibt den geringen Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen des auf einem Dreiecke schräg gestellten Tiegels über bewegter Flamme. Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, erhitzt man sorgfältig zum Glühen, dann einige Minuten über einem guten Teclubrenner, wägt das zurückbleibende Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und zieht dessen Gewicht von dem der Rohkieselsäure ab; die Differenz gibt die wahre Kieselsäuremenge (p), woraus das Silizium nach dem Ansatz berechnet wird:

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von Graphit bleibt auch dieser mit der Kieselsäure zurück.

$$\text{SiO}_2 : \text{Si} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p$$

und in Prozenten, wenn  $a$  die angewandte Menge der Substanz bedeutet:

$$a : \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Si.}$$

Bemerkung: War die Rohkieselsäure nach dem Glühen grau gefärbt (was bei Anwesenheit von Graphit immer der Fall ist), so wägt man sie nicht, sondern fügt etwas reine Soda und ganz wenig Salpeter hinzu und schmilzt, wodurch der Graphit vollständig verbrennt. Die Schmelze löst man in Wasser, bringt die Lösung in eine kleine Porzellanschale, säuert mit Salzsäure an, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit wenig konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert, verbrennt naß und wägt. Eine weitere Reinigung der so erhaltenen Kieselsäure ist nicht nötig.

#### Bestimmung des Phosphors.

In dem salzsauren, eisenhaltigen Filtrat der Kieselsäure, das allen Phosphor als Phosphorsäure enthält, bestimmt man letztere entweder nach

- a) der Azetatmethode oder nach
- b) der Molybdatmethode.

Beide liefern nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen gleich gute Resultate.

##### a) Die Azetatmethode von A. A. Blair.

Das Filtrat von der Kieselsäure verdünnt man in einem Bechergläse auf ca. 400 *ccm* mit Wasser, fügt Ammoniak hinzu, bis ein bleibender Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht, hierauf 200 *ccm* gesättigte wässrige, schweflige Säure und erwärmt allmählich zum Sieden. Der zuerst entstandene Niederschlag von Eisenhydroxyd löst sich bald auf und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrotbraune Färbung an, welche aber bei weiterem Erhitzen hellgrün, fast farblos wird. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man 10—20 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das überschüssige Schwefeldioxyd vollständig vertrieben ist. Nun kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser ab, fügt 1—2 *ccm* Chlor- oder Bromwasser hinzu, wodurch ein kleiner Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz oxydiert wird, und

setzt unter beständigem Umrühren Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstehende grüne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Niederschlag sich nur langsam löst. Hierauf fügt man das Ammoniak tropfenweise zu, bis ein deutlich brauner Niederschlag, der sich beim Umrühren grün färbt, entsteht und bleibt. Färbt sich der Niederschlag vor dem Grünwerden nicht deutlich rot, so bringt man ihn durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Lösung, fügt noch 1—2 *ccm* Chlor- oder Bromwasser hinzu und hierauf wieder Ammoniak bis zur bleibenden grünen oder bräunlichen Fällung. Nun fügt man Essigsäure tropfenweise zu, bis sich der Niederschlag fast vollständig löst und jedenfalls nicht mehr grün oder braun, sondern weiß erscheint, erhitzt zum Sieden und erhält 1 Minute im Sieden. Hiedurch wird alle Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat und der Überschuß des Ferrisalzes als basisches Ferriazetat gefällt. Man filtriert durch ein großes Filter und wäscht einmal mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag filtriert sich sehr leicht und das Filtrat ist anfangs vollkommen klar, trübt sich aber allmählich beim Stehen an der Luft.

Den an der Becherglaswandung haftenden Niederschlag löst man durch Erwärmen mit einem Gemisch von 15 *ccm* Salzsäure (1 : 1) und 10 *ccm* Bromwasser. Sollte sich, wie es meistens der Fall ist, nicht alles lösen, so läßt man konzentrierte Salzsäure auf-tropfen, gießt, sobald sich alles gelöst hat, die Lösung auf das Filter zur Hauptmasse des Niederschlages, wäscht das Filter mit heißem Wasser, verdampft das Filtrat fast zur Trockene, fügt 5 *ccm* einer 5%igen Zitronensäurelösung hinzu und hierauf 5 *ccm* Magnesiamixtur, versetzt mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und läßt erkalten. Dann setzt man halb so viel konzen-triertes Ammoniak, als Flüssigkeit vorhanden, hinzu, rührt um und läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit einer 2 $\frac{1}{2}$ %igen Ammoniaklösung, welche auf je 100 *ccm* 2.5 *g* Ammonitrat enthält, vollständig aus. Der erhaltene Niederschlag von Magnesiumammonium-phosphat ist stets durch etwas Eisen und Kieselsäure (vom Glase) verunreinigt. Man löst ihn daher in Salzsäure, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, löst in möglichst wenig Wasser, filtriert durch ein sehr kleines Filter und wäscht mit ganz wenig heißem Wasser. Das Filtrat, das höchstens 20 *ccm* beträgt, versetzt man mit 1 *ccm* 50%iger Zitronensäure und 2 Tropfen Magnesiamixtur, fügt unter Umrühren Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und nach dem Erkalten das halbe Volumen an starkem Ammoniak, läßt wiederum 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben angegeben, trocknet, glüht und wägt das nunmehr reine  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Bemerkung: Blair verwendet zur Reduktion des Ferrisalzes nicht schweflige Säure, sondern Ammoniumbisulfit ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ).

Da ich aber in verschiedenen Präparaten des Handelssalzes Phosphorsäure nachweisen konnte, so halte ich es für sicherer wie oben angegeben zu verfahren. Ferner empfiehlt Blair nach der Reduktion und Wegkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten, um noch etwa vorhandenes Arsen als Trisulfid abzuscheiden. Nach Abfiltrierung desselben wird das Filtrat, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes, durch Auskochen im Kohlensäureströme wie oben angegeben verarbeitet.

b) Die Molybdatmethode.

Das eisenhaltige, salzsaure Filtrat von der Kieselsäure (vgl. S. 333) verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockene, löst die trockene Masse in möglichst wenig Salpetersäure, fügt 30 *ccm* Ammonnitrat und 10 *ccm* Salpetersäure hinzu und fällt nach Woy, Seite 330, mit 75 *ccm* Ammonmolybdat. Nach Dekantation der überstehenden Flüssigkeit wäscht man einmal durch Dekantation mit 10—20 *ccm* Waschlösung, löst in möglichst wenig Ammoniak, fügt 6 *ccm* Molybdatlösung, 20 *ccm* Ammonnitratlösung und 30 *ccm* Wasser hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und fällt mit 20 *ccm* heißer Salpetersäure, filtriert und verfäht entweder nach Seite 327, oder nach Finkener, Seite 331, oder endlich nach Woy, Seite 332.

1 g $Mg_3P_2O_7$	entspricht	0.27837 g P.
1 g $(NH_4)_3PO_4$	12 $MoO_3$	0.01638 g P.
1 g $P_2O_5$	24 $MoO_3$	0.01723 g P.

Bestimmung der Phosphorsäure in Silikaten.

Bei der Analyse von Silikaten (vgl. S. 375) befindet sich die Phosphorsäure in dem durch Ammoniak in dem salzsauren Filtrat der Kieselsäure erzeugten Niederschlag, neben Eisen- und Aluminiumoxyd. Sie wird hierin nach Seite 90 bestimmt.

Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwässern.

Man verdampft den Inhalt einer 5—6 l fassenden Flasche, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, zur Trockene, befeuchtet den Eindampfrückstand mit konzentrierter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtriert die Kieselsäure ab und fällt das Filtrat mit Ammoniak, wobei die Phosphorsäure fast immer vollständig als Eisen- Aluminium- oder Erdalkaliphosphat ausgefällt wird. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung nach einer der Molybdatmethoden (vgl. S. 328—331) bestimmt.



Bemerkung: Ist das Wasser arm an Eisen, Aluminium und Erdalkalien, dagegen reich an Phosphorsäure und Alkalien, so enthält der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag nicht die Gesamtphosphorsäure, z. B. Vichy, Grande grille. In einem solchen Falle verdampft man das salzsaure Filtrat der Kieselsäure mehrmals mit Salpetersäure zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung die Phosphorsäure nach einer der Molybdatmethoden.

#### Verarbeitung der Molybdänrückstände nach H. Borträger.<sup>1)</sup>

Die große Mehrzahl der Phosphorsäurebestimmungen in der Praxis wird nach Seite 328) ausgeführt. Die dabei erhaltenen sauren und ammoniakalischen molybdänhaltigen Filtrate bewahrt man getrennt auf und verarbeitet sie später wie folgt. Man bringt in eine große weithalsige Flasche 250 *ccm* starkes Ammoniak, zu welchem man die gesammelten molybdänhaltigen Filtrate gießt. Es entsteht entweder sofort oder nach einigem Stehen eine kristallinische Ausscheidung von fast reiner Molybdänsäure. Ist die Flasche beinahe voll, so macht man die Flüssigkeit fast neutral und läßt den Niederschlag sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit, welche nur noch ganz wenig Molybdänsäure enthält, ab, bringt den Niederschlag auf eine Nutsche, wäscht einmal mit Wasser aus, (nicht öfter, denn sonst geht die Molybdänsäure wieder in Lösung) und saugt möglichst trocken. Nun behandelt man den Niederschlag mit möglichst wenig Ammoniak, wobei sich die Molybdänsäure leicht unter Erwärmung auflöst, während Eisen- und Aluminiumhydroxyd, Magnesia und Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Diese werden abfiltriert und das Filtrat mit destilliertem Wasser verdünnt, bis die Lösung bei 17° C ein spezifisches Gewicht von  $1.11 = 14^0$  Bé. erhält. Sie enthält dann genau 150 *g* Ammonmolybdat im Liter. Verdünnt man 1 *l* dieser Lösung auf 5 *l*, so erhält man die auf Seite 329 beschriebene 3/10 ige Ammonmolybdatlösung.

#### Bestimmung von Phosphor in Nichtelektrolyten.

(Organ. Subst.)

Die Substanz wird nach Carius (S. 239) mit konzentrierter Salpetersäure im Rohre erhitzt, wobei sich der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert. Den Röhreninhalt spült man in ein Becherglas und bestimmt die Phosphorsäure, nach dem Neutralisieren der Flüssigkeit mit Ammoniak, nach Seite 327 oder 328.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Ch. XXXIII (1894), S. 341.

## Trennung der Phosphorsäure von den Metallen.

### 1. Trennung von den Metallen der Gruppe I und II.

Man leitet Schwefelwasserstoff in die salzsaure<sup>1)</sup> Lösung, wobei alle Glieder dieser zwei Metallgruppen als Sulfide gefällt werden, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt.

Von Blei läßt sich die Phosphorsäure leicht trennen durch Fällen des ersteren mittels Schwefelsäure als Bleisulfat.

### 2. Trennung von den Metallen der Gruppe III.

a) Man scheidet zunächst die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat ab, nach Seite 328. Um die Metalle zu bestimmen, dampft man das molybdänhaltige, phosphorsäurefreie Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure zur Syrupkonsistenz ein, erhitzt sorgfältig über freier Flamme, bis die Salpetersäure völlig vertrieben ist, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, bringt die Lösung in eine Druckflasche, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verschließt hierauf die Flasche und erhitzt einige Zeit im Wasserbade, wobei sich das Molybdän prächtig grobflockig abscheidet. Nun läßt man erkalten, öffnet die Druckflasche ganz langsam und filtriert das Molybdänsulfid ab. Das Filtrat ist nunmehr frei von Phosphorsäure und Molybdän- säure und kann zur Bestimmung der Metalle nach Seite 69—122 verwendet werden.

b) Man scheidet die Phosphorsäure wie sub a) ab, macht das Filtrat schwach ammoniakalisch, leitet Schwefelwasserstoff ein, läßt einige Zeit stehen, bis die Lösung rotgelb erscheint, filtriert und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Die Metalle befinden sich alle im Niederschlag, das Molybdän im Filtrat als Sulfosalz.

Bemerkung: Bei Gegenwart von Nickel geht meistens wegen der Löslichkeit des Nickelsulfids in Schwefelammonium etwas Nickel in das Filtrat über, weshalb Methode a) in diesem Falle bessere Resultate liefert.

### Trennung von Eisen, Kobalt, Mangan und Zink.

Falls die Lösung Eisen in der Ferriform enthält, säuert man sie mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefelwasserstoff, fügt für je 1 g des Oxydgemisches 3 g Weinsäure hinzu, macht schwach ammoniakalisch und läßt über Nacht in einem verkorkten Kolben stehen. Der Niederschlag enthält alle Metalle als Sulfide, frei von Phosphorsäure. Man filtriert, wäscht mit ammoniumsulfidhaltigem Wasser, bringt den Niederschlag durch Behandeln mit Säure in Lösung und verarbeitet diese nach Seite 112 und Seite 119.

<sup>1)</sup> Silber wird, wenn vorhanden, als Chlorsilber gefällt, abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt.

### Trennung von Chromsäure.

Die Lösung säuert man, wenn sie freies Alkali oder Alkalikarbonat enthält, schwach mit verdünnter Salpetersäure an, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nach Seite 327.

### 3. Trennung von Kalzium, Strontium, Baryum, Magnesium und den Alkalien.

Die salzsaure Lösung wird mit Ammonkarbonat versetzt, bis eine geringe bleibende Trübung<sup>1)</sup> entsteht, die man durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung bringt. Dann setzt man tropfenweise Ferrichlorid hinzu, bis die über dem entstehenden, gelblich-weißen Niederschlage des Ferriphosphats befindliche Flüssigkeit deutlich braun gefärbt erscheint, verdünnt auf 300—400 *ccm* mit heißem Wasser, erhitzt zum Sieden, erhält eine Minute im Sieden, filtriert und wäscht mit heißem ammonazetathaltigem Wasser vollständig aus. In dem Filtrat befinden sich nun die alkalischen Erden oder Alkalien, welche nach dem Verjagen der Ammonsalze und Lösen des Rückstands in Salzsäure nach Seite 65 ff. und 37 bestimmt werden. Im Niederschlage befindet sich die Phosphorsäure.

**Thioschwefelsäure =  $H_2S_2O_3$ ; Mol.-Gew. = 114.136.**

**Bestimmungsform: Baryumsulfat ( $BaSO_4$ ).**

Man versetzt die wässrige Lösung des Alkalithiosulfats mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder mit ammoniakalischer Perkarbonatlösung, erwärmt längere Zeit im Wasserbade, erhitzt zum Sieden bis zur völligen Zerstörung des Wasserstoffperoxyds, säuert mit Salzsäure schwach an und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid als Baryumsulfat, das gewogen wird. 2 Mol.  $BaSO_4$  entsprechen 1 Mol.  $H_2S_2O_3$ .

Weit rascher und eleganter bestimmt man die Thioschwefelsäure auf maßanalytischem Wege (vgl. II. Teil, Jodometrie).

Die übrigen Säuren dieser Gruppe: die **arsenige-, Arsen-, Vanadin- und Chromsäure** sind bereits bei den Metallen behandelt worden, und die **Perjodsäure** wird genau so wie die Jodsäure (vgl. S. 326) bestimmt.

<sup>1)</sup> Sind neben Phosphorsäure nur Alkalien anwesend, so wird auf Zusatz von Ammonkarbonat keine Trübung entstehen. In diesem Falle neutralisiert man die Flüssigkeit genau mit Ammonkarbonat.

## Gruppe V.

Salpetersäure, Chlorsäure und Perchlorsäure.

Salpetersäure =  $\text{HNO}_3$ ; Mol.-Gew. = 63·018.

Bestimmungsformen: Nitronnitrat ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), Stickstoffpentoxyd ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Stickoxyd ( $\text{NO}$ ) und maßanalytisch.

### 1. Bestimmung der Salpetersäure als Nitronnitrat nach M. Busch.\* 1)

Die von M. Busch entdeckte Base Diphenylendanilohydrotriazol, der Kürze halber „Nitron“ genannt, bildet mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , welches zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung der Sulfosäure dienen kann.

Ausführung:

Die Substanz, die ca. 0·1 g Salpetersäure enthält, löst man in 80—100 *ccm* Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, erhitzt fast zum Sieden und gibt in einem Guß 10—12 *ccm* Nitronazetatlösung<sup>2)</sup> hinzu. Nach 1½—2stündigem Stehen in Eiswasser, gießt man die überstehende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und spült dann den Niederschlag mit der Mutterlauge in den Tiegel und saugt gut ab. Hierauf wäscht man mit 10—12 *ccm* Eiswasser, das man in kleinen Portionen zusetzt und jedesmal gut absaugt. Man trocknet noch bei 110° bis zur Gewichtssubstanz und wägt. War das Gewicht der angewandten Substanz a, das des Nitronnitrats p, so berechnet sich der Gehalt an  $\text{NO}_3$  wie folgt:

$$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3 : \text{NO}_3 = p : s$$

$$s = \frac{\text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot p$$

und in Prozenten:

$$a : \frac{\text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot \frac{p}{a} = \frac{6201}{375 \cdot 186} \cdot \frac{p}{a} = 16 \cdot 5277 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{NO}_3.$$

\* 1) M. Busch, B. B. 38 (1905), S. 861. — Vgl. auch A. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 494.

2) Das Reagenz, Nitronazetat, bereitet man durch Lösen von 10 g Nitron (das von E. Merck in Darmstadt hergestellt wird) in 100 *ccm* 5%iger Essigsäure. Die meist rötlich gefärbte Lösung hält sich in dunkler Flasche lange Zeit unverändert.

Bemerkung. Störend auf die Bestimmung der Salpetersäure nach der Nitronmethode wirken: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, salpetrige Säure, Chromsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, und von seltener vorkommenden Säuren: Rhodanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferrizyanwasserstoffsäure, sowie Pikrin- und Oxalsäure. Alle diese Säuren bilden mehr oder weniger schwerlösliche Nitronsalze; sie dürfen daher nicht zugegen sein oder man muß sie vor der Fällung der Salpetersäure entfernen oder zerstören.

Bromwasserstoff zerstört man, indem man der neutralen Lösung so lange tropfenweise Chlorwasser zusetzt und kocht, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt.

Jodwasserstoff wird entfernt, indem man der neutralen Lösung Kaliumjodat im Überschuß zusetzt, mit Essigsäure ansäuert und kocht, bis das ausgeschiedene Jod vertrieben ist. Die Jodsäure schadet nicht, denn Nitronjodat ist leicht löslich.

Salpetrige Säure wird entfernt, indem man die konzentrierte Lösung (0.2 g Substanz in 5—6 ccm Wasser gelöst) auf feinpulverisiertes Hydrazinsulfat tropfen läßt.

Chromsäure wird durch Hydrazinsulfat reduziert.

Um einen Begriff von der Löslichkeit der verschiedenen Nitronsalze zu geben, führe ich folgende angenährte Zahlen an:

100 ccm schwach angesäuertes Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur

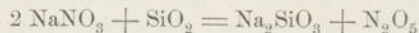
ca. 0.0099 g Nitronnitrat,	entsprechend 0.0017 g $\text{HNO}_3$
" 0.61 g Nitronbromid,	" 0.125 g $\text{HBr}$
" 0.017 g Nitronjodid,	" 0.005 g $\text{HJ}$
" 0.19 g Nitronnitrit,	" 0.022 g $\text{HNO}_2$
" 0.06 g Nitronchromat,	" 0.011 g $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
" 0.12 g Nitronchlorat,	" 0.022 g $\text{HClO}_3$
" 0.008 g Nitronperchlorat,	" 0.002 g $\text{HClO}_4$
" 0.04 g Nitronrhodanat,	" 0.007 g $\text{HCNS}$ .

Diese Zahlen machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit; sie geben nur die ungefähre Größenordnung an. Jedenfalls ist die Löslichkeit des Nitrats etwas zu hoch, die der übrigen Salze zu niedrig gegriffen, denn nach den Angaben von Busch reagiert die Salpetersäure bei der angegebenen Konzentration gerade noch, die übrigen Säuren nicht mehr auf Nitronazetat.

Aus der nicht unerheblichen Löslichkeit des Nitronnitrats, sollte man bei der Bestimmung der Salpetersäure zu niedrige Resultate erwarten. Dies ist aber nach Busch und Gutbier nicht der Fall, weshalb man annehmen muß, daß das Nitronnitrat etwas Nitronazetat okkludiert enthält, wodurch der durch unvollständige Fällung entstehende Fehler kompensiert wird.

## 2. Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoffpentoxyd nach Reich.<sup>1)</sup>

Diese Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines innigen Gemisches des trockenen Nitrats mit überschüssiger Kieselsäure Stickstoffpentoxyd nach der Gleichung

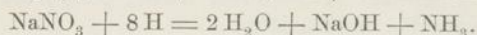


entweicht, dessen Menge sich aus der Gewichts Differenz vor und nach dem Glühen ergibt.

Diese Methode findet nur eine beschränkte Anwendung, weil das zu untersuchende Nitrat außer Salpetersäure keinen flüchtigen Bestandteil enthalten darf, ein Fall, der in der Praxis selten vorkommt.

## 3. Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.

Am häufigsten wird die Salpetersäure in alkalischer Lösung mittels Aluminium oder Zink, am besten aber mittels der Devardaschen Legierung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 6) zu Ammoniak reduziert:



Nach der Reduktion wird die Lösung destilliert, das entstandene Ammoniak am einfachsten in titrierter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure durch titrierte Lauge zurückgemessen und aus dem Verbräuche an Säure das Ammoniak, beziehungsweise die Salpetersäure berechnet; oder man fängt das Ammoniak in Salzsäure auf und bestimmt es schließlich nach Seite 50 als Platinsalmiak oder als Platin.

### Ausführung der Salpetersäurebestimmung nach Devarda.<sup>2)</sup>

0.5 g des Nitrats bringt man in einen 600—800 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben *K*, Fig. 68, löst in 100 *ccm* Wasser auf, fügt 5 *ccm* Alkohol und 50 *ccm* Kalilauge vom spezifischen Gewichte 1.3 und hierauf 2—2½ g pulverisierte Devardasche Legierung<sup>3)</sup> hinzu und verbindet sofort mit dem Destillationsapparat, wie in der Figur ersichtlich. Die Péligotröhre (*A*) ist nach dem Vorschlage von F. Pannertz<sup>4)</sup> konstruiert. Der linke Schenkel derselben ist mittels einer gebogenen Röhre mit der mittleren Kugel verbunden, wodurch ein stoßweises Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden wird. Die Gasentbindungsröhre (aus Kaliglas bestehend), welche den Destillationskolben *K* mit der Péligotröhre *A* verbindet, hat ca. 1 *cm* Durch-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Ch. 1 (1862), S. 86.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIII (1894), S. 113.

<sup>3)</sup> Die Devardasche Legierung kann in vorzüglicher Qualität von der Aluminiumfabrik in Neuhausen bezogen werden.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIX (1900), S. 318.

messer und ist innerhalb des Destillationskolbens mit einer seitlichen Öffnung (*o*) versehen, wodurch in wirksamster Weise vermieden wird, daß die alkalische Flüssigkeit von dem überdestillierenden Ammoniak mitgerissen wird. Man beschickt die Péligrétröhre *A* mit 20 *ccm*, und die Röhre *B* mit 5 *ccm*  $\frac{1}{2}$  normaler Schwefelsäure.<sup>1)</sup> *A* und *B* sind mittels eines T-Rohres verbunden, wovon das obere Ende einen mit Quetschbahn versehenen Gummischlauch trägt, was das Hineinhängen eines Stüchchens roten Lackmuspapiers gestattet.

Ist der Apparat wie oben beschrieben, beschickt, so erhitzt man den Kolben *K* gelinde, um die sonst nur langsam eintretende Reaktion einzuleiten, entfernt dann die Flamme und überläßt den

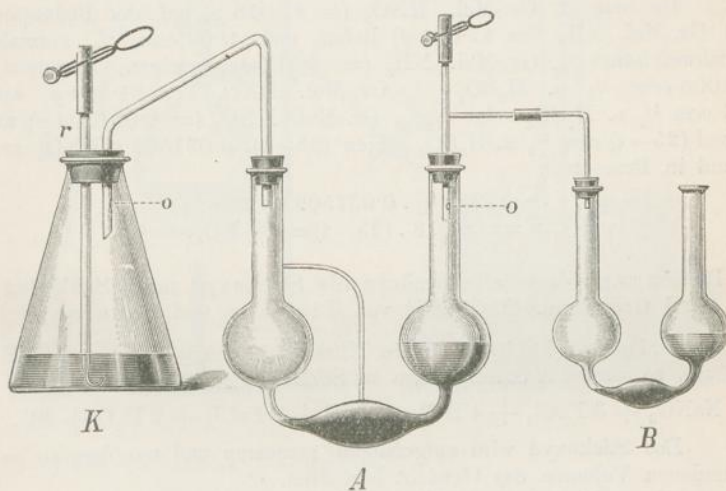


Fig. 68.

Apparat sich selbst. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, was man an der Abnahme der Wasserstoffentwicklung erkennen kann. Nun erhitzt man langsam zum Sieden und erhält so, bis ca. die Hälfte der in *K* vorhandenen Flüssigkeit nach *A* hinüber destilliert ist, wozu ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde nötig ist. Während der letzten 10 Minuten leitet man durch das Rohr *r* einen langsamen Luftstrom, der vorher eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert hat.

Hat man die Destillation richtig geleitet, so ist alles Ammoniak nach *A* übergetrieben; keine Spur gelangt nach *B* und das in dem T-Rohre befindliche rote Lackmuspapier zeigt keine Spur von Bläuung.

<sup>1)</sup> Die Péligrétröhre faßt ca. 250 *ccm*. Die 20 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $H_2SO_4$  sind so weit mit Wasser zu verdünnen, daß die Röhren unterhalb der Kugeln beider Schenkel durch die Flüssigkeit eben abgesperrt sind. Ebenso die 5 *ccm* in *B*.

Ist die Destillation fertig, so öffnet man den Quetschhahn auf dem Rohre *r* und entfernt die Flamme und den Destillationskolben. Nun versetzt man den Inhalt von *A* mit etwas Helianthin, wodurch sich die Flüssigkeit rot färbt, gießt den Inhalt von *B* zu *A*, spült *B* mit Wasser aus, titriert die überschüssige Schwefelsäure mit  $\frac{1}{2}$  normaler Kalilauge <sup>1)</sup> zurück, also bis zur Gelbfärbung, und berechnet die Salpetersäure wie folgt:

Vorgelegt waren 25 *ccm*  $\frac{1}{2}$  normale Schwefelsäure. Zum Zurücktitrieren waren *t ccm*  $\frac{1}{2}$  normale Kalilauge erforderlich, folglich waren 25—*t ccm*  $\frac{1}{2}$  normale Schwefelsäure durch das aus 0·5 *g* des verwendeten Nitrats entwickelte Ammoniak neutralisiert.

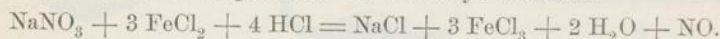
Da nun 1 Gr.-Mol.  $\text{HNO}_3$  (= 63·018 *g*) bei der Reduktion 1 Gr.-Mol.  $\text{NH}_3$  (= 17·034 *g*) liefert und 1000 *ccm*  $\frac{1}{2}$  normale Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Gr.-Mol.  $\text{NH}_3$  (= 8·517 *g*) anzeigen, so zeigen: 1000 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\frac{1}{2}$  Gr.-Mol.  $\text{HNO}_3$  (= 31·509 *g*) an, 1 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt  $\frac{1}{2000}$  Gr.-Mol.  $\text{HNO}_3$  (= 0·031509 *g*) an und (25—*t ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigen (25—*t*). 0·031509 *g*  $\text{HNO}_3$  an, und in Prozenten:

$$0\cdot5 : (25-t) \cdot 0\cdot031509 = 100 : x$$

$$x = 6\cdot3018 \cdot (25-t) = \text{‰} \text{NO}_3.$$

#### Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach Schlösing und Grandeau. (Modifiziert von Tiemann und Schulze.) <sup>2)</sup>

Prinzip: Erhitzt man ein Nitrat mit Ferrochlorid und Salzsäure, so wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert:



Das Stickoxyd wird aufgefangen, gemessen und aus dem so gefundenen Volumen das Gewicht berechnet.

Die Schlösingsche Methode, in ihrer ursprünglichen Form, <sup>3)</sup> hat wegen des erforderlichen Apparats wenig Beachtung in der analytischen Chemie gefunden; in der von Grandeau <sup>4)</sup> angegebenen Modifikation jedoch ist sie eine der besten Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure.

Der hierzu erforderliche Apparat ist in Fig. 69 abgebildet und besteht aus dem 150 *ccm* fassenden Zersetzungskolben *K*, der mittels eines doppelt durchbohrten Gummipfropfens verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht das Rohr *b*, welches genau an der unteren Fläche des Pfropfens abgeschnitten ist; durch die andere Bohrung

<sup>1)</sup> Über die Bereitung der halbnormalen Schwefelsäure und Kalilauge, vgl. II. Teil, Alkalimetrie.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. IX (1870), S. 401 und B. B. VI. (1873), S. 1041.

<sup>3)</sup> Annales de chim. et de phys. [3] 40, 479 (1853).

<sup>4)</sup> Grandeau. Analyse chimique appliquée à l'agriculture.



geht das Rohr *a*,<sup>1)</sup> das  $1\frac{1}{2}$  *cm* unterhalb des Pfropfens in einer etwa 1 *mm* weiten Spitze endet. Das Rohr *b* ist mittels eines 5 *cm* langen Gummischlauches und Drahtligaturen, wie in der Figur ersichtlich, mit einem zweiten Rohre verbunden, dessen unteres Ende 5 *cm* weit in das Meßgefäß emporragt und mit einem Kautschukschlauch überzogen ist. Das Rohr *a* steht ebenfalls mittels eines Schlauches mit einem geraden Rohre in Verbindung.

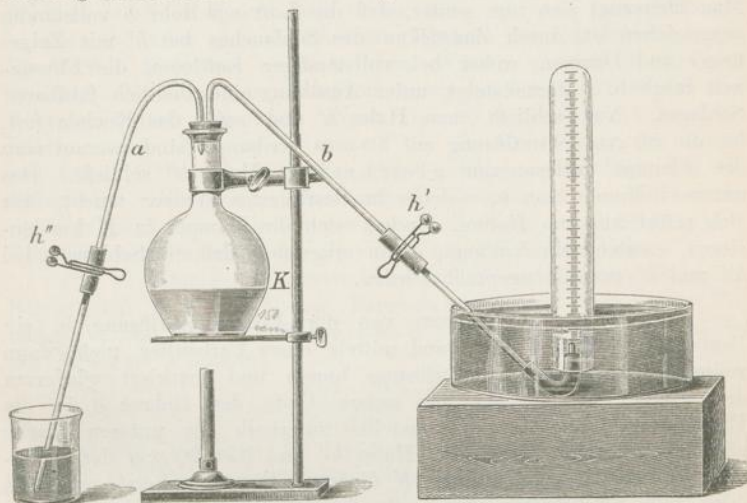


Fig. 69.

#### Erforderliche Lösungen.

1. Eine Nitratlösung von bekanntem Gehalte. Man löst 2.0232 *g* durch Umkristallisieren gereinigten und bei 160° getrockneten Salpeters zu 1 *l.* 50 *ccm* dieser Lösung entwickeln bei 0° und 760 *mm* 22.41 *ccm* NO.
2. Eisenchlorürlösung, erhalten durch Lösen von 20 *g* Eisen (Nägel) in 100 *ccm* Salzsäure von der Dichte 1.124.
3. Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.1.

#### Ausführung der Bestimmung.

Zunächst gießt man 10 *ccm* Wasser in *K* und markiert den Stand außen an der Wandung mit einem Farbstifte, dann noch 40 *ccm* Wasser und markiert abermals den Stand.

<sup>1)</sup> Grandeau hatte an Stelle eines Rohres *a* eine Trichterröhre mit Hahn angebracht. Tiemann und Schulze ersetzen das Trichterrohr durch die Röhre *a*, welche sicherer funktioniert.

Nun gießt man das Wasser aus und bringt genau 50 *ccm* der normalen Nitratlösung in *K*, setzt den Pfropfen mit den beiden Röhren *a* und *b* dicht auf, öffnet die Quetschhähne *h'* und *h''* und erhitzt den Inhalt des Kolbens über freier Flamme zum Sieden (man verwende kein Drahtnetz, sondern lasse die Flamme direkt auf das Glas spielen), bis keine Luftblasen mehr aus dem unteren Ende von *b* durch das ausgekochte Wasser der Wanne emporsteigen. Man überzeugt sich nun weiter, daß die Luft aus Rohr *b* vollständig ausgetrieben ist, durch Zudrücken des Schlauches bei *h'* mit Zeigefinger und Daumen, wobei, bei vollständiger Luftleere, die Flüssigkeit rasch in *b* zurücksteigt, unter Ausübung eines deutlich fühlbaren Schlages. Nun schließt man Hahn *h'* und setzt das Kochen fort, bis die 50 *ccm* Nitratlösung auf 10 *ccm* verdampft sind, worauf man die Flamme entfernt und gleichzeitig Hahn *h''* schließt. Das untere Rohrende von *a*, welches in destilliertes Wasser taucht, füllt sich sofort bis zum Hahne. Indem sich die Dämpfe in *K* kondensieren, entsteht ein Vakuum, daran erkennbar, daß die Schläuche bei *h''* und *h'* zusammengepreßt werden.

Jetzt gießt man 30 *ccm* von der Eisenchlorürlösung in ein Becherglas, markiert den Stand mittels eines Farbstiftes, gießt dann weitere 20 *ccm* Eisenchlorürlösung hinein und markiert wiederum den Stand. Man taucht das untere Ende des Rohres *a* in die Eisenchlorürlösung ein, bis dasselbe unterhalb der unteren Marke zu stehen kommt, lüftet den Hahn *h''* und läßt 20 *ccm* der Eisenchlorürlösung in den Kolben *K* fließen. Hierauf ersetzt man das Glas mit Eisenchlorür durch ein bereit gehaltenes Glas, welches ausgekochtes, kaltes destilliertes Wasser enthält. Man läßt das Rohrende von *a* nicht senkrecht in das Wasser hängen, sondern so schief wie möglich. Dadurch fließt die spezifisch schwere Eisenchlorürlösung, welche die Röhre *a* anfüllt, in das Wasser, während reines Wasser in die Röhre steigt. Ist der untere Teil von *a* mit reinem Wasser angefüllt, so taucht man ihn in ein mit Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.1 gefülltes Becherglas und läßt ca. 20 *ccm* davon in *K* eintreten und zuletzt noch 3—4 *ccm* Wasser, um die Salzsäure aus *a* zu verdrängen. Nun füllt man ein 50 *ccm* fassendes Meßgefäß mit ausgekochtem Wasser, stülpt es über das untere Ende von *b*, wie in der Figur angegeben, und erhitzt von neuem den Inhalt des Kolbens *K*. Sobald die zusammengepreßten Schläuche sich aufzublähen beginnen, öffnet man *h'*, indem man den Schlauch gleichzeitig mit den Fingern zupreßt. Steigt die Flüssigkeit in *b* nicht mehr, so läßt man den Schlauch los, wobei das sich entwickelnde NO sich ruhig in dem Meßgefäß anzusammeln beginnt. Nachdem ca. die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, findet keine merkliche NO-Entwicklung mehr statt und doch zeigt

die braune Farbe der Lösung, daß sich noch Stickoxyd in derselben befindet. Um dieses zu gewinnen, entfernt man die Flamme, schließt  $h'$  und läßt abkühlen. Durch das nun entstehende Vakuum wird der letzte Rest Stickoxyd leicht aus der Flüssigkeit entfernt. Man erhitzt wieder zum Sieden, öffnet  $h'$ , sobald der Schlauch sich aufzublähen beginnt und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeit im Kolben die unterste Marke erreicht hat. Nun entfernt man die Flamme, schließt  $h'$  und bringt das Meßgefäß mit dem Stickoxyd in einen Zylinder mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur. Damit das Meßgefäß nicht in dem Wasser untersinke, befestigt man am obersten Ende desselben einen großen Kork, so daß das Rohr im Wasser schwimmt. Nach 15—20 Minuten zieht man die Röhre mittels des Korkes so weit in die Höhe, daß das innere und äußere Niveau den gleichen Stand einnimmt und liest das Volumen ab. Gleichzeitig notiert man die Temperatur des Wassers im Zylinder (man läßt während der ganzen Zeit ein empfindliches, richtiges Thermometer darin hängen) und den Barometerstand.

Das so gefundene Volumen wird auf  $0^{\circ}$  und  $760\text{ mm}$  reduziert. Beträgt bei  $t^{\circ}\text{ C}$  und  $B\text{ mm}$  Barometerstand das beobachtete Volumen  $V$ , und ist  $v$  die Wassertension bei der Temperatur  $t^{\circ}$ , so ist das reduzierte Volumen:

$$V_0 = \frac{V(B - v) \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

Da nun  $50\text{ ccm}$  der empirisch-normalen Kaliumnitratlösung  $0.10116\text{ g KNO}_3$  enthalten und diese  $0.06201\text{ g NO}_3$  entsprechen, so zeigen die entwickelten  $V_0\text{ ccm}$  Stickoxyd  $0.06201\text{ g NO}_3$  an.

Nun führt man denselben Versuch mit  $50\text{ ccm}$  der unbekanntem Nitratlösung aus, welche stets so herzustellen ist, daß sie ungefähr dieselbe Menge Stickoxyd, wie  $50\text{ ccm}$  der Normallösung entwickelt. Man habe bei  $t^{\circ}\text{ C}$  und  $B'\text{ mm}$  Barometerstand das Volumen  $V'$  Stickoxyd erhalten,  $w' =$  Wassertension bei  $t'$ . Das reduzierte Volumen ist daher gleich:

$$V'_0 = \frac{V'(B' - w') \cdot 273}{760 (273 + t')}$$

Nun verhält sich:

$$V_0 : 0.06201 = V'_0 : x$$

$$x = \frac{V'_0 \cdot 0.06201}{V_0} = g\text{ NO}_3\text{ in } 50\text{ ccm Lösung.}$$

Bemerkung: Es ist nicht zulässig, aus dem gefundenen Volumen des Stickoxyd direkt das Gewicht des  $\text{NO}_3$  zu berechnen,

<sup>1)</sup> Man führt drei oder vier Versuche mit der Normallösung aus und nimmt das Mittel.

weil stets etwas NO im Zersetzungskolben zurückbleibt und man daher zu niedrige Zahlen finden würde. Nach der oben geschilderten Weise wird dieser Fehler eliminiert und die erhaltenen Resultate fallen richtig aus.

L. L. de Koninck<sup>1)</sup> hat einen Apparat konstruiert, der ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Zersetzungskolben vermeidet und zugleich gestattet, eine Reihe von Versuchen hintereinander auszuführen, ohne den Apparat inzwischen zu reinigen und luftleer zu kochen.

Ich verweise auch auf die Arbeit von P. Liechti und E. Ritter.<sup>2)</sup>

#### Bestimmung des Salpetersäuregehaltes eines Trink- oder Mineralwassers.

100—300 *ccm* des zu untersuchenden Wassers verdampft man auf ca. 40 bis 50 *ccm* in einer Porzellanschale, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu und hierauf tropfenweise salpetersäurefreie verdünnte Salzsäure, bis eben zur Rotfärbung. Zu der so erhaltenen schwachsauren Lösung fügt man einige Tropfen Sodalösung, um sie ganz schwach alkalisch zu machen, (die Lösung wird gelb) spült den ganzen Inhalt der Schale in den Zersetzungskolben *K* (Fig. 69) und verfährt genau wie auf Seite 345 angegeben, mit dem Unterschiede, daß man das Gas nicht über Wasser, sondern über ausgekochter 10%iger Natronlauge auffängt. Dies ist zu empfehlen, damit das sich gleichzeitig entwickelnde Kohlendioxyd sicher absorbiert wird.

Nachdem man mit dem fraglichen Wasser die Zersetzung ausgeführt hat, wiederholt man den Versuch mit einer solchen Menge der normalen Salpetersäurelösung, welche ungefähr dieselbe Menge Stickoxyd entwickelt, wie das Wasser. Die Berechnung geschieht wie oben angegeben.

Bemerkung: Bei Trinkwässern ist ein Neutralisieren der eingedampften Wasserprobe nicht absolut nötig, unerlässlich aber bei alkalischen Mineralwässern, weil bei Einführung der Salzsäure eine so heftige Kohlendioxydentwicklung entsteht, daß der Kolben leicht platzen könnte.

Für die Bestimmung der Salpetersäure auf maÑanalytischem Wege vgl. II. Teil, Azidimetrie, und für die Bestimmung derselben nach Lunge, III. Teil.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 33, (1894), S. 300.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 42, (1903), S. 205.

**Chlorsäure =  $\text{HClO}_3$ ; Mol.-Gew. = 84.458.**

Bestimmungsformen: Chlorsilber ( $\text{AgCl}$ ), maßanalytisch und gasvolumetrisch.

Um die Chlorsäure als Chlorsilber zu bestimmen, muß sie zuvor mittels Ferrosulfat oder Zink zu Chlorid reduziert werden.

**Die Reduktion durch Ferrosulfat.**

Man löst ca. 0.3 g des Chlorats in 100 ccm Wasser, versetzt mit 50 ccm einer Ferrosulfatlösung, welche im Liter 100 g kristallisiertes Ferrosulfat gelöst enthält, erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden und erhält bei dieser Temperatur 15 Minuten lang. Nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis das ausgeschiedene basische Ferrosulfat in Lösung geht, fällt in der Kälte mit Silbernitrat, filtriert und wägt das Silberchlorid.

1 g Silberchlorid entspricht 0.8551 g  $\text{KClO}_3$ .

**Die Reduktion durch Zink.**

Obleich die Chlorate in neutraler Lösung durch Zink oder Devardasche Legierung zu Chlorid reduziert werden, so empfiehlt es sich nicht, bei der quantitativen Bestimmung so zu verfahren. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die Reduktion in schwach essigsaurer Lösung mit Zinkstaub vornimmt. Man versetzt die nicht zu verdünnte Chloratlösung mit Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaktion und dann mit Zinkstaub im Überschusse, erhitzt zum Sieden und erhält 1 Stunde lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis sich alles Zink löst, filtriert wenn nötig, fällt mit Silbernitrat und wägt das Chlorsilber.

Bemerkung: Diese Methode liefert genaue Resultate, steht aber der obigen Methode nach, weil sie viel länger dauert.

Alkalichlorate lassen sich durch Glühen, sei es im offenen Tiegel oder im Kohlensäurestrom, nicht ohne Verlust in Chlorid verwandeln. Es entweicht hierbei stets Chlor und etwas Alkali, so daß man im Rückstand (auch nach dem Eindampfen mit Salzsäure) zu wenig Alkalichlorid findet. L. Blangey fand in diesem Laboratorium Zahlen, welche von dem theoretischen Werte um — 0.3% bis — 1.1% abwichen.

Nach den beiden folgenden Methoden lassen sich Alkalichlorate quantitativ in Chlorid verwandeln:

**a) Durch Eindampfen mit Salzsäure.**

Man versetzt das Chlorat in einem gewogenen Porzellantiegel mit Salzsäure (1:3), bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im

Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Nun spült man das Uhrglas ab, verdampft im Wasserbade zur Trockene, bedeckt hierauf den Tiegel, erhitzt gelinde über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepitation und wägt nach dem Erkalten. So fand L. Blangey im Mittel von vier Versuchen  $100.02\%$  des theoretischen Wertes.

#### b) Durch Abrauchen mit Salmiak.

Man versetzt das Alkalichlorat in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge reinen Salmiaks, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt sorgfältig über freier Flamme, indem man diese fortwährend hin und her bewegt, bis aller Salmiak vertrieben ist, und wägt. L. Blangey fand so im Mittel von zwei Versuchen  $100.06\%$  des theoretischen Wertes.

#### Perchlorsäure = $\text{HClO}_4$ ; Mol.-Gew. = $100.458$ .

Bestimmungsform: Chlorsilber ( $\text{AgCl}$ ).

Die Perchlorate lassen sich weder durch Ferrosulfat noch durch Zink, noch durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure<sup>1)</sup> zu Chlorid reduzieren. Durch Glühen geht stets Chlor und Alkalichlorid fort, so daß auch dieses Verfahren nicht verwendet werden kann; man hat dabei Fehler bis zu  $1\%$  zu gewärtigen. Dagegen lassen sich die Perchlorate entweder nach Winteler, durch Erhitzen im Rohre mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat, also analog der Bestimmung der Halogene in Nichtelektrolyten nach Carius (Vgl. S. 239), oder noch viel eleganter, nach L. Blangey durch Abrauchen mit Salmiak glatt zu Chlorid reduzieren.

#### Umwandlung von Alkaliperchloraten in Chlorid durch Abrauchen mit Salmiak.

Durch zweimaliges Abrauchen eines innigen Gemisches von  $0.5\text{ g}$  Kaliumperchlorat mit  $1\frac{1}{2}$ – $2\text{ g}$  Salmiak<sup>2)</sup> in einem mit Uhrglas bedeckten Platintiegel, gelingt es leicht, dasselbe quantitativ zu Chlorid zu reduzieren; man muß nur Sorge tragen, daß das zurückbleibende Chlorid nicht schmilzt. Dabei wird der Platintiegel erheblich angegriffen, was aber für die Genauigkeit der Resultate ohne Belang ist. L. Blangey fand auf diese Weise  $100.06$  und bei einem zweiten Versuche  $100.08\%$  des theoretischen Wertes. Als aber

<sup>1)</sup> Durch Eindampfen mit Salzsäure findet merkliche Gewichtsabnahme statt, ohne daß dabei Chlor entwickelt wird. Es wird jedenfalls Perchlorsäure in Freiheit gesetzt, die sich in geringer Menge verflüchtigt.

<sup>2)</sup> Zum Abrauchen von  $2\text{ g}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  sind  $1\frac{1}{2}$ – $2$  Stunden erforderlich.

das Abrauchen dreimal im Porzellantiegel vorgenommen wurde, war die Reduktion nicht annähernd vollendet;<sup>1)</sup> es war daher zu vermuten, daß das Platin hiebei die Rolle eines Katalysators spiele, was sich auch bestätigte. Als nämlich 0.4767 g  $\text{KClO}_4$  mit  $1\frac{1}{2}$  g Salmiak (im Porzellantiegel gemischt), mit 1 *ccm* Platinchlorwasserstoffsäurelösung (0.0918 g Platin enthaltend) im Wasserbade getrocknet, dann bis zur Verjagung des Chlorammoniums erhitzt und der erhaltene Rückstand zwei weitere Male mit je  $1\frac{1}{2}$  g festen Salmiak abgeraucht wurde, blieben 0.2572 g Chlorkalium zurück, entsprechend  $100.24\%$   $\text{KClO}_4$ . Durch abermaliges Abrauchen dieses Rückstands mit  $1\frac{1}{2}$  g Salmiak fand keine weitere Gewichtsabnahme statt<sup>2)</sup>.

#### Bestimmung von Perchlorsäure neben Chlorsäure.

In einer Portion reduziert man das Chlorat, nach Seite 349, mit Ferrosulfat und bestimmt das entstandene Chlorid durch Fällen mit Silbernitrat und Wägen des Chlorsilbers, woraus sich die Chlorsäure berechnen läßt. Eine zweite Probe wird mit Salmiak in einem alten Platintiegel oder auch in einem Porzellantiegel, nach Zusatz von 1 *ccm* Platinchlorwasserstoffsäure dreimal mit je der dreifachen Menge Salmiak abgeraucht (wie unter Perchlorsäure angegeben), der Glührückstand mit Wasser ausgezogen, vom Platin abfiltriert, das Gesamtchlor als Chlorsilber bestimmt und aus der Differenz die Perchlorsäure berechnet.

#### Bestimmung von Perchlorsäure neben Chlorsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die drei Säuren seien als Alkalisalze vorhanden.

In einer Probe bestimmt man das Chloridchlor durch Fällen als Chlorsilber, in einer zweiten Probe das Chloratchlor + Chloridchlor nach Reduktion mit Ferrosulfat und in einer dritten Probe das Gesamtchlor, nach dem Abrauchen mit Salmiak, wie unter Perchlorsäure angegeben.

<sup>1)</sup> So gaben 0.4395 g  $\text{KClO}_4$  nach dreimaligem Abrauchen mit je 2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einen Rückstand von 0.3205 g, während man bei vollständiger Reduktion einen solchen von 0.2365 g hätte erhalten sollen.

<sup>2)</sup> Häufig sammelt sich auf dem den Tiegel bedeckenden Uhrglase ein geringer Anflug von Alkalichlorid, der bestimmt werden muß. Man wägt das Glas + dem Anflug, wäscht mit Wasser und ermittelt, nach dem Trocknen, das Gewicht des Uhrglases; die Differenz gibt die Menge des Alkalichlorids an. Diese Menge ist übrigens sehr klein; sie beträgt höchstens einige Bruchteile eines Milligramms. Bei sehr sorgfältigem Abrauchen des Salmiaks sublimiert keine Spur des Alkalichlorids auf das Uhrglas.

## Gruppe VI.

Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure.

**Schwefelsäure =  $H_2SO_4$ ; Mol.-Gew. = 98.076.**

Bestimmungsform: Baryumsulfat ( $BaSO_4$ ).

17.355!  
Theoretisch ist die Bestimmung der Schwefelsäure außerordentlich einfach (man fällt mit Baryumchlorid, filtriert und wägt das Baryumsulfat), praktisch aber oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden.

Je nach der Art und Weise wie das Baryumsulfat abgeschieden wird, erhält man Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung, so daß sich bald zu hohe, bald zu niedrige Resultate ergeben.

**Fehler, die bei der Abscheidung des Baryumsulfats entstehen können.**

I. Bei der Fällung von Baryumchlorid mit reiner Schwefelsäure.

Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Lösung von Baryumchlorid bei Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure, so enthält der entstehende Niederschlag alles Baryum, mit Ausnahme der sehr kleinen Menge des Baryumsulfats, die in der Fällungsflüssigkeit gelöst bleibt. Wird aber der Niederschlag gewogen, so fallen die Resultate immer zu niedrig aus, auch wenn man den in Lösung gehaltenen Anteil nach Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockene wägt und berücksichtigt. Das Baryumsulfat enthält stets Baryumchlorid in einer Form, die sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Wir wägen also ein Gemisch von Baryumsulfat + Baryumchlorid, und da das Molekulargewicht des letzteren Salzes kleiner als das des Baryumsulfats ist, muß das Resultat zu niedrig ausfallen. Um ein richtiges Resultat zu erhalten, muß man das Chlor in dem Niederschlage durch  $SO_4$  ersetzen, was leicht geschieht durch Befeuchten des Niederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen des Überschusses der letzteren.

Es wird nicht nur das Baryumchlorid mit dem Baryumsulfat niedergerissen, sondern alle Baryumsalze, namentlich das Nitrat und das Chlorat. Diese werden aber durch Abrauchen mit Schwefelsäure leicht in Sulfat verwandelt und schaden daher nicht bei der Baryumbestimmung. Bei der Baryumbestimmung ist es einerlei, wie die Fällung geschieht; ob man die Schwefelsäure tropfenweise oder rasch zusetzt, man erhält stets die nämlichen Resultate.



## II. Bei der Fällung von reiner Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Dies ist der umgekehrte Prozeß wie oben, aber hiebei ist es nicht einerlei, ob man die Baryumchloridlösung tropfenweise oder in einem Gusse der Schwefelsäure zusetzt; im ersteren Falle erhält man ohne jegliche Korrektion fast richtige, in letzterem Falle stets viel zu hohe Werte für die Schwefelsäure, weil bei raschem Fällen viel mehr Baryumchlorid in den Niederschlag geht als bei langsamem Fällen.

Um die wahre Menge des Baryumsulfats zu ermitteln, muß man von dem Rohgewichte desselben das Gewicht des darin enthaltenen Baryumchlorids abziehen und das Gewicht des in Lösung gebliebenen Baryumsulfats zuzählen.

Zur Bestimmung des im Niederschlage okkludierten Baryumchlorids kann man verschiedentlich verfahren:

1. Man schmelzt den Niederschlag mit der 4fachen Menge chlorfreier Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, säuert die Lösung mit chlorfreier Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber, das abfiltriert und gewogen wird (vgl. S. 234).

2. Noch genauer verfährt man nach G. A. Hulett u. L. H. Duschack <sup>1)</sup>, indem man den größten Teil des Niederschlages nach dem Glühen in eine U-Röhre bringt, deren einer Schenkel zu einer dünnen rechtwinklig umgebogenen Gasentbindungsröhre ausgezogen ist, hierauf konzentrierte chlorfreie Schwefelsäure zusetzt und durch Einstellen in heißes Wasser erwärmt. Das Baryumsulfat löst sich leicht in der warmen konzentrierten Schwefelsäure und das vorhandene Baryumchlorid wird zersetzt. Um die freigewordene Salzsäure zu bestimmen, leitet man beständig einen langsamen Strom von Luft, die vorher Kalilauge passiert hat, durch die Röhre, während die Gasentbindungsröhre in ein starkwandiges Reagenzglas, das mit  $\frac{1}{100}$  n. Silbernitrat beschickt ist, taucht. Nach  $2-2\frac{1}{2}$  Stunden ist aller Chlorwasserstoff aus der Schwefelsäure ausgetrieben.

Nun entfernt man den Zersetzungsapparat, spült die Gasentbindungsröhre mit möglichst wenig Wasser aus und titriert das nichtgefällte Silber nach Gay-Lussac mit  $\frac{1}{100}$  n. Salzsäure zurück (vgl. S. 531).

Zur Bestimmung des gelöst gebliebenen Baryumsulfats dampft man das Filtrat vom Rohbaryumsulfat zur Trockene, befeuchtet der Eindampfrückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtriert den geringen Niederschlag von Baryumsulfat ab und wägt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 40 (1904), S. 196.

Berechnung des wahren Gewichtes des Baryumsulfats. Angenommen, das Gewicht des Rohbaryumsulfats sei  $a$ , die aus der Filtration des Chlors berechnete Baryumchloridmenge  $b$ , und die gelöst gebliebene Menge Baryumsulfat  $c$ , so ist  $a - b + c =$  dem reinen Baryumsulfat.

Nun hat die Erfahrung gelehrt, daß bei der Fällung der reinen Schwefelsäure durch tropfenweises Zusetzen der verdünnten Baryumchloridlösung die Fehler  $b$  und  $c$  fast gleich und entgegengesetzt sind und daher ist das Rohgewicht  $a$  sehr annähernd gleich dem des reinen Baryumsulfats.

### III. Bei der Fällung von Sulfaten mit Baryumchlorid.

Hier sind die Verhältnisse viel verwickelter, als bei der Fällung der reinen Schwefelsäure, einmal weil sich das Baryumsulfat in Salzlösungen leichter löst, als in schwach saurem Wasser, und dann namentlich wegen der Fähigkeit des Baryumsulfats, außer Baryumchlorid noch andere Salze zu okkludieren. So enthält Baryumsulfat aus Sulfaten der dreiwertigen Metalle, namentlich aus Ferri-, Aluminium und Chromsulfat erhebliche Mengen dieser Salze <sup>1)</sup>, die beim Glühen  $SO_3$  abgeben und Oxyd hinterlassen. Das zurückbleibende Gemenge von  $BaSO_4 + R_2O_3$  wiegt, wegen des kleinern Molekulargewichtes des Oxyds, weniger, als wenn alle Schwefelsäure in Form von Baryumsulfat vorhanden wäre, weshalb die Resultate zu niedrig ausfallen.

Man muß in diesen Fällen, vor der Abscheidung der Schwefelsäure, die dreiwertigen Metalle von der Schwefelsäure trennen. Dies geschieht für Ferrieisen durch Fällen der verdünnten, schwach salzsauren Lösung bei ca.  $70^0$  mit einem großen Überschusse von Ammoniak <sup>2)</sup>.

Erst, wenn die dreiwertigen Metalle entfernt sind, schreitet man zur Abscheidung der Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Die zweiwertigen Metallsulfate werden in der Regel nur in sehr geringem Grade von Baryumsulfat okkludiert und es ist daher nicht nötig, das Metall vor der Fällung der Schwefelsäure zu entfernen. Dagegen ist die Anwesenheit von viel Kalzium schädlich, und dasselbe muß stets, wenn in größerer Menge vorhanden, wie z. B. bei stark gipshaltigen Mineralwässern und Zementen durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak entfernt werden. Die Lösung wird hierauf angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt.

<sup>1)</sup> P. Jannasch u. Th. W. Richards, Journ.f. prakt. Ch. 39 S. 321, (1889).

<sup>2)</sup> Um die Bildung von basischem Salz zu verhindern. Vgl. Schwefelbest im Pyrit S. 271. Ferner H. S. Pattinson, Journ. Soc. Ch. Indust. 24 (1905), S. 7. — G. Lunge u. R. Stierlin, Bericht der Internationalen Anal. Kommission in Rom 1906, S. 381. — E. Hintz und H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 31. Die Trennung des Aluminiums und Chroms von Schwefelsäure sollte näher studiert werden.

Bei Gegenwart von Salpetersäure oder Chlorsäure enthält das Baryumsulfat bedeutende Mengen Baryumnitrat, beziehungsweise Chlorat, das durch Auswaschen mit siedendem Wasser nicht entfernt werden kann. Diese Säuren müssen daher vor der Fällung der Schwefelsäure durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden.

Aus allem diesem geht hervor, daß es sich in der Praxis meistens darum handelt, die Schwefelsäure in einer Lösung, die bedeutende Mengen Ammon- oder Alkalichlorid, Ammonium- oder Alkalisulfat neben freier Salzsäure enthält, zu bestimmen. Nun werden Ammonium- und Alkalisulfate auch von Baryumsulfat okkludiert, und zwar umso reichlicher, je konzentrierter die Lösung in bezug auf diese Salze ist. Daraus geht hervor, daß die Fällung des Baryumsulfats stets in sehr verdünnter Lösung vorgenommen werden muß. Da ferner die Löslichkeit mit der Menge der Salzsäure zunimmt, so muß man letztere auf ein Minimum reduzieren; ganz entbehren kann man sie nicht, weil sonst das Baryumsulfat zu feinkörnig ausfällt und alsdann schlecht zu filtrieren ist.

Für eine Schwefelsäuremenge, entsprechend 1—2 g Baryumsulfat, führt man die Fällung in einer Lösung aus, welche 350—400 *ccm* beträgt und 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure ( $D = 1.17$ ) enthält.

Liegt also eine neutrale Lösung vor, so verdünnt man sie auf 350 *ccm* und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure zu.

Liegt eine alkalische Lösung vor, so versetzt man sie mit Methylorange, neutralisiert genau mit Salzsäure und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure zu und verdünnt auf ca. 350 *ccm*.

Liegt endlich eine saure salzhaltige Lösung vor, so verdampft man sie entweder zur Trockene, löst den Eindampfrückstand in 350 *ccm* Wasser und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu, oder man versetzt sie mit Methylorange, neutralisiert mit Ammoniak und setzt dann 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu.

Ist die Lösung in dieser Weise vorbereitet worden, so führt man die

#### Fällung der Schwefelsäure aus der ammon- oder alkalischsalzhaltigen Lösung nach E. Hintz und H. Weber aus.

Man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt für jedes Gramm Baryumsulfat 10 *ccm*  $\frac{1}{1}$  normaler Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und zum Sieden erhitzt hat, in einem Gusse, unter beständigem Umrühren hinzu. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem<sup>1)</sup> Stehen, am besten in der Wärme, filtriert man, wäscht, glüht den Nieder-

<sup>1)</sup> Ist nur sehr wenig Baryumsulfat vorhanden, so ist es zu empfehlen, den Niederschlag 12 Stunden vor der Filtration stehen zu lassen.

schlag wie auf Seite 63 angegeben und wägt. Aus dem Gewicht des Rohbaryumsulfats berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Bemerkung. Bei Anwesenheit von Alkali- oder Ammonsalzen darf die Fällung nicht wie bei der reinen Schwefelsäure tropfenweise geschehen, da man nach E. Hintz und H. Weber so stets alkali- oder ammon-sulfathaltige Niederschläge, und infolge dessen zu niedrige Resultate erhält. Erfolgt die Fällung rasch, so geht mehr Baryumchlorid in den Niederschlag über und kompensiert so den Verlust an Gewicht.

#### Bestimmung der Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten.

Kalzium- und Strontiumsulfat werden durch längere Digestion mit Ammonkarbonat zersetzt, Baryumsulfat nicht. Letzteres muß mit der vierfachen Menge Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit wenig Wasser ausgezogen und das Baryumkarbonat mit Sodalösung gewaschen werden. Nach dem Ansäuern des Filtrats und Wegkochen der Kohlensäure verfährt man wie oben angegeben.

Bleisulfat wird mit Sodalösung gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Das Blei bleibt vollständig als Karbonat zurück, während das Filtrat alle Schwefelsäure enthält, die wie oben angegeben abgetrennt und bestimmt wird.

Handelt es sich um die Bestimmung von Schwefelsäure in Silikaten, so schmelzt man die feingepulverte Substanz mit der sechsfachen Sodamenge, laugt mit Wasser aus, verdampft das Filtrat behufs Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockene, befeuchtet die trockene Masse mit wenig konzentrierter Salzsäure, nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat.

#### Bestimmung der Schwefelsäure neben löslichen Sulfiden.

Man bringt die Substanz in einen Kolben, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, kocht, unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist und bestimmt im Rückstand die Schwefelsäure.

Diese Bestimmung findet bei Zementanalysen Anwendung. Da die salzsaure Lösung sehr viel Kalk enthält, so fällt man den Kalk (Eisen und Tonerde) durch Ammoniak und Ammonkarbonat, filtriert und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure.

Will man gleichzeitig den Sulfidschwefel bestimmen, so übergießt man die Substanz mit Bromwasser, bis die braune Färbung

des Broms nicht mehr verschwindet, säuert mit Salzsäure an, kocht, um das überflüssige Brom zu verjagen, fällt Eisen, Aluminium und Kalzium mit Ammoniak und Ammonkarbonat und bestimmt die Gesamtschwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die dem Sulfidschwefel entsprechende Baryumsulfatmenge. Für die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure vgl. II. Teil.

### Fluorwasserstoffsäure = HF; Mol.-Gew. = 20·008.

Bestimmungsformen: Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ). Fluorsilizium ( $\text{SiF}_4$ ), maßanalytisch und gasvolumetrisch.

#### 1. Bestimmung als Kalziumfluorid.

Liegt freie Flußsäure oder ein saures Fluorid in Lösung vor, so setzt man Natriumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu und dann noch  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  mehr als zur Neutralisation erforderlich ist.<sup>1)</sup> Bei neutralen Fluoriden fügt man ca. 1 *ccm*  $\frac{2}{1}$  n. Sodalösung hinzu. Die alkalische Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt mit überschüssiger Kalziumchloridlösung, filtriert und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Den aus Kalziumfluorid und Kalziumkarbonat bestehenden Niederschlag trocknet man, bringt so viel davon wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse hinzu und glüht.<sup>2)</sup> Nach dem Erkalten übergießt man die Masse mit verdünnter Essigsäure in geringem Überschuß, wodurch der Kalk in Azetat verwandelt, das Kalziumfluorid aber nicht angegriffen wird, und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Die trockene Masse nimmt man mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Dann bringt man so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse im Tiegel zu, glüht schwach<sup>3)</sup> und wägt. Zur Kontrolle raucht man das Kalziumfluorid nach dem Wägen mit möglichst wenig überschüssiger

<sup>1)</sup> Es ist immer zu empfehlen, der Lösung einen Überschuß von Natriumkarbonat zuzusetzen, weil man so einen leicht filtrierbaren Niederschlag, bestehend aus Kalziumkarbonat und Kalziumfluorid erhält. Ohne diesen Überschuß an Natriumkarbonat verstopft der schleimige Niederschlag von Kalziumfluorid die Poren des Filters bald so, daß es fast unmöglich ist, die Filtration zu beenden.

<sup>2)</sup> Durch das Glühen des Niederschlages wird das Kalziumfluorid dichter und daher leichter filtrierbar.

<sup>3)</sup> Mit dem Glühen des Kalziumfluorids braucht man nicht zu ängstlich zu sein, denn es ist nur wenig flüchtig; so verloren 0·1289 *g*  $\text{CaF}_2$  in einem Platintiegel von ca. 28 *g* Gewicht, nach 40 Minuten langem Glühen mit der Dreiviertels aufgedrehten Flamme eines guten Bunsenbrenners gar nichts an Gewicht. Dagegen konnten beim Erhitzen über der Flamme eines nicht ganz

konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das Kalziumsulfat.

1 g  $\text{CaF}_2$  liefert 1.7434 g  $\text{CaSO}_4$ .

Bemerkung: Die Fällung des Kalziumfluorids ist wegen der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nie ganz quantitativ, weshalb die Resultate stets ein wenig zu niedrig ausfallen.<sup>1)</sup> Nach den Versuchen von A. A. Koch (loc. cit.) lösen 100 ccm Wasser von Wasserbadtemperatur 0.0016 g und 100 ccm  $\frac{3}{2}$  n. Essigsäure 0.011 g  $\text{CaF}_2$ .

**Beispiel: Bestimmung des Fluors im Fluorkalzium.**

Wie Bd. I, 4. Aufl., S. 342 bereits erwähnt, läßt sich Fluorkalzium durch Schmelzen mit Alkalikarbonat nur unvollständig aufschließen; mischt man es aber mit der 2<sup>1/2</sup>-fachen Menge Kieselsäure und schmelzt mit der sechsfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, so geht der größte Teil der Kieselsäure und alles Fluor in die Schmelze, während das Kalzium in Kalziumkarbonat übergeführt wird. Das Erhitzen der Mischung muß sehr langsam geschehen, weil sonst, wegen der starken Kohlendioxydentwicklung, die Masse leicht überschäumt. Die geschmolzene dünnflüssige Masse verwandelt sich bald in einen dicken Teig oder sintert nur etwas zusammen. Durch Steigern der Hitze läßt sich die zusammengesinterte Masse kaum mehr schmelzen, was auch nicht nötig ist. Man soll sogar ein zu starkes Erhitzen vermeiden, da leicht, durch Verflüchtigung der Alkalifluoride, Verluste stattfinden können. Die Beendigung der Aufschließung erkennt man an dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, filtriert und der unlösliche Rückstand gründlich ausgewaschen. Das alkalische Filtrat, welches alles Fluor und viel Kieselsäure enthält, wird von letzterer durch Versetzen mit viel Ammonkarbonat getrennt (ca. 4 g festes Salz). Man erwärmt längere Zeit bei ca. 40° C, läßt über Nacht stehen, filtriert den voluminösen Niederschlag von Kieselsäure ab und wäscht mit ammonkarbonathaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches nunmehr nur sehr geringe Mengen von Kiesel-

aufgeschraubten Teclubrenners folgende Gewichtsverluste konstatiert werden:

nach 10 Minuten betrug das Gewicht	0.1287 g
" 20 " " " " "	0.1283 g
" 30 " " " " "	0.1280 g
und beim Erhitzen vor dem Gebläse betrug das Gewicht	
nach 10 Minuten	0.1277 g
" 20 " " " " "	0.01265 g

Vgl. F. P. Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469. Vgl. A. A. Koch, Inaug. Dissert. Basel 1904.

<sup>1)</sup> Vgl. auch F. Seemann, Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1895), S. 343.

säure enthält, verdampft man im Wasserbade fast zur Trockene,<sup>1)</sup> verdünnt etwas mit Wasser, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, wobei die Lösung sich rot färbt, und hierauf Salzsäure, bis die Lösung eben farblos erscheint. Nun erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung sich wieder rot färbt; nach dem Erkalten entfärbt man sie wieder durch sorgfältigen Zusatz von Salzsäure. Man wiederholt diese Operation so lange, bis auf Zusatz von ca. 1—1.5 *ccm*  $\frac{2}{1}$  n. Salzsäure die rote Lösung eben entfärbt wird. Diese Operation führt man am besten in einer Platinschale aus; sie kann aber auch unbedenklich in einer Berliner Porzellanschale vorgenommen werden.

Die so bereitete Lösung enthält immer noch geringe Mengen Kieselsäure, welche nach Berzelius,<sup>2)</sup> wie folgt, entfernt werden. Man versetzt die Lösung mit 1—2 *ccm* ammoniakalischer Zinkoxydlösung,<sup>3)</sup> kocht, bis das Ammoniak vollständig vertrieben ist und filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser, erhitzt hierauf das Filtrat zum Sieden, fällt mit überschüssigem Chlorcalcium, filtriert und behandelt den aus Kalziumfluorid und Kalziumkarbonat bestehenden Niederschlag nach Seite 357.

Nie versäume man, das schließlich erhaltene Kalziumfluorid auf Fluor zu prüfen, denn fast immer wird man bei Zusatz von Kalziumchlorid (vgl. S. 357) eine Fällung erhalten, die aus Kalziumfluorid und Phosphat oder auch nur aus Kalziumphosphat bestehen kann. Nach dem Wägen des Niederschlages behandelt man ihn mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen konvexe Seite mit einer dünnen, mit Schriftzügen versehenen Wachsschicht überzogen ist, und läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nun gießt man etwas Wasser auf das Uhrglas und erhitzt den Tiegel über ganz kleiner Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Bei Anwesenheit von Fluor ist eine deutliche Ätzung des Uhrglases zu konstatieren.

Den Inhalt des Tiegels verdampft man im Luftbade vorsichtig zur Trockene, glüht schwach und wägt.

Das Gewicht des so erhaltenen Kalziumsulfats sollte genau im Verhältnis von  $\text{CaF}_2$  (78.1) :  $\text{CaSO}_4$  (136.16) stehen, was aber nie ganz exakt zutrifft, weil es fast unmöglich ist, den Kalziumfluoridniederschlag ganz frei von Kieselsäure zu erhalten.

<sup>1)</sup> Hierbei braust die Flüssigkeit stark auf, indem das Ammonkarbonat sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt; man bedeckt daher die Schale anfangs in einem Uhrglase und entfernt es, nachdem kein Aufbrausen mehr stattfindet.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. I, S. 169.

<sup>3)</sup> Zur Bereitung der ammoniakalischen Zinkoxydlösung löst man feuchtes reines Zinkhydroxyd in Ammoniak auf. Das Zinkhydroxyd wird am besten dargestellt durch Lösen von chemisch reinem Zink in Salzsäure, Fällen der Lösung mit Kalilauge, Filtrieren und Waschen.

Bemerkung: Nach dieser Methode läßt sich das Fluor in allen fluorhaltigen Verbindungen bestimmen, so in Topas, Lepidolith, Kryolith etc. Bei kiesel säure reichen Silikaten setzt man keine Kiesel säure zu, sondern schmilzt direkt mit der 4—5fachen Menge an Natriumkaliumkarbonat; bei kiesel säure armen Silikaten fügt man  $\frac{1}{2}$ —1 Teil Kiesel säure zu.

Enthält die Substanz neben Fluor noch Phosphorsäure, so läßt sich das Fluor nicht nach der soeben geschilderten Methode bestimmen, weil das Kalziumfluorid stets mit Kalziumphosphat verunreinigt sein würde. In diesem Falle muß die

### Trennung der Phosphorsäure von der Flußsäure

nach der vom Verfasser und A. A. Koch<sup>1)</sup> modifizierten Methode von Rose vorgenommen werden. Dies geschieht durch Fällen der Phosphorsäure aus der neutralen Lösung mit Silbernitrat.

Ausführung: Die alkalische Lösung beider Säuren<sup>2)</sup> neutralisiert man sorgfältig mit Salpetersäure und bringt die Lösung in einen 250 *ccm* fassenden Kolben. Nun fügt man Silbernitratlösung in geringem Überschuß hinzu, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, mischt gehörig und läßt den Niederschlag sich völlig absetzen. Jetzt filtriert man durch ein trockenes Filter, wirft die ersten 10 *ccm* des Filtrats weg und fängt den Rest in einem trockenen Becherglase auf. Von diesem Filtrat werden nun 200 *ccm* in einen 250 *ccm* Kolben abpipettiert, der Überschuß des Silbers mittels Natriumchloridlösung ausgefällt, die Lösung bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und bis zum völligen Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Hierauf filtriert man durch ein trockenes Filter, wirft die ersten 10 *ccm* des Filtrats weg und fängt den Rest in einem trockenen Becherglase auf. In 200 *ccm* dieser nunmehr phosphorsäurefreien Lösung bestimmt man nach Seite 357 das Fluor. Das Gewicht des  $\text{CaF}_2$  sei gleich *p g*.

Hätte man zu dieser Bestimmung *a g* Substanz verwendet, so enthalten diese:  $1.5625 \cdot p g \text{ CaF}_2$ .

### 2. Bestimmung als Fluorsilizium.

Diese von Fresenius angegebene Methode beruht darauf, daß viele Fluoride beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kiesel säure ihr Fluor ganz als Fluorsilizium abgeben, das aufgefangen und gewogen wird.

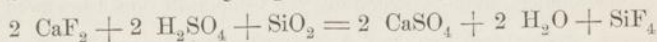
Ausführung: Man verwendet zu dieser Bestimmung dieselben Reagenzien und einen ganz ähnlichen Apparat wie auf Seite 362 geschildert, nur setzt man an Stelle der Péligrétröhren, Fig. 70, zwei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469 und Inaug. Dissert. Basel 1904.

<sup>2)</sup> Es handelt sich ja meist um die Lösung der Sodaschmelze (vgl. S. 358 u. 384).



gewogene U-Röhren,<sup>1)</sup> wovon die erste mit feuchten Bimssteinstückchen, die zweite zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Kalziumchlorid beschickt ist. Man verfährt im übrigen genau nach der Penfield'schen Methode, (siehe weiter unten) nur werden die beiden U-Röhren nach dem Versuche gewogen. Die Gewichtszunahme ist  $\text{SiF}_4$ , woraus der Fluorgehalt des Fluorids wie folgt berechnet wird. Es seien aus  $a$  g Kalziumfluorid  $p$  g  $\text{SiF}_4$  erhalten worden. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Quarzpulver fand folgende Zersetzung statt:



und es verhält sich demnach:

$$\begin{aligned} \text{SiF}_4 : 4 \text{ F} &= p : s \\ s &= \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = \text{Gramm Fluor} \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$\begin{aligned} a : \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{400 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot \frac{p}{a} \\ \text{oder: } x &= 72 \cdot 80 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Fluor.} \end{aligned}$$

Bemerkung: Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Fluor in allen durch Schwefelsäure zersetzbaren Fluoriden, auch bei Gegenwart von Phosphaten, nicht aber bei Gegenwart von Karbonaten. Sind daher Karbonate vorhanden, so werden diese vor der Behandlung mit Schwefelsäure durch Glühen zersetzt. Nach K. Daniel<sup>2)</sup> liefert diese Methode nur dann ganz exakte Resultate, wenn man die Zersetzung bei Siedetemperatur der Schwefelsäure vornimmt.

Zur Bestimmung des Fluors in Topas und Glimmerarten eignet sich diese Methode nicht.

#### Bestimmung als Kieselfluorwasserstoffsäure nach S. Penfield<sup>3)</sup>

modifiziert vom Verfasser und A. A. Koch.<sup>4)</sup>

Prinzip: Penfield vertreibt das Fluor aus dem Fluorid genau wie es Fresenius angibt (vgl. S. 360) als Fluorsilizium, das er

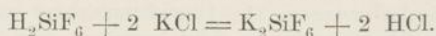
<sup>1)</sup> Man verwende U-Röhren mit eingeschlifenen Hähnen, wie sie bei dem Fresenius-Classenschen Kohlensäurebestimmungsapparat (S. 286, Fig. 51.) abgebildet sind.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 257.

<sup>3)</sup> Chem. News. 39, S. 179.

<sup>4)</sup> Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469.

in 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger alkoholischer Chlorkaliumlösung auffängt. Das Fluorsilizium zerfällt bei der Berührung mit Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Erstere gibt aber mit dem Chlorkalium in 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Alkohol unlösliches Kieselfluorkalium:



und setzt dabei eine äquivalente Menge Salzsäure frei. Letztere wird mit  $\frac{n}{5}$  Natronlauge, unter Anwendung von Cochenille oder Lackmoid<sup>1)</sup> als Indikator, titriert und aus dem Verbrauche der Lauge das Fluor berechnet unter Berücksichtigung, daß  $1000 \text{ cm} \frac{n}{5} \text{HCl} = \frac{3}{10} \text{CaF}_2 = \frac{3}{5} \text{F}$ , oder  $1 \text{ cm} \frac{n}{5} \text{Natronlauge} = 0.0234 \text{ g CaF}_2 = 0.0114 \text{ g F}$ .

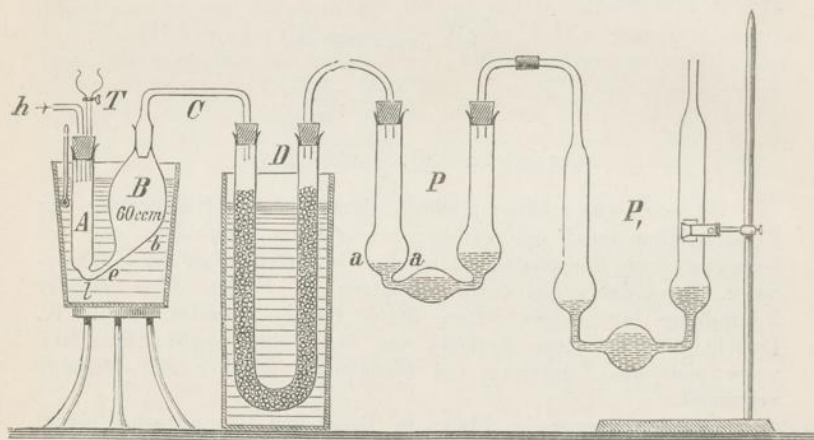


Fig. 70.

Erfordernisse: 1. Reines Quarzpulver. Reine Bergkristallstücke werden in einem Platintiegel über der Gebläseflamme zum starken Glühen erhitzt und in kaltes Wasser geworfen. Die auf diese Weise abgeschreckten Bergkristallstücke lassen sich nach dem Trocknen leicht im Achatmörser fein pulverisieren. Das so erhaltene Pulver wird ausgeglüht, noch warm in eine Flasche mit eingeschlifftem Stöpsel eingefüllt und die offene Flasche zum Erkalten in einen Exsikkator gebracht. Nach erfolgter Abkühlung wird die Flasche verschlossen.

<sup>1)</sup> Penfield empfiehlt Cochenille als Indikator. E. Cadgéne, welcher die Methode in diesem Laboratorium prüfte, erhielt bei Anwendung von Lackmoid ganz vorzügliche Resultate.

2. Seesand. Reinstes Seesand wird mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und getrocknet, stark ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen.

3. Wasserfreie Schwefelsäure. Chemisch reine, konzentrierte Schwefelsäure wird in einem Porzellantiegel längere Zeit zum starken Rauchen erhitzt und dann im Exsikkator über  $P_2O_5$  erkalten gelassen.

Ausführung: Die abgewogene Probe des Fluorids wird in einem Achatmörser, den man auf schwarzes Glanzpapier stellt, mit  $1\frac{1}{2}$ —2 g Quarzpulver innig gemischt und dann durch den zylindrischen Schenkel *A* in den birnförmigen Schenkel *B* des Zersetzungsapparats (vgl. Fig. 70) gebracht. Man fügt nun  $1\frac{1}{2}$ —2 g Seesand hinzu, mischt durch Schütteln des Zersetzungsgefäßes, das man vorher vollständig getrocknet hat, und stellt die Verbindung mit der völlig trockenen, mit Glasperlen gefüllten, 30 cm langen U-Röhre her. Die zwei Péligröttröhen *P* und *P*<sub>1</sub> beschickt man mit 10—15 ccm 50%igem, mit Chlorkalzium gesättigtem Alkohol und verbindet sie mit dem Perlenrohre,<sup>1)</sup> wie in der Zeichnung ersichtlich. Hierauf läßt man durch das Einleitungsrohr *h* einen trockenen, kohlenstofffreien Luftstrom,<sup>2)</sup> im Tempo von 2 bis 3 Blasen in der Sekunde, streichen und läßt dann, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, aus dem Tropftrichter *T* ca. 20 ccm der wasserfreien Schwefelsäure zu dem Gemische von Fluorid und Quarz in den Apparat fließen. Dadurch, daß die Schwefelsäure in den Apparat gelangt, während gleichzeitig Luft durch denselben streicht, wird bewirkt, daß die Schwefelsäure und der größte Teil der Mischung sofort in den birnförmigen Schenkel *B* des Zersetzungsgefäßes emporgepreßt wird. Nach Eintragung der Schwefelsäure stellt man das Zersetzungsgefäß in ein Paraffinbad, das langsam auf 130—140° C erhitzt wird. Sofort beginnt die Entwicklung von Siliziumtetrafluorid, was man an der Schaumbildung deutlich erkennen kann. Das Einleiten von Luft und Erhitzen auf 140° wird 5 Stunden lang fortgesetzt, dann die Flamme unter dem Paraffinbad abgedreht und nun noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Luft in etwas rascherem Tempo ca. 3—4 Blasen pro Sekunde, durchgeleitet. Während des Erhitzens schüttelt man den Zersetzungsapparat öfters, damit die Substanz recht innig mit der Schwefelsäure in Berührung kommt. Bei dieser Anordnung des Apparats ist ein so häufiges Schütteln, wie es bei den von Fresenius und von Penfield beschriebenen Apparaten verlangt wird, nicht nötig, weil die Luft bei ihrem Wege durch das

<sup>1)</sup> Durch diese Röhre wird etwa mitgerissene Schwefelsäure vollständig zurückgehalten.

<sup>2)</sup> Man füllt im Freien ein Gasometer mit Luft und läßt diese zuerst durch Kalilauge, dann über Chlorkalzium und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure streichen.

enge Verbindungsrohr des zylindrischen und birnförmigen Schenkels eine innige Mischung von selbst bewirkt. Damit dies aber erfolgreich geschieht, muß der Apparat wirklich so, wie in Fig. 70 angegeben, konstruiert sein, d. h. das enge Verbindungsrohr muß so eng sein, daß es von den durchstreichenden Luftblasen vollständig ausgefüllt wird; ferner muß die Strecke *b e b* eine schiefe Ebene bilden, auf welcher die Substanz sich leicht auf und ab bewegen kann. Befindet sich bei *c e b* eine Ausbuchtung, in welcher sich die hinaufgewaschene Substanz ansammeln kann, so wird diese festliegende Menge durch die nachfolgenden Luftblasen nicht mehr mit der Schwefelsäure gemischt, was die völlige Zersetzung ungemein verzögert. Ebenso ist darauf zu achten, daß die Verbindungsöhre *b e* nicht zu eng sei, weil andernfalls dadurch bewirkt wird, daß die Luft stoßweise durch den Apparat geht und so, trotz des eingeschalteten langen Perlenrohres *D*, leicht Schwefelsäuredämpfe in die Péligotröhre *P* gelangen, wodurch die Resultate selbstverständlich zu hoch ausfallen würden.

Nach  $5\frac{1}{2}$  Stunden ist bei Anwendung von nicht mehr als 0.1 g Kalziumfluorid die Zersetzung beendet, was immer, wie zuerst Daniel<sup>1)</sup> beobachtete, an dem Aufhören der Schaumbildung erkannt werden kann; nun schreitet man zur Titration der in den Péligotröhren gebildeten Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe geschieht in den Péligotröhren selbst. Man versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen frischer Cochenilletinktur<sup>2)</sup> und läßt hierauf  $\frac{1}{5}$  normale Kalilauge unter beständigem Schütteln der Péligotröhre zufließen, bis der Umschlag der gelben Farbe in Rot eintritt. Dies ist aber lange nicht der Endpunkt der Reaktion, denn die bei *a a* ausgeschiedene gallertige Kieselsäure schließt, worauf Penfield aufmerksam machte, ganz erhebliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure ein. Man muß daher die Kieselsäureschicht mittels eines umgebogenen Glasstabes gehörig durcharbeiten und mit dem Zusatze der  $\frac{1}{5}$  normalen Lauge fortfahren, bis die rote Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet.

Belege:

Angewandt CaF <sub>2</sub>	Verbrauchte cem $\frac{1}{10}$ norm. KOH	Gefunden Ca F <sub>2</sub>	Entsprechend % Ca F <sub>2</sub>
1. 0.0988 g	8.42	0.0985 g	99.60 $\frac{0}{0}$
2. 0.1052 g	8.95	0.1047 g	99.52 $\frac{0}{0}$
3. 0.1054 g	8.95	0.1047 g	99.34 $\frac{0}{0}$
Mittel:			99.52 $\frac{0}{0}$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), 257.

<sup>2)</sup> Luckow, Zeitschr. f. anal. Ch. I. (1863), S. 386.

Statt Cochenille kann man auch Methylorange anwenden, nur muß man bei der Titerstellung der Salzsäure, letztere mit dem gleichen Volum Alkohol versetzen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Kalziumfluorid war nicht ganz rein, denn es gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure eine Kalziumsulfatmenge entsprechend  $99.12\%$   $\text{CaF}_2$ .

Die nach Penfields Methode gewonnenen Resultate fielen daher nur um  $0.4\%$  zu hoch aus.

Bemerkung: Nach dieser Methode läßt sich das Fluor auch bei Gegenwart von Kalziumphosphat bestimmen. Sind Karbonate zugegen, so werden diese vor der Behandlung mit Schwefelsäure durch Glühen zerstört.

#### Bestimmung des Fluors in Mineralwässern.

Man verdampft, je nach dem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers 1—10 l in einer großen Platin- oder Berliner Porzellanschale unter Zusatz von Natriumkarbonat, so daß die Flüssigkeit immer schwach alkalisch bleibt, auf ein kleines Volum, fügt dann ohne zu filtrieren einen Überschuß von Kalziumchlorid hinzu, kocht, filtriert und wäscht den erhaltenen Niederschlag, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, mit heißem Wasser aus, trocknet ihn und bringt soviel davon wie möglich in eine Platinschale, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale und glüht schwach. Diesen Rückstand, der alles Fluor als Kalziumfluorid, viel Kalzium- (Strontium) und Magnesiumkarbonat, meist auch Eisen-Aluminium und Manganoxyd, oft Bariumsulfat und fast immer Kalziumphosphat enthält, behandelt man mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure, läßt unter häufigem Umrühren stehen und verdampft dann im Wasserbade zur Trockene. Den Eindampfrückstand behandelt man mit Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Nun bringt man so viel wie möglich von dem trockenen Rückstand in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel und glüht schwach. Jetzt wird der ganze Rückstand mit  $\frac{1}{2}$ —2 g ausgeglühtem Quarzpulver in einem Achatmörser innig gemischt, die Mischung in das Zersetzungsgefäß A, Fig. 70, gebracht und mit konzentrierter Schwefelsäure genau nach Seite 362 (Methode Penfield) behandelt. Da es sich hier stets um sehr kleine Mengen Fluor handelt, so verwendet man als Absorptionsgefäße für das entweichende Siliziumtetrafluorid statt der großen Péligotröhren P und P<sub>1</sub> zwei kleine U-Röhren.

Bemerkung: Eine Ausscheidung von Kieselsäure an der Stelle aa des ersten U-Rohres (Fig. 70), zeigt die Anwesenheit von Fluor an. Zum direkten Nachweise desselben spült man, nach Titration der in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffsäure, den Inhalt der U-Röhren in eine Platinschale, fügt einige Tropfen  $\frac{2}{1}$  n. Sodalösung hinzu, verdampft fast zur Trockene, setzt Zinkoxydammoniak (vgl.

S. 359, Fußnote 3) zu, verdampft zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert den aus Zinkoxyd und Zinksilikat bestehenden Rückstand ab, mit welchem nach der Wägung die Ätzprobe vorgenommen wird (vgl. S. 359).

In den früheren Auflagen dieses Werkes wurde zur Bestimmung des Fluors im Mineralwasser empfohlen ein größeres Wasserquantum auf ein kleines Volum zu verdampfen, dann zu filtrieren und den unlöslichen Rückstand allein auf Fluor zu prüfen. Dies ist, wie J. Casares<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, nicht richtig, denn häufig befindet sich alles Fluor in der abfiltrierten, alkalischen Lösung und so kam es, daß man früher den Fluorgehalt von vielen Mineralwässern übersah.

#### Die gasvolumetrische Bestimmung des Fluors nach Hempel und Öttel.

Vgl. III. Teil Gasanalyse.

#### Trennung des Fluors.

##### a) von den Metallen.

Handelt es sich um die Entfernung des Fluors behufs Bestimmung der Metalle, so führt das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure meistens zum Ziele; bei vielen fluorhaltigen Silikaten jedoch, wie Topas, Lepidolith und anderen Glimmerarten nicht. In diesen Fällen schmelzt man das Mineral mit der 4–6-fachen Menge Natriumkaliumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, scheidet die in Lösung gegangene Kieselsäure und das Aluminiumoxyd durch Fällen mit Ammonkarbonat nach Seite 358 ab, filtriert und bestimmt die Kieselsäure und das Aluminiumoxyd im Rückstand, die Fluorwasserstoffsäure nach Seite 357 im Filtrat und die Metalle und den Rest der Kieselsäure im unlöslichen Rückstand, der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhalten wird, nach den unter „Silikatanalyse“ (vgl. S. 375) angegebenen Methoden. Die Bestimmung der Alkalien wird in einer besonderen Probe vorgenommen (vgl. S. 379 und 381).

##### b) von den Säuren.

#### Bestimmung des Chlorwasserstoffes neben Fluorwasserstoff.

Bei Anwesenheit von löslichen Alkalisalzen fällt man zuerst das Fluor nach Zusatz von etwas Soda mit Kalziumnitrat und verfährt mit dem Niederschlage nach Seite 357. Im Filtrat des Kalzium-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1905), S. 731.

fluorids fällt man, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber, das wie auf Seite 234 angegeben, bestimmt wird.

Einfacher verfährt man, indem man die Lösung welche Chlor- und Flurwasserstoff enthält in einer Platinschale mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Es fällt allein Chlorsilber aus, das durch ein in einem Hartgummitrichter (oder in einem mit Wachs überzogenen Glastrichter) befindliches Filter filtriert und nach Seite 234 gewaschen und gewogen wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure fällt man aus der schwach alkalischen Lösung sowohl das Chlor als auch die Phosphorsäure mittels neutralen Silbernitrats, filtriert, wäscht mit möglichst wenig kaltem Wasser und behandelt den Niederschlag dann mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Silberphosphat in Lösung geht und das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt und gewogen wird. Um die Phosphorsäure zu bestimmen, fällt man das Silber aus der salpetersauren Lösung mit Salzsäure, filtriert und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat nach der Magnesiamethode (vgl. S. 327).

Aus dem Filtrat des Silberphosphats und Chlorsilbers scheidet man das überschüssige Silber mittels Chlornatrium als Chlorsilber ab und bestimmt in dessen Filtrat das Fluor als Kalziumfluorid.

Liegen unlösliche Fluor- und Chlorverbindungen vor, so schmelzt man sie mit Natriumkaliumkarbonat bei Gegenwart von Kieselsäure, zieht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt die Kieselsäure mit Ammonkarbonat und Zinkoxydammoniak nach Seite 359 und bestimmt das Chlor und Fluor wie oben angegeben.

Meistens ist es bequemer, das Fluor und Chlor in zwei besondern Proben zu bestimmen.

#### Bestimmung der Borsäure neben Flußsäure.

Man fällt die mit Natriumkarbonat versetzte Lösung der Alkalisalze beider Säuren, bei Siedehitze, mit einem großen Überschuß von Chlorkalzium, filtriert und wäscht mit heißem Wasser.

Den Niederschlag, bestehend aus Kalziumkarbonat, Kalkiumfluorid und etwas Kalziumborat, glüht man schwach, behandelt mit verdünnter Essigsäure, verdampft zur Trockene, fügt noch etwas Essigsäure und Wasser hinzu, wodurch das Kalziumacetat und Kalziumborat in Lösung gehen, filtriert das Kalziumfluorid ab und bestimmt nach Seite 357. Zur Bestimmung der Borsäure verwendet man eine neue Probe der Lösung, welche nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure, mit etwas mehr als der nötigen Menge Kalziumacetat

versetzt wird, um das Fluor zu fällen. Man bringt die Lösung samt Kalziumfluorid in die Gooch'sche Retorte und verfährt weiter wie auf Seite 321 angegeben.

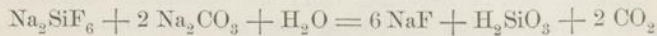
**Kieselfluorwasserstoffsäure** =  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; Mol.-Gew. = 144.416.

Bestimmungsformen: Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ).

**Kieselfluorkalium** ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), maÑanalytisch.

### 1. Bestimmung als Kalziumfluorid.

Prinzip: Alkalifluorsilikate werden durch Erwärmen mit Natriumkarbonat in Kalziumfluorid und Kieselsäure zersetzt:



Liegt freie Kieselfluorwasserstoffsäure oder eine Lösung von Kieselfluornatrium vor, so versetzt man sie mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse, also bis zur schwach alkalischen Reaktion, fügt hierauf reichlich Ammonkarbonat hinzu, erwärmt auf ca. 40° C, läßt 12 Stunden stehen und filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab.

Die Lösung enthält alles Fluor als Natriumfluorid, nebst geringen Mengen Kieselsäure, welche durch Zinkoxydammoniak abgeschieden werden (nach Seite 359). In dem Filtrat von Zinksilikat und Zinkoxyd bestimmt man das Fluor nach Seite 357 als Fluorkalzium.

Liegt ein unlösliches Fluorsilikat vor, so schmilzt man es mit der vierfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, extrahiert die Schmelze mit Wasser und verfährt mit der Lösung wie oben angegeben.

### 2. Bestimmung als Kieselfluorkalium.

Dieselbe findet nur eine sehr beschränkte Anwendung bei Bestimmung der freien Kieselfluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Ausführung: Man versetzt die Lösung mit Chlorkalium und fügt hierauf ein gleiches Volumen absoluten Alkohols hinzu, filtriert das kaum sichtbare Kieselfluorkalium durch ein bei 100° getrocknetes Filter, wäscht mit 50%igem Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt als  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ .

Die maÑanalytische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure wird im II. Teil besprochen werden.

### Analyse der kieselfluorwasserstoffsäuren Salze.

Zur Bestimmung der Metalle in den kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen werden diese in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, wobei die Metalle als Sulfate zurückbleiben, wäh-



rend Fluorwasserstoff und Fluorsilizium entweichen (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 344).

Bestimmung des Wassers in Fluorsilikaten nach  
Rose-Jannasch.<sup>1)</sup>

Man kann das Wasser nicht durch Glühen bestimmen, weil alle Fluorsilikate (auch der Topas) in der Hitze Fluorsilizium abgeben (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 344). Mengt man aber nach H. Rose die Substanz mit der sechs- bis achtfachen Menge Bleioxyd und erhitzt, so schmilzt die Masse und gibt alles Wasser ab, während das Fluor in der Schmelze zurückbleibt:



Man führt die Bestimmung am besten nach der Angabe von Jannasch aus:

In einer 26 *cm* langen und 1 *cm* weiten Röhre von schwer-schmelzbarem Glase bläst man, etwa 8–10 *cm* von dem einen Ende des Rohres entfernt, eine Kugel von ca. 25 *ccm* Inhalt. In die Mitte der längeren Röhrenhälfte bringt man zwischen zwei ausgeglühten Asbeststopfen eine 3–5 *cm* lange Schicht pulverisiertes, entwässertes Bleioxyd und verbindet die Röhre mit einer gewogenen Chlorkalziumröhre, auf welche eine zweite Chlorkalziumröhre als Schutzröhre folgt. Nun bringt man die Substanz in die Kugel, fügt die sechs- bis achtfache Menge Bleioxyd hinzu, mischt durch sorgfältiges Drehen der Röhre, leitet durch den Apparat einen trockenen Luftstrom und erhitzt den Kugelinhalt langsam zum Schmelzen. Es entweicht alles Wasser und häufig etwas Fluor, welches aber durch das vorgelegte Bleioxyd zurückgehalten wird. Zum Schluß erhitzt man auch dieses mit einer bewegten Flamme, bis sich vorne in der Röhre kein Wasser mehr kondensiert. Ist alles Wasser in die Chlorkalziumröhre übergetrieben, so läßt man im Luftstrom erkalten, nimmt das Chlorkalziumrohr ab und wägt.

## Gruppe VII.

Kieselsäure (Titansäure, Zirkonsäure, Tantalsäure und Niobsäure).

Kieselsäure =  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; Mol.-Gew. = 78.416.

Bestimmungsform: Siliziumdioxyd ( $\text{SiO}_2$ ).

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Es liegt ein durch Säuren zersetzbares Silikat vor.

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Lehrbuch der anal. Ch. 6. Aufl., Bd. II, S. 565 und Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, S. 243.

b) Es liegt ein durch Säuren nicht zersetzbares Silikat vor.

#### a) Durch Säuren zersetzbare Silikate

werden in einer Porzellanschale mit mäßig konzentrierter Salzsäure versetzt und unter häufigen Umrühren auf dem Wasserbade zur staubigen Trockene verdampft. In vielen Fällen zeigt sich die beendigte Zersetzung dadurch an, daß keine sandigen Körner mehr mit dem Glasstabe zu fühlen sind. Wenn aber die Silikate mit Quarzsand oder mit durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten verunreinigt sind, so hat man keinen Anhaltspunkt, um die Beendigung der Zersetzung zu erkennen. Wie man in diesem Falle verfährt, werden wir (S. 388) genau erörtern.

Nach dem Verdampfen im Wasserbade zur staubigen Trockene befeuchtet man die Masse mit konzentrierter Salzsäure und läßt bedeckt 10 bis höchstens 20 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um die beim Eindampfen und Trocknen entstandenen basischen Salze oder Oxyde wieder in Chloride zu verwandeln. Hierauf fügt man 100 *ccm* Wasser hinzu, erhitzt zum Kochen, läßt die Kieselsäure sich absetzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt. Den Rückstand wäscht man 3—4mal durch Dekantation mit heißem Wasser, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus.<sup>1)</sup> Nun erst saugt man den Niederschlag mit der Wasserstrahlpumpe möglichst trocken und stellt den Trichter mit dem Niederschlage beiseite. Die Abscheidung der Kieselsäure nach dem soeben beschriebenen Verfahren ist bei weitem nicht quantitativ; es können in dem Filtrat noch bis zu 5% der ganzen Kieselsäuremenge vorhanden sein. Um diese zu gewinnen, verdampft man das Filtrat noch einmal im Wasserbade zur Trockene und erhält 1—2 Stunden (oder länger) bei dieser Temperatur, befeuchtet hierauf den trockenen Rücksand wieder mit einigen Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure, läßt höchstens<sup>2)</sup>  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, fügt dann heißes Wasser hinzu, filtriert durch ein neues, entsprechend kleineres Filter und wäscht vollständig mit keißem Wasser aus. Die nun im Filtrat verbliebene Kieselsäure beträgt nach Hildebrand höchstens 0.15% der gesamten Kieselsäuremenge, meist noch weniger, und kann für gewöhnlich vernachlässigt werden.

<sup>1)</sup> Sollte der Niederschlag nicht rein weiß aussehen, sondern etwas bräunlich, was vom basischem Ferrisalz herrühren kann, so träufelt man etwas konzentrierte Salzsäure rings auf das Filter und spritzt sofort heißes Wasser nach. Dies wiederholt man so oft, bis auf erneutem Zusatz von starker Säure keine Gelbfärbung mehr entsteht.

<sup>2)</sup> Zu lange darf man die Säure nicht mit der Kieselsäure in Berührung stehen lassen, weil Kieselsäure wieder in Lösung geht.

In einigen seltenen Fällen verdampft man das zweite Filtrat der Kieselsäure ein drittes Mal zur Trockene und gewinnt so die letzten Spuren. Nun bringt man die zwei (oder drei) Filter samt Kieselsäure in einen Platintiegel und verbrennt naß, glüht schließlich mit der vollen Flamme eines guten Teclubrenners bis zum konstanten Gewicht und wägt.<sup>1)</sup> Der Niederschlag ist nur wenig hydroskopisch.

#### Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit.

Die so gewonnene Kiesessäure ist niemals ganz rein, besonders dann nicht, wenn sie aus Silikaten stammt, die durch Säuren zersetzbar sind, ausgenommen die Wassergläser. Man darf es daher nicht unterlassen, sie auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Zwecke übergießt man die geglühte und gewogene Masse mit 2—3 *ccm* Wasser,<sup>2)</sup> fügt 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und dann 3—5 *ccm* reine (aus einer Platinretorte destillierte) Flußsäure. Hierauf stellt man den Tiegel in einen (S. 26, Fig. 16) platinieren Konus auf das Wasserbad, verdampft unter gut ziehender Kapelle, bis keine Dämpfe mehr entweichen, und raucht zuletzt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen des schräg stehenden Tiegels über freier Flamme ab. Sobald die Schwefelsäure entfernt ist, steigert man allmählich die Hitze bis zur vollen Temperatur eines guten Teclubrenners, wägt das zurückbleibende Oxyd (meist ein Gemenge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), zieht dessen Gewicht von der oben erhaltenen Summe ab und erhält die Menge der reinen Kieselsäure.

Bemerkung: Um die Abscheidung der Kieselsäure ganz quantitativ zu machen, hat man vorgeschlagen, den Abdampfückstand

<sup>1)</sup> Bezüglich der Temperatur, bei welcher Kieselsäurehydrat völlig entwässert wird, existieren verschiedene Ansichten. Meistens wird angegeben, daß man die Kieselsäure mit der vollen Flamme des Teclubrenners erhitzen müsse, um konstantes Gewicht zu erhalten, während nach Lunge und Millberg (Zeitschr. f. angew. Ch. (1897), S. 425) die Temperatur eines Bunsenbrenners genügt. Lunge und Millberg operierten mit Kieselsäure, die durch Hydrolyse des Siliziumtetrafluorids dargestellt war, um sicher zu sein, ein alkalifreies Produkt zu erhalten. Hillebrand (Journ. of the Am. Ch. Soc. XXIV (1902), S. 382) bestätigt die Angabe Lunges und Millbergs bezüglich des Glühens der aus Siliziumtetrafluorid erhaltenen Kieselsäure, erklärt aber auf entschiedenste, daß für Kieselsäure, welche durch Zersetzen von Alkalisilikaten mit Säuren erhalten wird, die Hitze des Bunsenbrenners unzureichend sei. W. Schröter hat die Versuche Hillebrands in diesem Laboratorium bestätigt.

Nun haben Ed. Jordis und S. H. Kanter (Zeitschr. f. Anorgan. Ch., 35, 1903), S. 20), beobachtet, daß Kieselsäurehydrat mit Salzsäure eine Chlorverbindung eingeht, die bei Glühhitze äußerst langsam, dagegen leicht, durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser und darauf folgendes Glühen zersetzt wird, Jordis und Kanter empfehlen daher bei jeder genauen Kieselsäurebestimmung diese Operation vorzunehmen.

<sup>2)</sup> Die Flußsäure darf man ja nicht auf die trockene Kieselsäure gießen, weil die Masse heftig aufbraust und Verluste entstehen würden.

nicht bloß bei Wasserbadtemperatur, sondern bei 110–120° C im Trockenschrank zu trocknen. Allein es zeigte sich <sup>1)</sup> bald, daß dadurch nichts gewonnen sei; die Abscheidung war nicht vollständiger, als wenn man bei 100° trocknete, sie war im Gegenteile weniger vollkommen <sup>2)</sup> und die gewonnene Kieselsäure enthielt mehr Verunreinigungen. Somit ist das Trocknen bei höherer als Wasserbadtemperatur nicht zu empfehlen.

*b) Durch Säuren nicht zersetzbare Silikate*

müssen aufgeschlossen werden; dies kann geschehen nach der

*α) Natriumkarbonatmethode.*

1 g der möglichst feingepulverten Substanz (vgl. Silikatanalyse, S. 375) wird in einem geräumigen Platintiegel mit der 4–6fachen Menge kalzinierter Soda (oder der 4–6fachen Menge eines Gemisches, bestehend aus gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat) aufgeschlossen. Zu diesem Zwecke wird das Silikatpulver mittels eines Platinspatels mit der Soda innig gemischt, dann dieser mit etwas Soda abgespült, der Tiegel bedeckt und längere Zeit über kleiner Flamme erhitzt, um den Tiegelinhalt zu entwässern. Dann steigert man ganz allmählich die Temperatur und erhitzt schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners oder, in Ermangelung eines solchen, vor dem Gebläse. Sobald die Masse ruhig schmilzt und jede Kohlendioxydentwicklung aufhört, ist die Aufschließung beendet. Man faßt nun den Tiegel mit einer mit Platinspitzen versehenen Zange und stellt ihn in kaltes destilliertes Wasser, so aber, daß das Wasser nicht in den Tiegel gelangt. Durch die rasche Abkühlung löst sich in der Regel der Schmelzkuchen von der Tiegelwandung los und läßt sich leicht durch Umkehren und leises Aufschlagen aus dem Tiegel entfernen. <sup>3)</sup> Man bringt den

<sup>1)</sup> James P. Gilbert, Technol. Quarterly, Vol. III, S. 61, 1890 und Zeitschr. f. analyt. Ch. XXIX, S. 688, 1890.

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von viel Magnesium fand Gilbert, nach dem Trocknen bei 280°, bedeutende Mengen Kieselsäure im Filtrat, viel mehr, als wenn er bei 100 oder 120° trocknete. Der Grund ist darin zu suchen, daß die durch Hydrolyse entstandene Magnesia bei dieser hohen Temperatur auf die Kieselsäure einwirkt, unter Bildung von Magnesiumsilikat, welches bei der nachträglichen Behandlung mit Salzsäure, unter Abscheidung von löslicher Kieselsäure, zersetzt wird.

<sup>3)</sup> Viel bequemer noch läßt sich der Schmelzkuchen nach W. Hillebrand aus dem Tiegel wie folgt entfernen: Man umfaßt den Tiegel, während die Schmelze noch flüssig ist, mit einer langen Zange mit gekrümmten Platinspitzen und gibt ihm eine kreisende Bewegung, wodurch bewirkt wird, daß die Schmelze längs des Bodens und der Wandung in dünner Schichte erstarrt. Die so erhaltene dünne Kruste läßt sich meist sehr leicht vom Tiegel entfernen und die Zersetzung durch Säure wird bedeutend abgekürzt.

Schmelzkuchen in ein geräumiges Becherglas, übergießt mit Wasser, fügt genügend starke Salzsäure hinzu und bedeckt mit einem Uhrglase. Es beginnt sofort eine lebhaftere Kohlendioxydentwicklung, welche in dem Maße, wie die Kieselsäure sich ausscheidet, nachläßt, weil der innere Teil des Kuchens durch eine Haut von Kieselsäure vor weiterer Einwirkung der Säure geschützt wird. Man muß daher von Zeit zu Zeit mittels eines Glasstabes die Kieselsäurehaut zerstören, bis schließlich keine Kohlendioxydentwicklung mehr auftritt und keine harten Klümpchen mehr fühlbar sind. Bei Anwesenheit von Mangan ist die Schmelze grün und die Lösung färbt sich rosa. Man erhitzt dann so lange, bis die Rosafärbung verschwindet, und spült hierauf den Inhalt des Becherglases in eine geräumige Platinschale. (In Ermangelung einer solchen kann man eine Berliner oder Meißener Porzellanschale benutzen.) Die der Tiegelwandung noch anhaftenden geringen Mengen der Schmelze bringt man durch Wasser und Salzsäure in Lösung, spült dieselben in die Schale zur Hauptmasse und verfährt weiter, wie sub *a* angegeben. 1370.

Bemerkung: Läßt sich der Schmelzkuchen nicht vom Tiegel entfernen, so bringt man letzteren samt Inhalt und Deckel in das Becherglas und verfährt wie oben angegeben.

War die Schmelze stark grün gefärbt, so zersetzt man sie nicht mit Salzsäure, weil der Tiegel durch das sich entwickelnde Chlor stark angegriffen wird, sondern man zersetzt den Schmelzkuchen mit Salpetersäure und verfährt wie oben angegeben.

Bei stark fluorhaltigen Mineralien darf die Kieselsäure nicht nach der soeben beschriebenen Methode abgeschieden werden, weil infolge des Entweichens von Fluorsilizium ein bedeutender Verlust an Kieselsäure eintreten würde. In diesem Falle ist die alte Berzelius'sche Methode die einzig zuverlässige. Man laugt die Schmelze, wie bei der Bestimmung des Fluors in Fluorkalzium angegeben (vgl. S. 358), mit Wasser aus, fällt aus der wässrigen Lösung den größten Teil der Kieselsäure mit Ammonkarbonat, filtriert und wägt.

Der in der Lösung verbliebene Teil der Kieselsäure wird mit Zinkoxydammoniak abgeschieden.<sup>1)</sup> Den Niederschlag von Zinkoxyd und Zinksilikat zersetzt man durch Salzsäure und gewinnt so diesen kleinen Rest an Kieselsäure. Meistens enthält auch der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze noch Kieselsäure, die durch Verdampfen mit Salzsäure gewonnen werden muß. Alle drei Niederschläge werden vereinigt, verbrannt und nach dem Glühen auf Reinheit geprüft.

Außer der „Natriumkarbonatmethode“ zur Aufschließung von durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten sind eine Menge anderer empfohlen worden, von welchen ich nur die

<sup>1)</sup> Vergl. S. 359.

β) Bleioxydmethode von Jannasch<sup>1)</sup>

beschreiben will, weil sie zugleich eine exakte Bestimmung der Kieselsäure und der Alkalien in einer Probe gestattet.

Da das zur Aufschließung erforderliche Bleioxyd im Handel nicht frei von fremden Beimengungen erhältlich ist, bereitet man sich reines Bleikarbonat, welches dann beim Glühen das nötige Bleioxyd liefert.

Zur Herstellung des Bleikarbonats fällt man eine heiße Lösung von Bleiazetat mit eben der nötigen Menge Ammonkarbonat, wäscht wiederholt durch Dekantation, nutsch schließlich ab und wäscht auf der Nutsche mit heißem Wasser vollständig aus. Man trennt die möglichst trockengesogene Masse sorgfältig von dem Filter aus gehärtetem Papier und trocknet im Wasserbade.

Die Aufschließung: Für 1 g Silikat wendet man 10—12 g Bleikarbonat an. Man bringt zuerst das Bleikarbonat und dann die sehr fein pulverisierte Substanz in einen geräumigen, starkwandigen Platintiegel, mischt innig mit einem Platinspatel, bedeckt und erhitzt ganz allmählich über einer 3—4 cm hohen Flamme 15—20 Minuten lang, wobei der größte Teil der Kohlensäure entweicht. Nun erhitzt man unter Anwendung einer tadellos leuchtfrei brennenden Flamme stärker bis zum Schmelzen; es darf dabei aber nur ca.  $\frac{1}{3}$  der Tiegelhöhe glühen.

Nach 10—15 Minuten langem Schmelzen ist die Aufschließung beendet. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab und muß hierbei den Tiegel bedeckt halten, um einen Verlust durch Herausspringen kleiner Teile des Schmelzkuchens zu verhüten, bringt den Schmelzkuchen in eine geräumige Porzellanschale, fügt genügend konzentrierte Salpetersäure und heißes Wasser hinzu und verdampft im Wasserbade, indem man die harten Teilchen des Kuchens mit dem Glasstabe zerdrückt. Ist der Schmelzkuchen ganz zerlegt, was man daran erkennt, daß keine harten, gelb gefärbten Stücke mehr vorhanden sind und nur schwach gefärbte Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit schwimmen, so verdampft man zur staubigen Trockene, durchfeuchtet mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und verdampft ein zweites Mal zur vollständigen Trockene. Den trockenen Rückstand befeuchtet man nun mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, fügt 100 ccm Wasser hinzu, erwärmt ca. 20 Minuten im Wasserbade, filtriert und wäscht anfangs mit salpetersäurehaltigem, heißem, destilliertem Wasser, dann mit reinem Wasser, verbrennt naß und wägt.

<sup>1)</sup> Gaston Bong, Zeitschr. f. anal. Ch. XVIII. (1879), S. 270, schlug zuerst vor, die Silikate durch Schmelzen mit Mennige aufzuschließen, Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, S. 235, hat die Methode bedeutend verbessert.

Bemerkung: Bei stark fluorhaltigen Substanzen, z. B. bei Topas, fallen nach Jannasch die Kieselsäurebestimmungen um ca. 0·5—1% niedriger aus als nach der Berzelius'schen Methode. Man wird in einem solchen Falle die Aufschließungsmethode nicht zur Bestimmung der Kieselsäure, wohl aber mit Vorteil zur Bestimmung der Metalle und Alkalien, nach Entfernung des Bleies durch Einleiten von  $H_2S$  und filtrieren des  $PbS$ , verwenden.

## Silikatanalyse.

### 1. Orthoklas.

Bestandteile: Kieselsäure = ca. 63—67%; Aluminiumoxyd = 16—20%; Eisenoxyd = 0·3%; Kaliumoxyd = 8—16%; Natriumoxyd = 1—6%, daneben oft geringe Mengen Kalziumoxyd (0·3—2%), Magnesiumoxyd (0—1%), seltener Baryum- und Ferroxyd.

### Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Man sucht möglichst reine Spaltungsstücke aus, welche mittels eines gehärteten Stahlhammers, auf einer ca. 10 cm breiten und 4—5 cm dicken Stahlplatte, die einen Stahlring von 2 cm Höhe und 6 cm Durchmesser trägt, um Verluste der Substanz durch Verspritzen zu vermeiden, in grobes Pulver verwandelt werden. Das so erhaltene grobe Pulver wird nun in einem Achatmörser, in kleinen Partien, zu möglichster Feinheit zerrieben und in einem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.

Man stellt auf diese Weise 5—6 g des pulverisierten Minerals dar.

Durch diese, von Hillebrand angegebene Art der Zerkleinerung der Silikate riskiert man viel weniger das Analysenmaterial mit Eisenpartikelchen zu verunreinigen, als wenn die Zerkleinerung in dem sogenannten „Stahlmörser“ stattfindet, besonders wenn dieser nach einigem Gebrauche an der inneren Fläche rau geworden ist. Ferner ist das Beuteln, d. h. das Sieben des Pulvers durch feines seidenes Tuch oder Leinwand womöglich zu vermeiden, weil dadurch leicht eine Verunreinigung durch Tuchfasern eintritt, wodurch bei der Bestimmung des Ferrogatehaltes durch Aufschließen mit Schwefel- und Flußsäure (S. 384) erhebliche Fehler entstehen können.

### Das Abwägen der Substanz.

Es ist üblich, das Mineralpulver vor dem Abwägen bei 100—110° C, bis zu konstantem Gewichte zu trocknen. Befürchtet man aber dabei chemisch gebundenes Wasser zu verlieren, so trocknet man im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Seit vielen

Jahren verfahren wir in diesem Laboratorium anders; wir verwenden stets die lufttrockene Substanz und ermitteln den Feuchtigkeitsgehalt in einer besonderen Probe.<sup>1)</sup> Dieses Verfahren ist richtiger, weil das getrocknete Silikatpulver meist hygroskopisch ist und so die ersten abgewogenen Portionen trockener sind als die später abgewogenen, was bei der lufttrockenen Substanz nie der Fall ist. Bei Orthoklas ist die Menge der Feuchtigkeit sehr gering, sie beträgt höchstens 0.1%.

Ein weiterer sehr wichtiger Grund, weshalb man Silikate lufttrocken zur Analyse verwenden soll, ist der, daß sie häufig chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches beim Trocknen bei 100°, ja durch bloßes Stehenlassen über Schwefelsäure, zum großen Teile entweicht. Ich erinnere an die Zeolithe und die diese Mineralien enthaltenden Gesteine.

Zur Ausführung der Analyse sind zwei Portionen erforderlich, beide zu 1 g. In der ersten Portion bestimmt man  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO und MgO; in der zweiten die Alkalien.

#### Bestimmung von Kieselsäure, Aluminium etc.

Man wägt in einem geräumigen Platintiegel 1 g der lufttrockenen Substanz ab, trocknet 1 Stunde lang bei 120° C, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Gewichts Differenz = Feuchtigkeit.

Nachdem man sich durch eine zweite Wägung von der Gewichtskonstanz überzeugt hat, setzt man zur trockenen Substanz 4—5 g reine kalzinierte Soda, mischt mit einem Platinspatel, spült diesen mit etwas Soda ab, schmelzt und scheidet aus dem Schmelzkuchen die Kieselsäure nach Seite 372 ab, also durch doppeltes Eindampfen, verbunden mit doppelter Filtration.<sup>2)</sup> Das schließlich er-

<sup>1)</sup> Auch Hillebrand zieht es vor, die lufttrockene Substanz zur Analyse zu verwenden.

<sup>2)</sup> Früher begnügte man sich oft mit einem einmaligen Eindampfen der Sodaschmelze mit der Salzsäure und nahm an, daß die in Lösung verbliebene Kieselsäure, beim Fällen des Eisens und Aluminiums, durch Ammoniak mit letzteren quantitativ ausgefällt würde. Nach Ermittlung des Gewichtes der Summe dieser Körper wurde der geglühte Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und mit Wasser, dem man verdünnte Schwefelsäure zusetzte, ausgezogen, die ungelöst bleibende Kieselsäure abfiltriert und gewogen. Mit dem Filtrat verfuhr man weiter wie oben angegeben. Dieses Verfahren ist nach den neuesten Untersuchungen Hillebrands ganz unrichtig. Erstens fällt nicht alle im Filtrat verbliebene Kieselsäure durch Ammoniak aus und zweitens ist die Kieselsäure, nach dem Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat, in verdünnter Schwefelsäure nicht ganz unlöslich. Hillebrand fand z. B., als er eine Lösung, die 0.20 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0.0101 g  $\text{SiO}_2$  enthielt, mit Ammoniak fällte, im Filtrat des Ammoniakniederschlags 0.0007 g  $\text{SiO}_2$ , die der Fällung entgangen waren. Aus der Kaliumpyrosulfatschmelze gelang es ihm, bloß 0.0033 g Kieselsäure zu gewinnen, während er aus der Pyrosulfatlösung durch Eindampfen mit Salzsäure 0.0060 g  $\text{SiO}_2$  abscheiden konnte; also fast doppelt so viel, als ungelöst geblieben war.



haltene Siliziumoxyd wird nach Seite 371 durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft; es enthält stets eine geringe Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach dem Wägen desselben stellt man den Tiegel samt Rückstand vorläufig bei Seite.

#### Bestimmung des Aluminium- und Eisenoxyds.

Das Filtrat der Kieselsäure enthält außer den Chloriden des Aluminiums, Eisens, Kalziums und Magnesiums, stets wägbare Mengen Platin, herrührend zum geringeren Teile vom Tiegel, worin die Aufschließung geschah, zum größeren Teile davon, daß die Platinschale durch das vorhandene Ferrichlorid und die Salzsäure (vgl. S. 90, Fußnote 2) angegriffen wird.

Zur Abscheidung dieser Spuren von Platin erhitzt man die Lösung zum Sieden und fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Gemisch von Platinsulfid und Schwefel ab, kocht das Filtrat, das alles Eisen in der Ferroform enthält, bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes, fügt etwas Bromwasser hinzu und kocht, um das Eisen in die Ferriform zurückzuführen. Dann setzt man 10 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Salmiaklösung hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einem geringen Überschusse von kohlenstoffreiem Ammoniak (vgl. S. 111, Bemerkung), läßt den Niederschlag absitzen, filtriert, wäscht zweimal mit heißem Wasser, löst den Niederschlag durch Auftröpfeln von verdünnter heißer Salzsäure, wiederholt die Fällung mit Ammoniak, filtriert und wäscht mit heißem, ammonitrathaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nach völligem Auswaschen wird der Niederschlag möglichst trocken gesogen, dann in dem Tiegel, worin sich der geringe Rückstand von der Kieselsäure befindet, naß verbrannt, stark über einem guten Teclubrenner gegläht und gewogen. Man erhält so die Summe des Aluminium- und Eisenoxyds.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds, schließt man das Oxydgemisch, nach Seite 89, durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat auf. Nach 2—4 Stunden ist die Zersetzung beendet. Man löst in Wasser, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, und bestimmt das Eisen, nach vorangegangener Reduktion mit Schwefelwasserstoff durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung (vgl. S. 75). Zieht man das so gefundene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von der Summe  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  ab, so erhält man das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Etwas schneller, aber nicht ganz so genau, läßt sich die Menge des Eisens und Aluminiums wie folgt bestimmen. Man löst den noch feuchten Niederschlag in heißer verdünnter Schwefelsäure und bringt die Lösung in einem 250 *ccm* Kolben, füllt genau bis zur Marke mit Wasser auf und mischt gehörig durch. Nun pipettiert man eine Probe von 100 *ccm* in ein Becherglas und eine zweite in ein Kälbchen von 200 *ccm* ab. In der ersten Probe bestimmt man die Summe des  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  durch Fällern mit Ammoniak, Filtrieren, Glühen und Wägen; in der zweiten bestimmt man das Eisen, nach vorangegangener Reduktion mit Schwefelwasserstoff, maßanalytisch (vgl. S. 75).

### Bestimmung des Kalziums.

Die vereinigten Filtrate des Aluminium-Eisenoxydniederschlages verdampft man auf ein kleines Volumen, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat. Nach 12 stündigem Stehen filtriert man das Kalziumoxalat ab, verbrennt naß im Platintiegel, glüht stark und wägt, wenn die Menge sehr klein ist. Ist die Kalkmenge ziemlich bedeutend, so löst man sie in Salzsäure auf und fällt wieder mit Ammonoxalat, filtriert, glüht und wägt den Kalk. (Vergl. S. 60).

### Prüfung des Kalziumoxydniederschlages auf Baryum.

Obleich man in der Regel bei der Orthoklasanalyse auf eine qualitative oder gar quantitative Bestimmung des Baryums verzichtet, so will ich doch beide hier schildern. Hat doch Abich in einem Orthoklas von der Fibia am St. Gotthard 0.17% BaO und Redner in einem Karlbader Orthoklas sogar 0.48% BaO gefunden, jedenfalls herrührend von einer geringen Beimischung des 9–20% BaO führenden Hyalophans (Barytfeldspath). Strontium hat man meines Wissens noch nicht in dem Orthoklas nachgewiesen. Wegen der Löslichkeit des Baryumoxalats in Ammonoxalat wird man nach doppelter Fällung mit Ammonoxalat selten Baryum in dem geglühten Kalk finden, außer wenn die ursprüngliche Menge BaO mehr als 3–4 mg beträgt.<sup>1)</sup>

Zur qualitativen Prüfung des gewogenen Kalkes auf Baryum löst man ihn in Salpetersäure, verdampft zur Trockene, trocknet bei 140° C, extrahiert das Kalziumnitrat mit Ätheralkohol nach Seite 68  $\alpha$  und prüft einen etwa bleibenden Rückstand spektroskopisch auf Baryum. Findet man Baryum in deutlicher Menge, so muß das Kalzium in der ätheralkoholischen Lösung bestimmt werden. Man verdunstet sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt, wie oben angegeben, mit Ammonoxalat. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, geglüht und gewogen. Findet man in dem Kalk kein Baryum, so darf man durchaus nicht auf Abwesenheit desselben schließen; es kann ursprünglich recht wohl solches vorhanden gewesen sein, das bei der doppelten Fällung des Kalziums mit Ammonoxalat ins Filtrat überging. Diese Mengen werden aber bei der Fällung des Magnesiums mit diesem als Baryumphosphat ausfallen und können dort nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Baryums verwendet man eine besondere Probe. (Siehe weiter unten.)

<sup>1)</sup> W. F. Hillebrand: Journ. Am. Ch. Soc., Vol. XVI, S, 83, 1894.

### Bestimmung des Magnesiums.

Die vereinigten Filtrate vom Kalziumoxalat verdampft man zur Trockene, glüht in einer Porzellanschale, um die Ammonsalze zu vertreiben, löst den Glührückstand in Wasser, dem man einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt hat, filtriert vom kohligen Rückstand ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelsäure und beobachtet, ob sich nach 12stündigem Stehen ein geringer Niederschlag vom Baryumsulfat gebildet hat. In diesem Falle filtriert man ab und prüft den Niederschlag nach Bd. I, 4. Aufl., S. 67, auf Baryum; im Filtrat des Baryumsulfats bestimmt man das Magnesium nach Seite 57 als  $Mg_2P_2O_7$ .

### Bestimmung des Baryums.

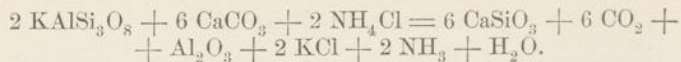
Ergab die qualitative Prüfung die Anwesenheit des Baryums, so bestimmt man dessen Menge in einer besonderen Probe, wie folgt. Ca. 2 g des Minerals durchfeuchtet man in einer Platinschale mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4), fügt 5 ccm Flußsäure hinzu und verdampft im Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis das Mineral vollständig zersetzt ist, was daran erkannt wird, daß beim Umrühren mit dem Platinspatel keine sandigen Partien mehr fühlbar sind. Häufig ist ein neuer Zusatz von Flußsäure erforderlich. Nachdem völlige Zersetzung eingetreten ist, wird der größte Teil der Schwefelsäure im Luftbade verjagt, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, nach längerem Stehen das ungelöst bleibende Baryumsulfat abfiltriert und im Platintiegel naß verbrannt. Das so erhaltene Baryumsulfat enthält stets geringe Mengen Kalziumsulfat, die eliminiert werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Rückstand im Platintiegel in möglichst wenig konzentrierter heißer Schwefelsäure und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Das nunmehr ausfallende Baryumsulfat ist vollständig frei von Kalzium und wird, nach dem Filtrieren und Waschen, naß verbrannt und gewogen.

### Bestimmung der Alkalien.

#### a) Nach der Methode von Lawrence Smith.<sup>1)</sup>

Prinzip: Man erhitzt die Substanz mit einem Gemisch von 1 Teil Ammonchlorid und 8 Teilen Kalziumkarbonat. Dabei gehen die Alkalien in Chlorid über, die übrigen Metalle (auch Magnesium) in Oxyde und die Kieselsäure in Kalziumsilikat etwa nach dem Schema:

<sup>1)</sup> Amer. Jour. Ch. Soc. 1 [2], L. S. 269 und Ann. d. Ch. u. Pharm. CLIX, S. 82, 1871.



Beim Auslaugen der zusammengesinterterten Masse gehen die Alkalien nebst Kalziumchlorid in Lösung, die übrigen Bestandteile bleiben ungelöst zurück.

**Ausführung:** Das zu dieser Bestimmung erforderliche Ammoniumchlorid bereitet man durch Sublimation des käuflichen Salzes, das Kalziumkarbonat durch Lösen von reinstem Kalkspat in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak und Ammonkarbonat in der Wärme. Diese Operation wird in einer großen Berliner Porzellanschale vorgenommen. Nach dem Absitzen des Niederschlages gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht durch Dekantation bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das so erhaltene Produkt enthält fast immer geringe Mengen Alkali, welche man durch einen blinden Versuch ein- für allemal bestimmt. Diese Menge ist fast reines Natriumchlorid und beträgt pro 8 g Karbonat 0.0012—0.0016 g, die man vom Endresultat abziehen muß. Die Zersetzung führt Smith in den von ihm angegebenen Fingertiegeln aus. Diese fingerförmigen Tiegel von 8 cm Länge haben an der Öffnung ca. 2.0 cm und am Boden 1.5 cm Durchmesser. Tiegel von dieser Größe eignen sich zur Verarbeitung von 0.5 g Mineral. Will man 1 g oder mehr verarbeiten, so wendet man gleich lange, aber etwas breitere Tiegel an.

**Beschickung des Tiegels:** Man bringt 0.5 g des Minerals und ebensoviel sublimiertes Ammonchlorid in einen Achatmörser und mischt innig durch Verreiben mit dem Pistill. Hierauf fügt man 3 g Kalziumkarbonat hinzu, verreibt tüchtig, bringt die Mischung mittels eines Stückes Glanzpapier in den Tiegel und spült die Reibschale und das Pistill mit 1 g Kalziumkarbonat in den Tiegel ab.

**Das Aufschließen:** Den so beschickten Tiegel schiebt man in schwachgeneigter Lage durch die seitliche Öffnung eines oben und unten offenen Asbestkästchens, so daß nur ca. 2 cm des Tiegels nach außen hervorragen, bedeckt ihn mit einem kleinen Platindeckel und erhitzt über kleiner Flamme. Es beginnt sofort eine lebhaft Ammoniakentwicklung, welche nach ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde aufhört. Nun erhitzt man  $\frac{3}{4}$  Stunde kräftig mit einem großen Teclubrenner und läßt dann erkalten. Der zusammengesinterterte Kuchen läßt sich durch leises Klopfen von dem Tiegel entfernen. Sollte das nicht gelingen, so digeriert man ihn einige Minuten mit heißem Wasser, worauf er aufgeweicht wird und sich leicht in eine Porzellan- oder besser geräumige Platinschale spülen läßt. Man digeriert nun unter beständigem Zerdrücken von harten Teilen, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht viermal durch Dekantation, bringt den Niederschlag auf

das Filter und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Von der Vollständigkeit der Aufschließung überzeugt man sich durch Behandeln des Rückstands mit Salzsäure, worin er sich ohne Hinterlassung von unzersetztem Mineral lösen sollte.

**Abscheidung des Kalziums:** Die in der Schale befindliche Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak und Ammonkarbonat, erwärmt und filtriert. Da dieser Niederschlag kleine Mengen Alkali enthalten kann, so löst man ihn in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung des Kalziums mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockene und verjagt die Ammonsalze durch sorgfältiges Erhitzen über bewegter Flamme. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in ganz wenig Wasser und fällt die letzten Spuren von Kalzium durch Versetzen mit Ammonoxalat und Ammoniak. Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Kalziumoxalat ab und fängt das Filtrat in einem gewogenen Tiegel oder in einer Schale auf, verdampft zur Trockene und glüht schwach. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse mit etwas Salzsäure, um etwa gebildetes Karbonat in Chlorid zu verwandeln, verdampft wieder, glüht bis zum Aufhören jeder Dekrepitation und wägt. Man erhält so die Summe der Chloralkalien. Zur Bestimmung des Kaliums löst man die gewogenen Chloride in Wasser und fällt das Kalium, am besten als Kaliumchlorplatinat, nach Seite 38; das Natrium bestimmt man aus der Differenz.

#### b) Nach der Flußsäuremethode von Berzelius.

Ca. 0.5 g des Minerals werden in eine Platinschale abgewogen, hierauf 2 *ccm* Wasser und 0.5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, mit einem Platinspatel gemischt und nach dem Erkalten ca. 5 *ccm* reine, starke Flußsäure, die man aus einer Platinretorte nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat<sup>1)</sup> destilliert hat, zugesetzt. Man verdampft im Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis keine Dämpfe von Flußsäure mehr entweichen und keine harten Teile von unzersetztem Mineral sich mit dem Spatel fühlen lassen.

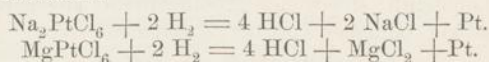
Die Schale wird nun im Luftbade erhitzt, bis die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht ist. Dieses Abrauchen der Säure ist notwendig, um sicher zu sein, daß alle Flußsäure vertrieben ist. Ein vollständiges Abrauchen ist dagegen nicht zu empfehlen, weil leicht schwerlösliche oder gar unlösliche basische Salze entstehen. Die noch schwefelsäurefeuchte Masse läßt man erkalten, übergießt mit 400 *ccm* Wasser und digeriert, bis alles Salz in Lösung geht.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Kaliumpermanganat dient zur Zersetzung von organischen Substanzen, die meistens in der käuflichen Flußsäure vorhanden sind.

<sup>2)</sup> Bei Anwesenheit von Baryum bleibt das Baryumsulfat ungelöst, das abfiltriert und nach dem Reinigen, nach Seite 379, gewogen wird.

Nun verwandelt man die Sulfate in Chloride durch Fällen mit möglichst wenig überschüssigem Baryumchlorid und fällt sofort, ohne zuvor das Baryumsulfat abzufiltrieren, die Tonerde, den Kalk und das überschüssige Baryum mit Ammoniak und Ammonkarbonat, läßt den Niederschlag absitzen, wäscht viermal durch Dekantation, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht vollständig aus. Das Filtrat samt Waschwasser verdampft man zur Trockene, verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, löst in wenig Wasser, fügt Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, kocht, filtriert und entfernt auf diese Weise fast alles Magnesium. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak und Ammonkarbonat, kocht und filtriert das Baryumkarbonat ab. Das nun erhaltene Filtrat verdampft man wieder zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Glührückstand in wenig Wasser auf und fügt noch einige Tropfen Ammoniak und Ammonkarbonat hinzu, wodurch wieder eine geringe Fällung von Baryumkarbonat entsteht, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird nun abermals verdampft, schwach gegläht, in Wasser gelöst und wiederum Ammoniak und Ammonkarbonat zugesetzt etc., bis letztere keine weitere Fällung erzeugen. Nun wird endlich zur Trockene verdampft, schwach gegläht, die trockene Masse mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, nochmals verdampft, schwach gegläht und gewogen und so die Summe der Alkalichloride nebst Spuren von Magnesiumchlorid ermittelt. Nach dem Wägen werden die Chloride in wenig Wasser gelöst und das Kalium als  $K_2PtCl_6$  nach Seite 38 abgeschieden und bestimmt. Zieht man das Gewicht des aus dem Kaliumchloroplatinat berechneten Chlorkaliums ab, so erhält man die Summe des Chlornatriums + der kleinen Menge verunreinigenden Magnesiumchlorids. Um letzteres zu bestimmen, verdampft man das alkoholische Filtrat (vgl. S. 38) des Kaliumchloroplatinats, bei möglichst niedriger Temperatur, auf dem Wasserbade (das Wasser im Bade darf dabei nicht sieden) zur Trockene, löst in wenig Wasser und spült die Lösung in ein kleines Kölbchen. Nun setzt man einen doppeldurchbohrten Gummipfropfen auf, der mit zwei rechtwinklig gebogenen Röhren versehen ist, wovon die eine dicht unterhalb des Pfropfens endet, die andere etwa bis in die Mitte des Kolbens oberhalb der Flüssigkeit reicht und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so daß der Dampf in kräftigem Strahle aus beiden Röhren entweicht. Nachdem die Flüssigkeit 2 Minuten gekocht hat und man annehmen kann, daß die Luft aus dem Kolben vollständig vertrieben ist, verbindet man die kurze Röhre mit einem Wasserstoffapparat und leitet einen raschen Strom von Wasserstoff durch, indem man gleichzeitig die Flamme entfernt, das lange Rohr mit einem Gummischlauche und Glasstabe verschließt und den Hahn des Kippischen Wasserstoffapparats offen läßt. Man läßt den

Inhalt des Kolbens vollständig erkalten, wobei sich der Raum oberhalb der Flüssigkeit ganz mit Wasserstoff anfüllt. In dem Maße, wie der Wasserstoff in die Flüssigkeit eindringt, wird das Natrium- und Magnesiumchloroplatinat, unter Abscheidung von metallischem Platin, das in Form von Dendriten auf der Flüssigkeit schwimmt, zu Chlorid reduziert:



Man stellt den Kolben dann in ein lauwarmes Wasserbad und läßt unter häufigem Umschütteln den Wasserstoff so lange einwirken, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ein Zeichen der vollendeten Reduktion. Nun entfernt man den Wasserstoffapparat und leitet durch die lange Röhre 1—2 Minuten lang einen raschen Kohlendioxidstrom, um den Wasserstoff zu vertreiben. Dies ist notwendig, weil sonst beim Öffnen des Kolbens infolge des Eindringens von Luft und der katalytischen Wirkung des Platins leicht Explosionen entstehen könnten. Man filtriert das Platin ab, konzentriert das Filtrat, fällt das Magnesium mit Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak, filtriert das Magnesiumammoniumphosphat nach 12stündigem Stehen, führt es durch Glühen in  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  über und berechnet daraus die entsprechende Menge  $\text{MgCl}_2$ , welche von der Summe des  $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$  abgezogen, das  $\text{NaCl}$  gibt.

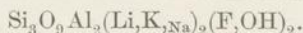
Bemerkung: Die Berzeliussche Flußsäuremethode ist von sehr allgemeiner Anwendung und die nach ihr erhaltenen Resultate stimmen ganz mit denen der Smithschen Methode überein. Manche Silikate, wie die Feldspate, werden durch Schwefelsäure und Flußsäure sehr leicht zersetzt; <sup>1)</sup> andere, wie z. B. einige Turmaline, sehr schwer. Nach Jannasch werden die Mineralien der Andalusitgruppe durch Flußsäure nicht vollständig zersetzt; es geschieht dies erst nach starkem Glühen durch Schmelzen mit Flourammonium. Das scharf geglähte Mineral wird zu diesem Zwecke in einem geräumigen Platintiegel mit 10 *ccm* konzentriertem Ammoniak übergossen, mit Wasser verdünnt, stark mit konzentrierter Flußsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, längere Zeit im Nickelbecher bei mäßiger Hitze geschmolzen und schließlich das überschüssige Fluorammonium durch stärkeres Erhitzen vertrieben. Der Eindampfdruckstand wird nun, um die noch nicht zersetzten kieselfluorwasserstoffsäuren Salze zu zerstören, mit Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, zunächst im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann der größte Teil der Schwefelsäure abgeraucht, worauf man weiter wie bei der Berzeliusschen Methode verfährt.

<sup>1)</sup> Viele Silikate lassen sich durch Abdampfen mit Flußsäure und Salzsäure aufschließen, vgl. F. Hinden, Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, S. 332.

Die Smithsche Methode ist für alle Fälle gültig und hat den Vorteil, daß das Magnesium gleich von vornherein so gut wie quantitativ abgeschieden wird.

#### Lepidolithanalyse.

Der Lepidolith ist ein der Muskowitreihe angehörender lithium- und fluorhaltiger Glimmer von der Zusammensetzung:



$\text{SiO}_2 = 40-54\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19-38\%$ ;  $\text{Mn} = 0-5\%$ ;  $\text{MgO} = 0-0.5\%$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 4-11\%$ ;  $\text{Li}_2\text{O} = 1-6\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0-2\%$ ;  $\text{F} = 1-10\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 1-3\%$ . In manchen Varietäten kommt noch Kalzium, Eisen, Phosphorsäure und Chlor vor; in dem Lepidolith von Rozena noch geringe Mengen Cäsium und Rubidium.

Die Bestimmung von Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Mangan, Magnesium geschieht wie bei Orthoklas angegeben, mit dem Unterschiede, daß das Mangan von Eisen und Aluminium nach Seite 112 oder 114, 2 getrennt werden muß.

Bestimmung der Alkalien. Man verfährt nach einer der bei Orthoklas angegebenen Methoden und bestimmt zunächst die Summe  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$ , hierauf das Kalium als Kaliumchloroplatinat, scheidet aus dem alkoholischen Filtrat das Platin ab oder erhitzt die Lösung nach Vertreibung des Alkohols zum Sieden und fällt das Platin als Sulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das platinfreie Filtrat verdampft man zur Trockene und trennt das Lithium von Natrium nach Seite 46 oder 47.

Bestimmung des Fluors: Die Bestimmung ist dieselbe wie bei der Fluorbestimmung im Fluorkalzium (vgl. S. 357), nur setzt man der Soda keine Kieselsäure zu, weil das Mineral bereits genügend enthält.

Bestimmung des Wassers geschieht nach der Methode von Rose-Jannasch (vgl. S. 369).

#### Bestimmung von Ferroeisen in Silikaten und Gesteinen.

Das äußerst feingepulverte (nicht gebeutelte<sup>1)</sup> Mineral oder Gestein bringt man in eine Platinschale, übergießt mit 5—10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:4) und stellt auf ein Glas- oder Platindreieck *a* (Fig. 71) das sich in dem kleinen Bleikasten *C* befindet. Das Bleikästchen steht in einem Paraffinbade *B*. Nachdem das Kästchen *C* mit dem Deckel versehen worden ist, leitet man durch *A* einen raschen Strom von Kohlendioxydgas, wodurch nach etwa

<sup>1)</sup> Gebeutelte Substanz enthält stets Tuchfasern, welche reduzierend auf die Permanganatlösung wirken und daher einen zu hohen Gehalt an Ferroeisen ergeben.



3 Minuten die Luft verdrängt ist. Nun öffnet man rasch den Deckel, gießt ca. 5—10 *ccm* konzentrierte Flußsäure hinzu, setzt den Bleideckel sofort wieder auf, leitet wiederum Kohlendioxyd ein und rührt den Inhalt der Schale mittels eines Platinspatels um, den man von außen durch die zweite Öffnung <sup>1)</sup> des Deckels einführt und während der ganzen Operation darin läßt. Gleichzeitig erhitzt man auf ca. 100° C und erhält ungefähr eine Stunde bei dieser Temperatur, indem man den Inhalt der Schale öfter mittels des Spatels, den man mit einer längeren Zange mit Platinspitzen anfaßt, umrührt. Sobald keine harten Körner mehr fühlbar sind, steigert man die Temperatur des Paraffinbades allmählich auf 120° C, um den großen Überschuß an

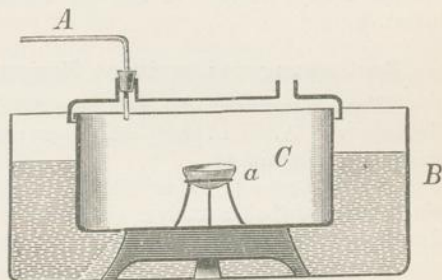


Fig. 71.

Flußsäure zu vertreiben, was nach einer Stunde geschehen sein wird. Nun läßt man im Kohlendioxydstrome erkalten und spült den Inhalt der kleinen Schale in eine Porzellanschale, welche 400 *ccm* ausgekochtes kaltes Wasser und 10 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure enthält und titriert sofort mit frisch eingestellter Kaliumpermanganatlösung, bis die Lösung rot wird und so mehrere Sekunden bleibt. Die Farbe blaßt nach und nach immer etwas ab, und zwar um so rascher, je mehr Flußsäure noch in der Lösung enthalten ist, das ist der Grund, weshalb die Probe nach der Zersetzung noch eine Stunde lang auf 120° erhitzt werden soll.

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode ist seit mehreren Jahren in diesem Laboratorium mit gutem Erfolg benützt worden. Es ist dies eine Abänderung der Cookeschen Methode, <sup>2)</sup> nach welcher die Zersetzung in ähnlicher Weise im Wasserbade unter einem Glastrichter, durch welchen Kohlendioxyd strömt, vorgenommen wird. Hierbei bleibt viel mehr Flußsäure in der Schale zurück und es ist infolgedessen sehr schwer, einen scharfen Endpunkt bei der Titration mit Kaliumpermanganat zu erhalten.

Außer nach der Flußsäuremethode läßt sich das Ferroeisen in den unlöslichen Silikaten nach der Methode von Mitscherlich bestimmen. Man zersetzt das Silikat in einer Röhre von schwer-

<sup>1)</sup> Diese zweite Öffnung befindet sich, nicht wie in Fig. 71 seitlich, sondern in der Mitte des Deckels direkt über der Schale.

<sup>2)</sup> J. P. Cooke, Journ. Am. chem. Soc. [2] XLIV, S. 347, 1867.

schmelzbarem Glase unter Druck mit Schwefelsäure ( $8 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{ H}_2\text{O}$ ) und titriert mit Permanganat. Für Silikatanalysen leistet die Mitscherlich'sche Methode gute Dienste, für Gesteinsanalysen ist sie ganz unbrauchbar, weil die Gesteine meist Pyrit (und andere Sulfide) enthalten, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  zersetzt werden. Das  $\text{SO}_2$  aber reduziert vorhandenes Ferrieisen zu Ferrosalz, so daß die Titration viel zu hohe Resultate liefert.<sup>1)</sup>

#### Bestimmung von geringen Mengen Titan in Gesteinen.

Hiezu eignet sich die auf Seite 83 beschriebene kolorimetrische Methode von A. Weller<sup>2)</sup> am besten; sie ist allen gravimetrischen Methoden vorzuziehen.

Ausführung: Man scheidet zunächst die Kieselsäure, genau wie bei der Orthoklasanalyse (S. 375) ab und trennt im Filtrate der Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon (Chrom und Vanadin) von Mangan, Magnesium und Kalzium nach der Azetatmethode. Den so erhaltenen Niederschlag, der noch Spuren von Mangan enthalten kann, löst man in verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, filtriert, löst wieder in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der nunmehr erhaltene Niederschlag, welcher alles Titan enthält, wird geglüht, gewogen, mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die ungelöst bleibenden Spuren von Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat, nach Seite 83, das Titan mit Wasserstoffperoxyd kolorimetrisch bestimmt.

Bemerkung: Bei der Gesteinsanalyse vereinigt man zweckmäßig die Bestimmung der Titansäure mit der des Gesamteisens. Zu diesem Zwecke behandelt man die Lösung der Kaliumpyrosulfat-schmelze zuerst mit Schwefelwasserstoff, um das Platin als Sulfid abzuscheiden und das Eisen zu reduzieren, und titriert dann, nach Wegkochung des Schwefelwasserstoffes, das Eisen nach Seite 89. Nach der Titration des Eisens konzentriert man die Flüssigkeit auf ca. 80 *ccm* und bestimmt nun das Titan, wie oben beschrieben.

Von den gravimetrischen Methoden zur Titanbestimmung in Gesteinen eignet sich die Gooch'sche (vgl. S. 94) am besten, aber auch sie versagt bei Gegenwart von Zirkon (Hillebrand), weshalb es immer sicherer ist, Weller's kolorimetrische Methode anzuwenden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Titans in Gesteinen, so zersetzt man ca. 1 *g* desselben mit Flußsäure und Schwefelsäure (vgl. S. 381), raucht die Schwefelsäure größtenteils ab, um sicher

<sup>1)</sup> L. L. de Koninek, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901) 125 und W. F. Hillebrand und H. N. Stokes Journ. Am. chem. Soc. XXII, S. 625, 1900.

<sup>2)</sup> A. Weller, B. B. 15 (1882), S. 2592.

zu sein, daß die Flußsäure völlig vertrieben ist, nimmt nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auf und bestimmt das Titan wie oben, nach Weller, kolorimetrisch.

#### Bestimmung von Zirkon und Schwefel in Gesteinen nach W. F. Hillebrand.<sup>1)</sup>

Ca. 2 g der Substanz werden mit der 5—6fachen Menge sulfatfreien Natriumkarbonats und 0.5 g Salpeter in einem geräumigen Platintiegel aufgeschlossen. Dabei stellt man den Tiegel in die Öffnung einer schiefgestellten Asbestplatte, damit kein Schwefel von den Verbrennungsgasen des Leuchtgases in den Tiegel gelangen kann. Die Schmelze nimmt man mit Wasser auf, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, um etwa vorhandenes Manganat zu reduzieren, filtriert und wäscht den Rückstand mit sehr verdünnter, reiner Sodalösung. Das Filtrat enthält allen Schwefel als Schwefelsäure nebst viel Natriumsilikat,<sup>2)</sup> der Rückstand alles Baryum und Zirkon nebst den übrigen Oxyden des Gesteines.

#### Behandlung des Filtrats.

Man säuert das Filtrat, das etwa 100—250 *ccm* betragen soll, mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und fällt mit  $\text{BaCl}_2$ . Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Baryumsulfat ab und wägt.

Ein Verdampfen der Lösung vor der Fällung der Schwefelsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure ist nach Hillebrand nicht nötig, da aus so verdünnter Lösung niemals Kieselsäure mit dem Baryumsulfat ausfällt.

#### Behandlung des Rückstands.

Den Rückstand spritzt man mit sehr verdünnter, (1 : 20) warmer Schwefelsäure in eine Schale und filtriert nach längerer Digestion durch das ursprüngliche Filter. Das erhaltene Filtrat enthält Aluminium, Eisen und den größten Teil des Zirkons. Der Rückstand, welcher den Rest des Zirkons nebst Baryumsulfat und etwas Kieselsäure enthält, wird nach dem Waschen naß verbrannt und durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Flußsäure von Kieselsäure befreit und der nun erhaltene Rückstand mit heißer verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und filtriert. Der Rückstand hiervon, der alles Baryum als Sulfat, neben Strontium- und Kalziumsulfat enthält, kann zur Bestimmung des ersteren verwendet werden. Siehe weiter unten.

Die beiden schwefelsauren Filtrate, die höchstens 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Schwefelsäure enthalten sollen und neben Aluminium, Eisen und Titan

<sup>1)</sup> Bul. of the U. S. Geol. Survey. (1900), S. 73.

<sup>2)</sup> Außer Schwefel- und Kieselsäure kann das Filtrat noch Chrom-(Gelbfärbung), Vanadin-, Molybdän-, Phosphor-, Arsen- und Wolframsäure enthalten.

alles Zirkon enthalten, versetzt man mit Wasserstoffperoxyd und einigen Tropfen Dinatriumphosphat. Aluminium und Eisen werden aus der verdünnten mineralischen Lösung durch die Phosphorsäure nicht gefällt, Titan nur spurenweise, während das Zirkon nach 24—48stündigem Stehen quantitativ als Phosphat ausfällt.

Sollte die Gelbfärbung der Lösung ablassen, so fügt man noch ein wenig Wasserstoffperoxyd hinzu, filtriert den Niederschlag, auch wenn er noch so klein ist, ab und reinigt ihn von Spuren von Titan wie folgt. Das Filter samt Niederschlag wird eingeäschert, mit wenig Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und filtriert. Hierauf äschert man das Filter samt Rückstand nochmals ein, schmilzt mit Kaliumpyrosulfat, löst in heißem Wasser nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, gießt die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben von ca. 20 ccm Inhalt, fügt einige Tropfen 4%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu und einige Tropfen Natriumphosphatlösung, läßt 1—2 Tage stehen und filtriert. Der nun erhaltene Niederschlag ist fast nie titanhaltig und wird nach dem Einäschern und Glühen als Zirkonphosphat gewogen. Obgleich das Zirkonphosphat theoretisch 51.8%  $ZrO_2$  enthält, so macht man keinen merklichen Fehler, wenn man den Niederschlag zu 50% an  $ZrO_2$  annimmt, also nur die Hälfte des gewogenen Phosphats als  $ZrO_2$  in Rechnung bringt.

#### Bestimmung des Baryums.

Der oben erwähnte Rückstand, der alles Baryum als Sulfat, auch Kalziumsulfat und stets ein wenig Kieselsäure enthält, wird, um letztere zu entfernen, nach Zusatz von Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und nochmals mit Soda aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, die Karbonate von Kalzium und Baryum abfiltriert, nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser auf dem Filter in verdünnter heißer Salzsäure gelöst und das Baryum durch überschüssige Schwefelsäure gefällt, nach längerem Stehen abfiltriert und im Platintiegel naß verbrannt. Das so erhaltene Baryumsulfat enthält noch geringe Spuren Kalziumsulfat, die eliminiert werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Rückstand in konzentrierter heißer Schwefelsäure im Platintiegel und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Jetzt ist das ausfallende Baryumsulfat vollständig frei von Kalzium und wird nach dem Filtrieren und Waschen naß verbrannt und als  $BaSO_4$  gewogen.

#### Trennung der löslichen von der unlöslichen Kieselsäure nach Lunge und Millberg.<sup>1)</sup>

Häufig liegen Silikatgemische zur Analyse vor, welche bei der Behandlung mit Säuren, zum Teile unter Abscheidung von gelatinöser

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 393 und 425.

Kieselsäure zersetzt, zum Teile nicht angegriffen werden. Diese durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure ist in 5%iger Sodalösung löslich, während Feldspat und Quarz davon nicht merklich angegriffen werden (vgl. Bd. I, 4., Aufl. S. 346).

Will man die durch die Säure abgeschiedene Menge Kieselsäure von dem vorhandenen Trümmergestein (meist Feldspat und Quarz) trennen, so behandelt man das Silikatgemisch mit Säure (Salz- oder Salpetersäure), verdampft im Wasserbade bis zur staubigen Trockene, befeuchtet mit Säure, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Nach dem Waschen spritzt man den Niederschlag mit 5%iger Sodalösung in eine Porzellanschale, digeriert  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade, filtriert und wäscht zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser. Sollte hiebei ein trübes Filtrat resultieren, so fügt man dem Waschwasser ein wenig Alkohol zu, worauf man sofort ein klares Filtrat erhält.

Das alkalische Filtrat enthält die lösliche Kieselsäure, die durch Ansäuern und Verdampfen abgeschieden und gewonnen wird. Der von der Sodalösung unangegriffene Rückstand, bestehend aus Quarz und Feldspat, wird gewogen. Um den Quarz zu bestimmen, schließt man das gewogene Gemisch mit Flußsäure und Schwefelsäure auf, vertreibt die überschüssige Flußsäure durch längeres Abrauchen mit Schwefelsäure, löst den erkalteten Rückstand in Wasser, fällt die Tonerde mit Ammoniak, filtriert und wägt. Multipliziert man das gefundene  $Al_2O_3$  mit 5.41, so erhält man die entsprechende Menge Feldspat, welche, von der Summe: Quarz + Feldspat abgezogen, den Quarz ergibt.

#### Bestimmung der löslichen Kieselsäure im Ton.

Die Tone enthalten außer Ton noch Sand (Quarz + Trümmergestein) und kleine oder größere Mengen Kalzium- und Magnesiumkarbonat.

2 g des bei  $120^\circ$  getrockneten und nicht zu fein gepulverten Tones durchfeuchtet man mit Wasser, fügt 100 ccm Wasser und 50 ccm<sup>1)</sup> konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf freier Flamme, bis dicke Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nun läßt man erkalten, fügt 150 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Sieden, filtriert, wäscht vollständig aus und behandelt das Gemisch von löslicher Kieselsäure, Quarz und Trümmergestein, wie oben angegeben.

Bemerkung: Die Trennung der löslichen Kieselsäure vom Quarz pflegte man früher durch Kochen mit Kalilauge vorzunehmen. Dies ist aber nach den Versuchen von Lunge und Millberg

<sup>1)</sup> Alexander Sabeck, Die chem. Industrie 1902, S. 17.

nicht tunlich, weil der Quarz in Kalilauge merklich löslich ist, nicht aber in Natriumkarbonat. Liegt jedoch die Substanz in äußerst feiner Zerteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, vor, so führt die Trennung mit 5%iger Natriumkarbonatlösung nicht mehr zum Ziele, weil der Quarz in diesem feinen Zustand bei Wasserbadhitze ebenfalls leicht von der Sodalösung aufgenommen wird.

Die Trennung der löslichen von der unlöslichen Kieselsäure gibt nur dann brauchbare Resultate, wenn die Substanz in nicht zu feinem Zustand vorliegt.

#### Analyse des Chromeisensteins.

Obwohl der Chromeisenstein kein Silikat ist, so muß er doch, weil in allen Säuren unlöslich, durch Schmelzen mit Alkalikarbonaten oder Boraten aufgeschlossen werden und die Analyse wird deshalb bei den Silikaten abgehandelt.

Der Chromeisenstein enthält 18—39% FeO, 0—18% MgO, 42—64% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0—13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0—11% SiO<sub>2</sub>. Auch Kalzium, Mangan und Nickel kommen manchmal darin vor.

0.5 g des aufs feinste gepulverten und gebeutelten Minerals werden in einem schief stehenden offenen Platintiegel mit 4 g reinem Natriumkarbonat<sup>1)</sup> zwei Stunden lang über einem guten Teclubrenner geschmolzen. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an,<sup>2)</sup> verdampft in einer Porzellanschale zur staubigen Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab, glüht, wägt und prüft durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure auf Reinheit (nach Seite 371). Das Filtrat der Kieselsäure wird hierauf heiß mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Niederschlag von Schwefel und Platinsulfid (vom Tiegel herrührend) abfiltriert. Das Filtrat bringt man in einen Erlenneyerkolben, fügt 10 ccm Salmiaklösung hinzu, dann kohlenstofffreies Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und schließlich etwas frisch bereitetes farbloses Ammonsulfid, verkorkt und läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht zweimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, löst in Salzsäure auf und wieder-

<sup>1)</sup> Bunsen pflegte 1 Teil Chromeisenstein mit  $\frac{1}{3}$  Kieselsäure und 6—8 Teilen Natriumkarbonat aufzuschließen und die zugesetzte Kieselsäure von der Summe der gefundenen Kieselsäure in Abzug zu bringen. Durch Zusatz der Kieselsäure wird in der Tat die Aufschließung des Chromits etwas leichter bewerkstelligt. Ich ziehe aber doch vor, wie oben geschildert zu verfahren, weil mit der Einführung der Kieselsäure immer die Möglichkeit eines Fehlers gegeben ist.

<sup>2)</sup> Sollte bei der Behandlung mit Salzsäure ein dunkler Rückstand von nicht aufgeschlossenem Mineral bleiben, so wird er abfiltriert und wiederum mit Soda geschmolzen.

holt die Fällung mit Schwefelammonium. Aus dem Filtrat wird, nach dem Eindampfen und Verjagen der Ammonsalze, das Kalzium und Magnesium nach Seite 65 bestimmt.

Den Schwefelammoniumniederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, filtriert von etwa ungelöst bleibendem Nickel- und Kobaltsulfid ab, trocknet, glüht im Porzellantiegel bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrome und wägt als Metall. Eine Trennung des Nickels und Kobalts auszuführen, lohnt sich wegen der sehr geringen Menge nicht. Das Filtrat vom Nickel und Kobaltsulfid wird zunächst durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, dann durch Eindampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert und Eisen, Aluminium und Chrom von etwa vorhandenem Mangan nach der Baryumkarbonatmethode (S. 112), und voneinander nach Seite 88 und 92 getrennt und bestimmt. Im Filtrat des Baryumkarbonatniederschlages wird das Mangan nach Seite 98 b vom Baryum getrennt und schließlich als Sulfid oder Sulfat (vgl. S. 96) bestimmt.

Bemerkung: Handelt es sich nur um die Bestimmung des Chroms, so verfährt man am besten auf maßanalytischem Wege (vgl. Kapitel II).

#### Die Bestimmung des Thoriums im Monazit nach E. Benz.<sup>1)</sup>

Der Monazit ist ein Phosphat der seltenen Erden [ $\text{PO}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di}, \text{Th})$ ]. Er kommt in dem sogenannten Monazitsand vor, vermengt mit Quarz, Rutil, Zirkon, Tantalaten etc. und bildet gegenwärtig das ausschließliche Rohmaterial zur Gewinnung des Thoriumoxyds (Auersehe Glühmasse).

Der Wert des Monazitsandes hängt lediglich von dem Gehalte an Thoriumoxyd ab, dessen Bestimmung man am besten wie folgt ausführt:

0.5 g gebeutelter Monazitsand werden mit 0.5 g Fluornatrium innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat in einem geräumigen Platintiegel, mit aufgelegtem Deckel, allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dies am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel (vgl. S. 24, Fig. 11) befestigt. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure im Wasserbade, bis sie ganz zergangen ist. Nach dem Absetzen filtriert man ab, kocht den Rückstand mit etwas konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtriert.<sup>2)</sup> In den vereinigten Filtraten (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1902) XV., S. 297.

<sup>2)</sup> Der Rückstand ist frei von Thoriumoxyd und besteht hauptsächlich aus Kiesel- und Tantalensäure.

durch Ammoniak größtenteils ab (man gehe hierbei nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung zu erzeugen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstabe gerührt wird. Die Oxalate der seltenen Erden setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man überzeugt sich stets von der vollständigen Ausfällung durch einen geringen Zusatz von Ammonoxalatlösung. Nach 12stündigem Stehen filtriert man die Oxalate der seltenen Erden ab, wäscht einigemal mittels ganz schwach mit Salpetersäure ausgesäuertem Wasser aus, spült den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale, spritzt hierauf das Filter wiederholt mit heißer konzentrierter Salpetersäure und Wasser ab und verdampft beinahe zur Trockene. Nun fügt man 10 *ccm* konzentrierte Salpetersäure (sp. Gew. 1·4) und 20 *ccm* rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt die Salpetersäure zersetzend auf die Oxalsäure einzuwirken, was an der lebhaften Gasentwicklung erkenntlich ist. Nachdem die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, spült man das Uhrglas und die Wänden der Schale sorgfältig ab und dampft zur Trockene ein. Um alle freie Salpetersäure zu vertreiben, wird mit etwas Wasser nochmals eingedampft und hierauf von Filterfasern abfiltriert. Es handelt sich nun um die Trennung des Thoriums von den übrigen Erden. Dies geschieht durch Fällung des ersteren mit Wasserstoffperoxyd als Thorperoxyd, welches dann abfiltriert und durch Glühen in  $\text{ThO}_2$  übergeführt und gewogen wird.

Die Fällung mit Wasserstoffperoxyd geschieht folgendermaßen: Man verdünnt die neutrale Lösung der Nitrats mit 10%iger Ammonnitratlösung auf 100 *ccm*, erwärmt auf 60—80° C und fällt mit 20 *ccm* destillierter<sup>1)</sup> ca. 2—3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Der durch minimale Spuren (höchstens  $\frac{2}{10}$ — $\frac{3}{10}$  mg) von Zerperoxyd hellgelb gefärbte Niederschlag wird nach dem Absetzen sofort filtriert und mit heißem ammoniträthaltigem Wasser gewaschen, dann naß im Platintiegel verbrannt und als  $\text{ThO}_2$  gewogen.

Will man aber das Thoroxyd ganz rein erhalten, so löst man den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure, verdampft zur Trockene und wiederholt die oben beschriebene Fällung mit Wasserstoffperoxyd. E. Benz fand in drei Versuchen nach der soeben geschilderten Methode, in einem südamerikanischen Monazitsand 4·72—4·58—4·50%, also im Mittel 4·60%  $\text{ThO}_2$ .

<sup>1)</sup> Statt des destillierten Wasserstoffperoxyds verwendet man mit Vorteil Mercksches chemisch reines 30%iges Wasserstoffperoxyd, welches man mit destilliertem Wasser auf das Zehnfache verdünnt.



Bemerkung: Die soeben geschilderte Methode zur Bestimmung des Thoriums im Monazit ist kürzer und genauer, sowohl als die von Glaser<sup>1)</sup> als auch die von Hintz und Weber<sup>2)</sup>, so daß ich sie nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch für technische Zwecke empfehlen kann.

Die Bestimmung des Thoriumoxyds in Thorit ( $\text{ThSiO}_4$ ) wird in derselben Weise ausgeführt, mit dem Unterschiede, daß man das Mineral nicht durch Schmelzen mit Fluornatrium und Kaliumpyrosulfat, sondern durch bloßes Eindampfen mit Salzsäure aufschließt, die Kieselsäure in gewohnter Weise abscheidet und das Filtrat wie oben beschrieben weiter behandelt.<sup>3)</sup>

Für die

#### Analyse von Glühstrümpfen.

verweise ich auf die Arbeit von Th. B. Stillmann, Ch. Ztg. 1906, Seite 60.

#### Die Bestimmung des Wassers in Silikaten.

Geben die betreffenden Mineralien beim Glühen nur Wasser ab und erleidet der Rückstand beim Glühen an der Luft keine Gewichtsänderung, so läßt sich das Wasser aus dem Glühverlust bestimmen. In der größten Mehrzahl der Fälle aber geben die Mineralien beim Glühen außer Wasser noch andere Bestandteile, wie  $\text{CO}_2$ — $\text{SO}_2$ — $\text{Cl}_2$ — $\text{F}_2$  ab und der Rückstand erleidet hiebei oft eine Veränderung ( $\text{FeO}$  geht in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbS}$  in  $\text{PbSO}_4$  über etc.). In diesen Fällen verfährt man am sicherten nach Jannasch, indem man die Substanz mit Bleioxyd erhitzt und das Wasser über ein erhitztes Gemisch von gleichen Teilen Bleioxyd und Bleiperoxyd leitet, dann in einem gewogenen Chlorkalziumrohr auffängt und wägt (vgl. S. 369).

Gibt die Substanz außer Wasser nur Kohlendioxyd ab, so läßt sich ersteres sehr genau nach der Methode von Brush-Penfield<sup>4)</sup> bestimmen. Man bringt die Substanz mittels eines langen Trichterrohres in die Kugel, die man am Ende eines engen Röhrchens von schwerschmelzbarem Glase bläst, und versieht die Röhre, etwa 2—3 *ccm* von der Endkugel, mit einer zweiten Kugel. Nachdem man das offene Ende des Rohres mittels eines kurzen

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1896, S. 612.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1897), XXXVI, S. 27.

<sup>3)</sup> Da im Thorit meistens größere Mengen Metalle der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe vorhanden sind, so ist es zu empfehlen, diese durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen und erst dann die Fällung der seltenen Erden mit Ammonoxalat aus der schwach sauren Lösung vorzunehmen.

<sup>4)</sup> Amer. Journ. Sci. [3] XLVIII., S. 31, 1894, und Zeitschr. f. anorg. Ch., 7, S. 22, 1894.

Gummischlauches mit einer kurzen kapillar ausgezogenen Glasröhre verbunden hat, erhitzt man die Substanz mit der Flamme eines guten Teclubrenners. Das Wasser wird ausgetrieben und kondensiert sich in dem kälteren Teile der Röhre, die man der Sicherheit halber mit nassem Fließpapier umwickelt. Sobald kein Wasser mehr ausgetrieben wird, erhitzt man die Röhre etwas vor der Endkugel zum Weichwerden und zieht die Kugel ab. Das vordere Rohrstück enthält das Wasser und noch  $\text{CO}_2$ , welches letzteres vor dem Wägen entfernt werden muß. Man neigt zu diesem Zwecke die Röhre, nach Entfernung des vorgeschobenen Kapillarrohres, mit der Öffnung um  $40^\circ$  nach unten. Das schwere Kohlendioxyd fließt langsam ab. Zuerst nimmt das Gewicht des Rohres rapid ab, um nach dreistündigem Stehen fast konstant zu werden. Der Gewichtsverlust beträgt von nun an  $0.0003 \text{ g}$  pro Stunde. Hat der Versuch drei Stunden gedauert, so muß man zu dem Gewichte des Wassers noch  $3.0 \cdot 0.0003 = 0.0009 \text{ g}$  hinzufügen, um das richtige Gewicht des Wassers zu erhalten. Waren größere Mengen von Karbonaten vorhanden, so führt das fortgehende Kohlendioxyd Wasserdampf mit, wofür ebenfalls eine Korrektur angebracht werden muß.  $1 \text{ g CO}_2$  vom mittleren Drucke ( $760 \text{ mm}$ ) und der mittleren Temperatur ( $20^\circ \text{ C}$ ) führt jedesmal  $0.0096 \text{ g}$  Wasserdampf mit fort. Ist also die Menge des  $\text{CO}_2$  bekannt, so hat man nur dessen Gewicht mit  $0.0096$  zu multiplizieren und das Produkt der gefundenen Wassermenge hinzuzuzählen.

#### Bestimmung des Siliziums.

Vgl. Stahlanalyse, Seite 332.

#### Bestimmung von Silizium neben Kieselsäure.

Vgl. M. Phillips, Zeitschr. f. angew. Ch. 14, (1905), S. 1969. — Ch. Zentrabl. 1906, S. 282.

## II. Teil.

# Maßanalyse, Volumetrie oder Titrieranalyse.

Wir führen eine quantitative Analyse auf gravimetrischem Wege aus, indem wir zu der Lösung der zu analysierenden Substanz ein Reagenz von unbekannter oder wenigstens nur annähernd bekannter Stärke hinzufügen und das Reaktionsprodukt von der Lösung trennen und wägen. Im Gegensatz hiezu wird eine quantitative Analyse auf volumetrischem Wege ausgeführt, indem wir die gewünschte Reaktion mittels einer gemessenen Menge eines Reagenz von genau bekannter Stärke (Titer) hervorrufen und daraus die Menge des fraglichen Körpers berechnen (vgl. S. 2). Wir bedürfen zu derartigen Analysen genau eingeteilter Meßgefäße, die wir hier kurz schildern wollen.

### Meßgefäße.

1. **Büretten** sind in Kubikzentimeter eingeteilte Röhren, welche unten, wie in Fig. 72 ersichtlich, entweder mit einem Glashahn oder mit Gummischlauch und eingeschobenem Glasstabe (*h*) verschlossen sind (links in der Figur). Die Handhabung dieses einfachen und sicheren Verschlusses, der von Bunsen herrührt, ist so: Man faßt den Schlauch dort, wo der Glasstab sich befindet, zwischen Daumen und Zeigefinger und erzeugt durch leises Drücken einen seitlichen Kanal, durch welchen die Flüssigkeit neben dem Glasstabe ausfließen kann. Statt des Glasstabverschlusses wendet man häufig einen gewöhnlichen Quetschhahn an.<sup>1)</sup>

Außer den abgebildeten Büretten befinden sich unzählige andere im Gebrauche, deren Schilderung ich hier übergehe.

2. **Pipetten.** Man unterscheidet Vollpipetten und Meßpipetten. Die Vollpipetten haben eine einzige Marke und dienen zur Abmessung eines bestimmten Volumens Flüssigkeit. Sie werden in verschiedenen Formen konstruiert. Die gebräuchlichsten sind Glasröhren mit einer zylindrischen Erweiterung in der Mitte. Das untere Ende ist zu einer Spitze mit ca.  $\frac{1}{2}$ —1 mm weiter Öffnung ausgezogen. Man wendet Pipetten zu 1—2—5—10—20—25—50 bis 100 und 200 ccm Inhalt an.

<sup>1)</sup> Nach W. Schlösser erhält man bei Anwendung gewöhnlicher Quetschhähne einen konstanteren Ausfluß, als bei Anwendung der Bunsenschen Hähne. (Privatmitteilung.)

Die Meßpipetten sind bürettenförmige in Kubikzentimeter eingeteilte Röhren, die am unteren Ende, wie die Vollpipetten, zu einer feinen Spitze ausgezogen sind. Sie dienen zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsmengen und werden in Größen von 1—2—5—10—20—25—50 *ccm* Inhalt hergestellt.

3. Maßkolben sind enghalsige Kolben mit einer Marke und werden in Größen von 50—100—200—250—300—500—1000 und 2000 *ccm* Inhalt hergestellt. Sie dienen zur Herstellung der

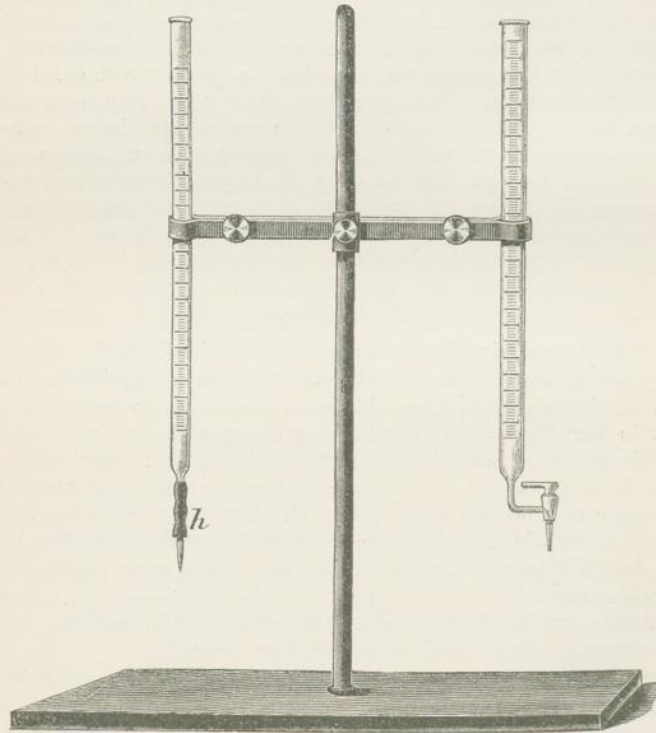


Fig. 72.

Titerflüssigkeiten und zur Verdünnung beliebiger Flüssigkeitsmengen auf ein bestimmtes Volumen.

4. Maßzylinder sind in Kubikzentimeter eingeteilte Zylinder, welche nur zu rohen Abmessungen verwendet werden.

Es ist klar, daß man nach der volumetrischen Methode nur dann richtige Resultate erhalten kann, wenn die Meßgefäße richtig

eingeteilt sind. Obwohl die Meßgefäße heute meist sehr genau hergestellt sind, so sollte sich doch jeder Analytiker durch eigene Versuche von deren Richtigkeit überzeugen; am besten ist es, die Maßkolben und Vollpipetten selbst zu eichen.

### Normalvolum und Normaltemperatur.

Als Normalvolum dient das Liter. Ein Liter ist das Volum, das ein Kilogramm Wasser bei seiner größten Dichte einnimmt. Will man dieses Volum in einem Gefäße abgrenzen, so hängt die Lage der Marke von der Temperatur ab, die das Gefäß hat. Man muß deshalb für das Gefäß eine bestimmte, die sogenannte Normaltemperatur wählen. Als solche gilt jetzt fast allgemein  $15^{\circ}$  C. Demnach wäre Wasser von  $+4^{\circ}$  C in einem Gefäße von  $15^{\circ}$  abzuwägen und gleichzeitig, da das Kilogramm die Einheit der Masse ist, die Wägung im luftleeren Raume auszuführen.

Diese experimentelle Unmöglichkeit kann man rechnerisch umgehen, da man sowohl das Gewicht von 1 l Wasser bei anderen Temperaturen als  $+4^{\circ}$ , als auch die Ausdehnung des Glases kennt und sich der Auftrieb, den das Wasser und die Gewichte im luft-erfüllten Raume erfahren, leicht bestimmen läßt. Das Gewicht, das man auf die Wageschale zu legen hat, um den Raum eines Liters abzugrenzen, hängt also von der Temperatur des Wassers und des Gefäßes, sowie von der jeweiligen Dichte der Luft ab. Die Luftdichte ist variabel und müßte deshalb jedesmal aus ihren Elementen (Druck, Temperatur und Feuchtigkeit) ermittelt werden. Es genügt in den meisten Fällen für diese Größen mittlere, der Örtlichkeit entsprechende Werte anzunehmen.

Über die Dichte des Wassers gibt folgende Tabelle Auskunft:

Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.<sup>1)</sup>

t	Dichte	t	Dichte	t	Dichte
0 <sup>o</sup>	0.999867	8 <sup>o</sup>	0.999876	16 <sup>o</sup>	0.998969
1	9926	9	9808	17	8800
2	9968	10	9727	18	8621
3	9992	11	9632	19	8430
4	1.000000	12	9524	20	8229
5	0.999992	13	0.999404	21	8017
6	9968	14	0.999271	22	0.997795
7	9929	15	9126	23	7563

<sup>1)</sup> Thiesen, Scheel u. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. IV. 1904, S. 32.

t	Dichte	t	Dichte	t	Dichte
24 <sup>0</sup>	0.997321	30 <sup>0</sup>	0.995672	36 <sup>0</sup>	0.993711
25	7069	31	5366	37	3356
26	0.996808	32	5052	38	0.992993
27	6538	33	0.994728	39	2622
28	6258	34	4397	40	0.992244
29	0.995969	35	4058		

Diese Tabelle gestattet uns nun, chemische Meßgeräte mit Wasser von beliebiger Temperatur herzustellen. Nach Seite 11 ist, wenn  $p_0$  das Gewicht eines Körpers im leeren,  $p$  dasjenige im luft-erfüllten Raume bedeuten,

$$p_0 = p \left( 1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{s_1} \right)$$

wo  $\lambda$  die Dichte der Luft unter den obwaltenden Umständen,  $s$  diejenige des Körpers und  $s_1$  die der Messinggewichte bei  $t^0$ .

Bei  $t^0$  ist aber das Volum des Maßes, wenn  $\alpha$  den kubischen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet und die Normaltemperatur zu  $15^0$  angenommen wird,

$$V_t = V_{15} [1 + \alpha (t - 15)].$$

Das Gewicht des in dem Maße enthaltenen Wassers von  $t^0$  ist demnach im luffterfüllten Raume (bei Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung):

$$p = \frac{V_{15} [1 + \alpha (t - 15)]}{1 + \lambda \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{s_1} \right)} \cdot s$$

Wollen wir also durch Abwägen von Wasser von  $17.35^0$  das Volum eines Liters in einem gläsernen Kolben abgrenzen, so berechnet sich das Messinggewicht, das wir auf die Wage zu legen haben, wie folgt:

Die Dichte des Wassers von  $17.35^0$  ist nach Tabelle S. 397 = 0.998737 =  $s$ , die Dichte des Messings sei zu 8.0,  $\lambda$  die Dichte der Luft zu 0.001214 und der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases zu 0.000027 angenommen, dann ergibt sich

$$p = \frac{0.998737 \cdot [1 + 0.000027 (17.35 - 15)]}{1 + \frac{0.001214}{0.998737} - \frac{0.001214}{8.0}} = 0.99774 \text{ kg.}$$

d. h. 997.74 g halten unter den angegebenen Umständen der Wasserfüllung eines bei  $15^0$  richtigen Kolbens das Gleichgewicht.

Da man stets weniger als 1000 g auf die Wage zu legen hat, wenn man ein Litermaß justieren oder prüfen will, so empfiehlt es sich, nicht das Gewicht  $p$ , sondern zunächst das 1000-Grammstück zu dem Kolben

zu legen und diese Belastung auszutarieren. Hierauf legt man zu dem Kolben 1000 — p Gramm, entfernt das 1000-Grammstück und stellt durch Auffüllen des Kolbens mit Wasser Gleichgewicht her.

Um nun die obige Berechnung von p zu umgehen, hat W. Schlösser<sup>1)</sup> die Zulage 1000 — p für Wasser von verschiedenen Temperaturen berechnet und tabuliert.

Zulagentafel.

Diese *Tafel* gibt die Zulage in Milligramm für 1000 *ccm* unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0,000027 pro Grad C., einer Normaltemperatur von 15° C., bei Temperaturen t des Wassers von 5°—30,9°, einem Barometerstand von 760 *mm*, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunsdrucke.

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 960; ferner Ch. Ztg. 1904, S. 4.

Will man die Abweichung des Druckes und der Temperatur der Luft von der der Zulagentafel zu Grunde liegenden Annahmen berücksichtigen, so reicht es aus, für jedes Millimeter über beziehungsweise unter 760 *mm* die Zahlen um 1.4 *mg* zu vergrößern beziehungsweise zu verkleinern, und für jeden Grad über beziehungsweise unter 15° Lufttemperatur um 4 *mg* zu verkleinern beziehungsweise zu vergrößern.

Betrag z. B. die Temperatur des Wassers 17.35°, der Barometerstand 720 *mm* und die Lufttemperatur 23.7°, so berechnet sich die Zulage wie folgt:

Nach der Zulagentafel beträgt die Zulage 2260 *mg*; diese Zahl ist daher zu vermindern um  $(760 - 720 = 40) 40 \cdot 1.4 = 56 \text{ mg}$   
und  $(23.7 - 15 = 8.7) 8.7 \cdot 4 = 35 \text{ mg}$

91 *mg*

Die korrigierte Zulage beträgt daher  $2260 - 91 = 2169 \text{ mg} = 2.169 \text{ g}$ . Um die Sache noch zu vereinfachen, empfiehlt W. Schlösser für Orte, deren mittlerer Barometerstand erheblich von 760 *mm* abweicht, eine besondere Tabelle zu rechnen.

Das ist in der nachstehenden Tabelle für Zürich geschehen und die Zahlen können in Orten mit ähnlich geringem Barometerstand an Stelle der auf Seite 399 benützt werden.

Zulage in Gramm für 1000 *ccm* unter Annahme eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0.000027 für 1° C, einer Normaltemperatur des Glases von 15° C, bei Temperaturen des Wassers von 5°—30.5° C, einem Barometerstand von 720 *mm*, einer Temperatur der Luft von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke.

t	Zulage in g	t	Zulage in g	t	Zulage in g	t	Zulage in g
5°	1.284	11.5°	1.522	18°	2.303	24.5°	3.552
5.5	1.281	12	1.562	18.5	2.383	25	3.667
6	1.281	12.5	1.607	19	2.468	25.5	3.782
6.5	1.286	13	1.656	19.5	2.553	26	3.901
7	1.293	13.5	1.707	20	2.642	26.5	4.021
7.5	1.303	14	1.762	20.5	2.732	27	4.145
8	1.319	14.5	1.820	21	2.826	27.5	4.270
8.5	1.339	15	1.880	21.5	2.921	28	4.398
9	1.360	15.5	1.944	22	3.021	28.5	4.528
9.5	1.385	16	2.009	22.5	3.121	29	4.659
10	1.414	16.5	2.079	23	3.226	29.5	4.794
10.5	1.446	17	2.151	23.5	3.331	30	4.930
11	1.482	17.5	2.226	24	3.441	30.5	5.068



Es soll ein 500 *ccm* Kolben für die Normaltemperatur des Glases von 15° C mittels Wasser von 19·5° in Zürich justiert werden. Die erforderliche Zulage entnehmen wir der Tabelle =  $\frac{2\cdot553}{2} = 1\cdot276\text{ g}$ .

Will man noch Änderungen des Baromerstandes und der Lufttemperatur berücksichtigen, was in den meisten Fällen unnötig ist, so verfährt man wie S. 400 angegeben.

### Das Mohrsche Liter.

Ehe man im Besitze der Schlösserschen Tabelle war, war man also auf die ziemlich umständliche Berechnung beim Justieren der Meßgeräte angewiesen, und um diese zu umgehen, pflegte man früher und vielfach heute noch die Meßgefäße nicht auf wahres Liter zu justieren; d. h. man bezeichnete mit Liter das Volum, das 1 *kg* Wasser bei 15° oder 17·5° C in der Luft gewogen einnimmt. Für alle titrimetrischen Aufgaben ist dies auch genügend, nicht aber für gasvolumetrische und Dampfdichtebestimmungen, bei welchen man aus dem Volum eines Gases das Gewicht berechnen will, weil die Dichten der Gase stets auf das wahre Liter bezogen sind.

Ein Mohrsches Liter gemessen mit Wasser von 15° ist aber 1·0019, ein solches von 17·5° ist aber 1·0023 wahre Liter, also um 1·9 *ccm* bzw. 2·3 *ccm* zu groß.

Wenn in der Folge in diesem Buche von „Liter“ die Rede sein wird, so ist stets das wahre Liter darunter zu verstehen.

Da aber noch Geräte nach Mohrschem Liter bei den Normaltemperaturen 15°, 17·5° und 20° C justiert werden, so will ich noch eine Tabelle, die ich Herrn W. Schlösser, Mitglied der Normal-eichungskommission in Berlin verdanke, angegeben, mit deren Hilfe solche Geräte geeicht beziehungsweise geprüft werden können:

Tabelle zur Herstellung eines Mohrschen Liters bei den Normaltemperaturen 15°, 17·5° und 20° C nach W. Schlösser.

Temperatur des abzu- wägenden Wassers	Normaltemperaturen		
	15°	17·5°	20°
15	1000·000 <i>g</i>	1000·345 <i>g</i>	1000·763 <i>g</i>
16	999·871	217	634
17	728	075	491
18	576	999·023	339
19	413	760	175
20	237	584	1000·000

Temperatur des abzu- wägenden Wassers	Normaltemperaturen		
	15°	17.5°	20°
21	999.053 g	999.400 g	999.816 g
22	998.858	204	620
23	652	998.999	414
24	437	783	199
25	212	558	998.973
26	997.977	323	739
27	733	078	494
28	479	997.825	240
29	218	563	997.978
30	996.946	292	707

Es soll z. B. ein Mohrscher Literkolben für die Normaltemperatur 15° hergestellt werden. Zu diesem Zwecke stellt man den Kolben und 1 kg Messinggewicht auf die eine Wagschale und tariert die Belastung aus. Nun entfernt man das Kilogrammstück, füllt den Kolben mit Wasser von 15°, bis Gleichgewicht hergestellt ist, und markiert den Stand der Flüssigkeit am Kolbenhalse. Besaß aber das Wasser nicht 15°, sondern eine andere Temperatur, z. B. 25.5°, so wird das oben durch Wasser von 15° ermittelte Volum (gleich 1 Mohrschen Liter) durch ein geringeres Gewicht Wasser eingenommen werden, entsprechend der Ausdehnung des Wassers im Glase. Nach der Tabelle nehmen unter den angegebenen Bedingungen 998.095 g Wasser von 25.5° dasselbe Volum ein, wie 1000 g Wasser von 15° C.

#### Justierung (Eichung) der Maßkolben.

Man wählt einen Kolben mit langem, möglichst zylindrischem Halse, dessen Durchmesser je nach dem Inhalt eine bestimmte maximale Größe nicht überschreiten darf. So bezeichnet die kaiserl. Normaleichungskommission in Berlin als

Höchstdurchmesser der Kolbenhalses								
beim Inhalt	2000	1000	500	250	200	100	50	25 <i>ccm</i>
Durchmesser	25	18	15	15	12	12	10	6 <i>mm</i>

Der richtig gewählte Kolben wird nun auf das sorgfältigste gereinigt, getrocknet und auf einer genauen Wage tariert. Zu der Tara legt man 1 kg-Stück, zu dem Kolben die aus der Tafel (S. 399) für die beobachtete Temperatur des Wassers entnommene Zulage und stellt Gleichgewicht her durch Eingießen von destilliertem Wasser. Dabei

trägt man Sorge, daß am Halse des Kolbens, oberhalb des Wasser-  
niveaus, keine Tropfen hängen bleiben. Sind solche vorhanden, so  
entfernt man sie durch Betupfen mit Filtrierpapier, das um einen  
Glasstab gewickelt ist. Die letzte genaue Einstellung wird bewerk-  
stelligt durch Zufügen oder Herausnehmen einiger Tropfen des Wassers  
mittels eines Kapillarröhrchens. Sobald Gleichgewicht hergestellt ist,  
stellt man den Kolben auf eine horizontale Fläche und klebt ein grad-  
abgeschnittenes Stück  
Papier mehrfach rings  
um den Hals des Kol-  
bens so, daß eine durch  
die so entstandene Kreis-  
linie gelegte Ebene den  
tiefsten Punkt des kon-  
kaven Wassermeniskus  
tangiert. Nun wird der  
Kolben entleert, am  
Halse mit einer gleich-  
mäßigen Wachsschicht  
überzogen und erkalten  
gelassen, was nach  $\frac{1}{4}$   
Stunde der Fall ist.

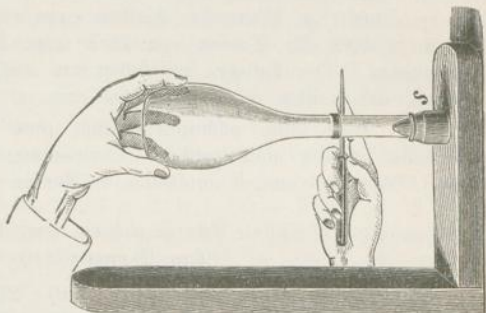


Fig. 73.

Hierauf hält man den Kolben, wie in Fig. 73 ersichtlich, gegen  
die Holzspitze s, legt die Klinge eines Messers dicht gegen den Rand  
des dicken Papierringes und dreht den Kolben um  $360^\circ$  um seine  
Längsachse, wodurch dicht am Papierring ein Kreis in der Wach-  
schicht entsteht. Mit Hilfe einer Federfahne (Fig. 6, S. 19) bringt  
man einen Tropfen starker Flußsäure auf den eingeritzten Kreis,  
während der Kolben in horizontaler Lage gehalten wird. Durch  
Drehen des Kolbens um seine Achse und Nachhelfen mit der Feder-  
fahne bewirkt man, daß der Tropfen Flußsäure längs des eingeritzten  
Kreises rings um den Hals des Kolbens fließt und das bloßgelegte  
Glas überall berührt. Nach höchstens zwei Minuten ist die Ätzung  
fertig. Man spült die Flußsäure rasch ab, trocknet den Hals des  
Kolbens mit Fließpapier, erwärmt bis zum Schmelzen des Wachses  
und wischt dieses mit Fließpapier ab. Die letzten Spuren des Wachses  
entfernt man durch Abreiben mittels eines mit Alkohol benetzten  
Tuches. Da es vorkommen kann, daß der eingätzte Strich nicht  
ganz mit dem oberen Rande des Papierringes zusammenfällt, so ver-  
säume man nicht, den Kolben auf seine Richtigkeit zu prüfen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es ist durchaus zu verwerfen bei der Herstellung oder Prüfung eines  
zu chemischen Messungen bestimmten Maßes das Wasser auf eine bestimmte  
Temperatur zu bringen; wichtig dagegen ist, daß Wasser und Glasgefäß (Maß)  
sich längere Zeit in demselben Raume befinden und deshalb nahezu dieselbe  
Temperatur angenommen haben.

### Prüfung der Maßkolben auf Richtigkeit.

Man tariert den Kolben aus, legt zu der Tara 1 *kg*-Stück, füllt den Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser und stellt Gleichgewicht her durch Auflegen von Gewichten.

Man habe so in drei Versuchen, durch Auswägung des Kolbens mit Wasser von 21·5° folgende Zulagen auf der Kolbenseite zur Herstellung des Gleichgewichtes benötigt: 2·987—2·893—3·122 *g*; Mittel = 3·001 *g*. Wäre der Kolben ganz richtig, so hätte man laut Tabelle S. 400, für Wasser von 21·5° eine Zulage von 2·921 *g* finden müssen. Die Zulage ist daher um 3·001 — 2·921 = 0·080 *g* zu groß, der Kolben also ein 0·080 *ccm* zu klein.

Dies wäre eine außergewöhnlich gute Übereinstimmung. Für gewöhnlich findet man größere Abweichungen. So bezeichnet die kaiserl. Normaleichungskommission in Berlin als

Zulässigen Fehler für Kolben auf Einguß (auf Ausguß das Doppelte)

vom Inhalt	2000	1000	500	400	300	250	200	100	50 <i>ccm</i>
Fehler	0·4	0·22	0·18	0·15	0·15	0·15	0·11	0·075	0·03 <i>ccm</i>

Literkolben und alle anderen Geräte die auf Einguß geeicht sind, bezeichnet man mit 1 *l*  $\frac{15^0}{4^0}$  (E), falls es sich um wahre Liter, und mit 1 *l*  $\frac{15^0}{15^0}$  (E,<sup>1</sup>) falls es sich um Mohrsche Liter handelt. Kolben, die auf Ausguß geeicht sind tragen statt des (E) das Zeichen (A).

### Justierung (= Eichung) der Vollpipetten.

Man läßt die Pipetten ohne Strich vom Glasbläser herstellen und eicht sie selbst. Zunächst muß die Pipette innen tadellos gereinigt sein; es darf keine Spur von Fett an der Wandung haften, weil dann beim Entleeren der Pipette mehr Flüssigkeit ausfließen würde, als bei fettfreier Wandung der Fall ist. Man reinigt daher die Pipette, indem man sie in ein hohes Becherglas stellt, in welchem sich etwas Seifenlösung befindet, saugt diese mittels eines am oberen Ende der Pipette angebrachten, mit Quetschhahn versehenen Gummischlauches in die Pipette hinein und läßt sie darin ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde verweilen. Dann läßt man die Seifenlösung abfließen, wäscht die

<sup>1</sup>) Oder  $\frac{17·5^0}{17·5^0}$  (E), oder  $\frac{20^0}{20^0}$  (E) je nachdem 15°, 17·5° oder 20° als normale Temperatur gewählt wird. Um auszudrücken, daß es sich bei dem wahren Liter um den leeren, bei dem Mohrschen Liter um den luftgefüllten Raume handelt, empfiehlt W. Schlösser bei ersterem (O) oder (Vac.), bei letzterem (0·76) zu setzen.

Pipette mit Brunnenwasser aus und füllt sie mit einer warmen Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure<sup>1)</sup> (1 T. konz.  $H_2SO_4$  + 2 T. Wasser), läßt diese 10—15 Minuten in der Pipette verweilen, wäscht mit Brunnenwasser, dann mit fettfreiem destilliertem Wasser. Nun ist die Pipette rein und kann geeicht werden. Man klebt einen Streifen Papier an das Ansaugrohr, schließt das untere Ende mit dem Finger, füllt von oben mit einer Pipette von derselben Größe oder mittels einer Bürette mit Wasser, das längere Zeit im Wagezimmer gestanden und konstante Temperatur angenommen hat, markiert den Stand des Wassers mit einem Bleistift an dem Papierstreifen und läßt das Wasser ausfließen. Wir wollen annehmen, es handle sich um die Eichung einer 10 *ccm* Pipette. Das Wasser habe die Temperatur von 18° C. Durch wieviel Gramm Wasser von 18° wird das Volum von 10 *ccm* angezeigt? Nach der Zulagentafel Seite 400 findet man die für die Temperatur von 18° für 1000 *ccm* anzubringende Korrektur gleich 2·303 *g*, d. h.  $1000 - 2·303 = 997·70$  *g* Wasser in der Luft gewogen würden genau 1000 *ccm* einnehmen; folglich würden 9·9770 *g* Wasser von 18° in der Luft gewogen genau 10 *ccm* entsprechen.

Man taucht nun die untere Spitze der Pipette in das Wasser, zieht letzteres durch Saugen am oberen Ende mit dem Munde bis oberhalb der Bleistiftmarke, verschließt das obere Ende mit dem Zeigefinger, wischt etwa außen anhaftendes Wasser ab und läßt die Flüssigkeit bis zur Marke ausfließen, indem man dabei die Pipettenspitze stets mit der Becherglaswandung in Berührung hält. Jetzt läßt man den Inhalt der Pipette in ein tariertes Becherglas, das mit einem Uhrglase bedeckt, oder in ein weites Wäggläschen, das mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen wird, längs der Wandung ausfließen, entfernt sofort die Pipette, verschließt das Glas und wägt. Man habe 9·9257 *g* gefunden, also zu wenig um  $9·9770 - 9·9257 = 0·0513$  *g*. Man bringt am Papierstreifen etwas oberhalb des ersten einen zweiten Strich an und wiederholt die Auswägung. Dieselbe habe 9·9852 *g* ergeben. Dieser Strich befindet sich also etwas zu hoch. Unterhalb desselben bringt man einen dritten an, wägt wieder aus und findet diesmal 9·9746 *g* und kann die Marke als richtig ansehen.<sup>2)</sup> Sollte das gefundene Gewicht des Pipetteninhaltes das des berechneten um  $\pm 5$  *mg* überschreiten, so wiederholt man den Versuch. Nun schneidet man den Papierstreifen genau an der richtigen Marke ab, klebt an dieser Stelle einen Papierstreifen mehrfach um

<sup>1)</sup> Man kann auch eine gesättigte, wässrige Lösung von Kaliumdichromat, der man  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  des Volums konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt hat, anwenden.

<sup>2)</sup> Beim Justieren der Pipette läßt sich der Betrag, um den die falsch angebrachte Marke verschoben werden muß, aus dem Durchmesser des Ansaugrohres angenähert berechnen.

den Pipettenstiel, den man nach dem Trocknen des Gummis mit einer Wachsschicht versieht, in welche, wie auf Seite 403 angegeben, längs des Papierringes mit einem Messer ein Strich erzeugt wird, den man mit Flußsäure einätzt. Nach Einätzung des Striches füllt man die Pipette mit Wasser bis zur Marke an, entleert in das tarierte Gefäß und wägt. Diese Operation wiederholt man mindestens dreimal und nimmt das Mittel als den richtigen Wert an.

Das Entleeren der Pipetten kann in verschiedener Weise vorgenommen werden:

1. Durch Abstrich, d. h. man läßt die Pipette in senkrechter Haltung auslaufen, ohne die Wandung des Glasbehälters zu berühren, und streicht nach beendetem zusammenhängenden Ausflusse die Spitze am Glase ab.

2. Durch Auslaufen an der Wand, d. h. man verfährt wie oben, nur hält man die Auslaufspitze dauernd an der Wand. Das letztere Verfahren ist das beste und genaueste und sollte deshalb in der Praxis stets angewandt werden.

Andere Arten die Pipetten zu entleeren, speziell ausblasen, sind nach W. Schlösser nicht zu empfehlen.

Jedenfalls mache man es sich zur Regel, die Pipette immer so zu entleeren, wie sie bei der Eichung entleert wurde.

Die kaiserl. Normaleichungskommission erlaubt bei

#### Vollpipetten

bei einem Gehalte von	100	50	25	20	10	2	1	ccm
einen Fehler von	0.06	0.04	0.025	0.025	0.015	0.008	0.008	ccm
d. h.	0.6	0.8	1.0	1.25	1.5	4	8	‰

Bei Vollpipetten läßt sich leicht eine größere Genauigkeit erreichen; so fand ich beim Entleeren der folgenden Pipetten bei Ablauf an der Wand mit Abstrich die Werte:

1. 50 ccm Nr. 1 = 49.9904, 49.9910, 49.9926, Mittel = 49.9913  
f<sup>1)</sup> = 0.02‰, F = 0.01‰.
2. 20 ccm Nr. 3 = 20.0059, 20.0068, 20.0055, Mittel = 20.0061  
f = 903‰, F = 0.02‰

<sup>1)</sup> Unter f versteht man den mittleren Fehler einer einzelnen Bestimmung.

Er wird nach der Formel:  $f = \pm \sqrt{\frac{\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)}{n - 1}}$  (vgl. K o h l - r a u s c h : Leitfaden der prakt. Physik, 4. Aufl., S. 2) berechnet, worin n die Anzahl der Bestimmungen, d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub> + ... die Abweichungen derselben von dem arithmetischen Mittel und  $\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)$  die Summe der Fehlerquadrate bedeutet.

$F = \pm \sqrt{\frac{\sum (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots)}{n (n - 1)}}$  ist dann gleich dem Fehler des Mittelwertes.

und in ähnlicher Weise wurde für eine

10 *ccm* Pipette:  $f = 0.08\text{‰}$ ,  $F = 0.04\text{‰}$  und für eine

5 *ccm* Pipette:  $f = 0.11\text{‰}$ ,  $F = 0.06\text{‰}$  gefunden.

### Kalibrierung der Büretten.

Bei Titrieranalysen gilt die Regel: Für jeden neuen Versuch ist die Bürette mit der betreffenden Lösung stets auf den Nullpunkt aufzufüllen. Deshalb ist es am richtigsten, wenn man bei der Prüfung einer Bürette in derselben Weise verfährt. Man füllt die Bürette bis zum Nullpunkte, läßt bei vollgeöffnetem Hahn ein bestimmtes Volum, z. B. 5 *ccm* in ein tariertes Glas, genau wie auf Seite 405 für Pipetten angegeben, fließen, wobei die Ablaufspitze die Wandung des Glases berühren und die Spitze abgestrichen werden muß. Hierauf füllt man die Bürette von neuem bis zum Nullpunkte und läßt 10 *ccm* in derselben Weise, dann 15 *ccm* etc. bis 50 *ccm* Wasser ausfließen und bestimmt jedesmal das Gewicht derselben. Da ferner die ausgeflossene Wassermenge von der Ausflußgeschwindigkeit abhängt, so empfiehlt es sich, Büretten mit engen Ausflußspitzen zu benützen, und zwar so eng, daß bei vollgeöffnetem Hahn eine gewöhnliche 50 *ccm* Bürette sich in ca. 80 Sekunden entleert. Unter diesen Bedingungen ist der Nachlauf der Flüssigkeit zwar nicht vollständig,<sup>1)</sup> aber nach Wagner<sup>2)</sup> für praktische Zwecke als vollendet zu betrachten.

Bei Büretten mit Schlauchverschluß treten nach und nach infolge der stattfindenden Linderung der Elastizität des Schlauches Änderungen der Angaben ein, weshalb man möglichst kurze starrwandige Schläuche benützen und dieselben, wenn schlaff geworden, sofort durch neue ersetzen muß.

Die bei der Auswägung einer Bürette erhaltenen Abweichungen tabuliert man am einfachsten wie folgt: Die Bürettengrade trägt man als Abszisse, die Abweichungen vom wahren Volum als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Verbindet man die so erhaltenen Punkte mit einander, so erhält man eine Kurve, der ohne weiteres die zu jeder Bürettenablesung zugehörige Korrektur entnommen werden kann.

### Das Ablesen an der Bürette.

Während bei Kolben und Pipetten die Marken stets um den ganzen Umfang des Rohres gezogen werden und auf diese Weise eine sichere Einstellung des tiefsten Punktes des Meniskus ermöglicht wird, pflegt man gerade bei dem wichtigsten maßanalytischen Geräte,

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Ch. Ztg. 1904, S. 4.

<sup>2)</sup> J. Wagner, Habilitationsschrift Leipzig 1898, S. 33.

der Bürette, die Striche nur auf einen relativ geringen Umfang des Rohres zu führen. Da hiedurch aber die Einstellung und Ablesung sehr unsicher werden, so hat man sich bemüht, die parallaktischen Fehler durch besondere Hilfsmittel zu vermeiden oder doch zu verringern. Namentlich sind Schwimmer<sup>1)</sup> und der von

Schellbach angegebene farbige Streifen beliebt.<sup>2)</sup> In bezug auf erstere ist aber von Kreiting<sup>3)</sup> nachgewiesen und in bezug auf letztere Vorrichtung ergibt sich aus theoretischen Erwägungen wie auch aus

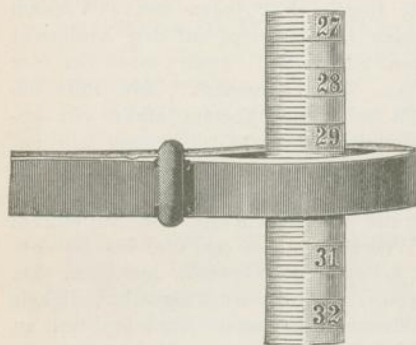


Fig. 74.



Fig. 75.

Versuchen, daß sie ihren Zweck nicht erfüllen. Mehr leistet schon die von Göckel<sup>4)</sup> verbesserte Bergmannsche Blende und am sichersten ist die von der kaiserl. Normaleichungskommission vorgeschriebene Art der Teilung, bei der die Striche auf mindestens die Hälfte des Rohrumfanges zu ziehen sind. Bringt man bei der Einstellung den auf der Rückwand des Rohres erscheinenden Teil der Marke mit dem auf der Vorderwand zu sehenden zur

<sup>1)</sup> Fig. 75 *a* stellt einen Beuttelschen, *b* einen Reyschen Schwimmer dar. Rings um die Kugel *a* ist ein Kreis eingätzt, der bei richtiger Stellung des beobachtenden Auges als Linie erscheint. Die Flüssigkeit ist auf Null eingestellt, wenn die Projektionslinse des Schwimmerkreises mit dem Nullstriche der Bürette genau zusammenfällt. Bei dunklen Flüssigkeiten ist es schwer, den Kreis am Schwimmer zu erkennen, daher hat Rey einen Doppelkugelschwimmer konstruiert, bei welchem die obere Kugel (in der Figur ist die obere Kugel zu klein gezeichnet) mit dem Kreise versehen ist. Diese Schwimmer sind so beschwert, daß die obere Kugel aus der Flüssigkeit ragt, wodurch die Ablesung noch leichter ist als bei dem Beuttelschen Schwimmer.

<sup>2)</sup> Schellbach sucht den Parallaxenfehler dadurch zu vermeiden, daß er die hintere Bürettenwand mit einem dunklen Streifen auf Milchglashintergrund versieht wie in Fig. 76 ersichtlich. Bei richtiger Augenstellung erscheint der dunkle Streifen wie in Fig. 76, *b* zu sehen ist. Steht das Auge zu tief, beziehungsweise zu hoch, so erscheint der Streifen wie in *a* beziehungsweise in *c* angegeben.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, S. 829, 990; ferner Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 4.

<sup>4)</sup> Ch. Ztg. 1901, S. 1084. Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 856.



Deckung (unter gleichzeitiger Anwendung der Blende), so ist die Parallaxe mit Sicherheit vermieden.

Die Bergmannsche Blende die man zweckmäßig bei Geräten jeder Art benützt, besteht aus einem matt geschwärzten hölzernen Reagenzglashalter, wie er in Fig. 74 abgebildet ist. Noch deutlicher wird die Ablesung, wenn hinter der Bürette eine matte Glascheibe oder ein Streifen geöltes Papier aufgestellt oder an der Blende selbst befestigt wird.

Seit längerer Zeit benütze auch ich die von der kaiserl. Normal-eichungskommission vorgeschriebenen Büretten mit bestem Erfolge und kann sie auf das wärmste empfehlen. Bei dunklen Flüssigkeiten wie Jod- und Permanganatlösungen, bei denen man den unteren Rand des Meniskus nicht deutlich sehen kann, liest man am oberen Rande ab.

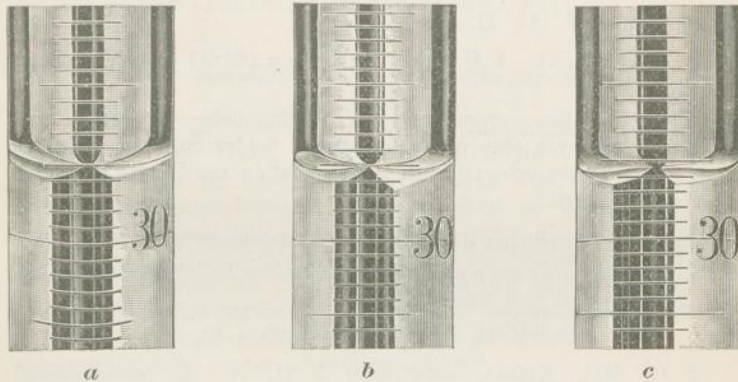


Fig. 76.

Die kaiserl. Normal-eichungskommission gibt als

	zulässige Fehler für Büretten					
vom Inhalt	100	75	50	30	10	2 <i>ccm</i>
Fehler	0·08	0·06	0·04	0·03	0·02	0·008 <i>ccm</i>

#### Normallösungen.

Unter Normallösung versteht man eine solche, die im Liter ein Grammäquivalent (bezogen auf  $H = 1·008$ ) der betreffenden Substanz gelöst enthält.

Da die Normallösungen für die meisten analytischen Arbeiten zu stark sind, so wendet man häufig  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{100}$  und, in einigen seltenen Fällen,  $\frac{1}{1000}$  normale Lösungen an. Eine  $\frac{1}{2}$  normale Lösung enthält im Liter  $\frac{1}{2}$  Grammäquivalent, eine  $\frac{1}{5}$

normale Lösung  $\frac{1}{5}$  Grammäquivalent gelöst etc.; so enthalten 1000 ccm der folgenden Normallösungen:

Chlorwasserstoff: 1 G. Mol. HCl = 36.458 g, entsprechend 1 G. At. H.

Salpetersäure: 1 G. Mol. HNO<sub>3</sub> = 63.018 g, entsprechend 1 G. At. H.

Schwefelsäure:  $\frac{1}{2}$  G. Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> =  $\frac{98.076}{2}$  = 49.038 g, entsprechend 1 G. At. H.

Kaliumhydroxyd: 1 G. Mol. KOH = 56.158 g, entsprechend 1 G. At. H.

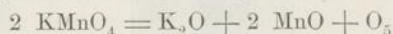
Natriumkarbonat:  $\frac{1}{2}$  G. Mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =  $\frac{106.1}{2}$  = 53.05 g, entsprechend 1 G. At. H.

Silbernitrat: 1 G. Mol. AgNO<sub>3</sub> = 169.94 g, entsprechend 1 G. At. H.

Wieviel Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat müßte man zum Liter lösen, um eine normale Lösung beider Salze zu erhalten, die zu Oxydationszwecken (z. B. zur Oxydation von Ferrosalzen) verwendet werden soll?

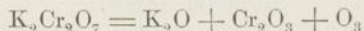
Stellen wir zunächst die Oxydationsgleichungen auf:

1. Kaliumpermanganat zerfällt bei der Reduktion in Kaliumoxyd, Manganoxyd und Sauerstoff:



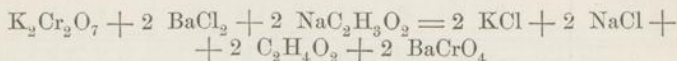
2 G. Mol. KMnO<sub>4</sub> entwickeln 5 G. At. O, entsprechend 10 G. At. H, und  $\frac{1}{5}$  G. Mol. KMnO<sub>4</sub> =  $\frac{158.15}{5}$  = 31.63 g entwickelt  $\frac{1}{2}$  G. At. O, entsprechend 1 G. At. H. Wir müssen daher  $\frac{1}{5}$  G. Mol. KMnO<sub>4</sub> zum Liter lösen, um eine normale Kaliumpermanganatlösung zu erhalten.

2. Kaliumdichromat zerfällt bei der Reduktion in Kaliumoxyd, Chromoxyd und Sauerstoff:



1 G. Mol. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entwickelt 3 G. At. O, entsprechend 6 G. At. H, und  $\frac{1}{6}$  G. Mol. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> =  $\frac{294.5}{6}$  = 49.08 g entwickelt  $\frac{1}{2}$  G. At. O, entsprechend 1 G. At. H. Wir müssen also  $\frac{1}{6}$  G. Mol. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 49.08 g zum Liter lösen, um eine normale Kaliumdichromatlösung zu erhalten.

Allein für Fällungsanalysen, z. B. für die Abscheidung des Baryums als Baryumchromat, müssen wir nicht 49·08 *g*, sondern 73·62 *g* Kaliumdichromat zum Liter lösen, denn aus der Fällungsgleichung



geht hervor, daß

1 G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2 G. At. Baryum fällen, entsprechend 4 G. At. H. und  $\frac{1}{4}$  G. Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{294\cdot5}{4} = 73\cdot62$  *g* fällt  $\frac{1}{2}$  G. At. Baryum, entsprechend 1 G. At. H.

Wir sehen aus diesen Beispielen, daß die zum Liter zu lösende Menge Substanz sich lediglich nach dem Zwecke richtet, dem sie dienen soll.

#### Herstellung von Normallösungen.

Man sollte die erforderliche Menge Substanz in 1 Liter Wasser von 15° C lösen. Da in den meisten Fällen das Wasser eine andere Temperatur als die normale (15° C) haben wird, so löst man die erforderliche Menge Substanz im Literkolben in Wasser von beliebiger Temperatur, füllt bis zur Marke auf, mischt und bestimmt mittels eines empfindlichen Thermometers die Temperatur der Lösung. Ist die Temperatur der Lösung höher als 15°, so würde das Volum derselben beim Abkühlen auf 15° kleiner als ein Liter, die Lösung somit zu stark, und im umgekehrten Fall zu schwach sein. Der so begangene Fehler berechnet sich wie folgt:

Die Lösung, als auch der Literkolben sollen die Temperatur  $t^0$  haben. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases sei  $= \alpha$ , der der Lösung  $= \beta$ . Das Volum des Kolbens und daher auch der Lösung ist  $= 1000 \cdot [1 + \alpha(t - 15)]$  *ccm*, aber  $1000 \cdot [1 + \alpha(t - 15)]$  *ccm* Lösung von  $t^0$  würden bei 15° ein Volum einnehmen von:

$$1000 \cdot \frac{1 + \alpha(t - 15)}{1 + \beta(t - 15)} \text{ ccm}$$

Die Beträge, um wie viel das abgemessene Volum kleiner oder größer als 1000 *ccm* ist, sind von W. Schlösser<sup>1)</sup> für verschiedene Temperaturen berechnet und in der auf Seite 414 folgenden Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Über maßen. Meßger., Ch. Ztg. 1904, S. 4. — Vgl. auch: W. Schlösser, Reduktion des bei der Temp. *t* beobachteten Volumens von Titrierflüssigkeiten auf dasjenige bei Normaltemp. Ch. Ztg. 1905, S. 510.

Tabelle zur Reduktion des Volums einer  $\frac{1}{10}$ -nor  
(Korrektion =  $\frac{1}{100}$ )

Büretten- grade	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°
1 <i>ccm</i>	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	-0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	-0
11	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
13	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
14	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
15	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
16	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
17	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
18	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
19	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
20	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+0	+0	+0	-0
21	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
22	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
23	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
24	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
25	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
26	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
27	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
28	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0	0	0
29	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
30	+2	+2	+2	+2	+1	+1	+1	+1	+1	+0	+0	-0
31	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
32	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
33	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0
34	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
35	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
36	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
37	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
38	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
39	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
40	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+1	+0	+0	-0
41	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0	0	0
42	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0	0	0
43	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0	0	0
44	3	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0	0
45	3	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0	1
46	3	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0	1
47	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0	1
48	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0	1
49	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0	1
50	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+2	+2	+1	+0	+0	-1

malen Lösung auf die Normaltemperatur von 15° C.  
Kubikzentimeter.)<sup>1)</sup>

17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1
0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2
0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3
-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-3	-3
0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
0	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4
0	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4
0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	4
0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4
0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	5
0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	5	5
0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5
0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	6
-0	-1	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-4	-5	-5	-6
0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6
1	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	6	7
1	1	1	2	2	3	3	4	4	4	5	6	6	7
1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	7	7
1	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8
1	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8
1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	6	6	7	8
1	1	2	2	3	3	4	4	5	6	6	7	8	8
1	1	2	2	3	3	4	4	5	6	7	7	8	9
-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-7	-8	-9
1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	7	8	9	9
1	1	2	2	3	4	4	5	6	6	7	8	9	10
1	1	2	2	3	4	4	5	6	7	7	8	9	10
1	1	2	2	3	4	4	5	6	7	8	8	9	10
1	1	2	3	3	4	5	5	6	7	8	9	10	11
1	1	2	3	3	4	5	6	6	7	8	9	10	11
1	1	2	3	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11
1	2	2	3	4	4	5	6	7	8	9	9	10	12
1	2	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12
-1	-2	-2	-3	-4	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
1	2	2	3	4	5	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2	2	3	4	5	6	6	7	8	9	11	12	13
1	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14
1	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14
1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14
1	2	3	4	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14
1	2	3	4	5	6	6	8	9	10	11	12	14	15
-1	-2	-3	-4	-5	-6	-6	-8	-9	-10	-11	-12	-14	-15

<sup>1)</sup> Berechnet nach der Tabelle Seite 414.

Tabelle zur Reduktion des Volums von Wasser- und Normallösungen auf die Normaltemperatur von 15° C nach W. Schlösser.<sup>1)</sup>

Temperatur	Wasser n. 10 n. Lösungen	1/1 n. HCl.	1/1 n. Oxals.	1/1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/1 n. HNO <sub>3</sub>	1/1 n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/1 n. NaOH
5 <sup>0</sup>	+0.60	+1.26	+1.33	+1.94	+2.00	+2.03	+2.18
6	0.60	1.18	1.25	1.79	1.84	1.87	1.99
7	0.59	1.10	1.16	1.63	1.68	1.69	1.80
8	0.56	1.00	1.05	1.46	1.50	1.50	1.60
9	0.52	0.88	0.94	1.28	1.31	1.31	1.39
10	0.46	0.76	0.81	1.09	1.11	1.11	1.18
11	0.40	0.63	0.67	0.89	0.91	0.90	0.96
12	0.33	0.48	0.52	0.68	0.69	0.69	0.73
13	0.22	0.33	0.35	0.46	0.46	0.47	0.50
14	+0.12	+0.17	+0.18	+0.23	+0.23	+0.24	+0.25
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16	-0.13	-0.18	-0.20	-0.24	-0.25	-0.24	-0.25
17	0.27	0.36	0.40	0.49	0.50	0.49	0.51
18	0.42	0.56	0.61	0.75	0.76	0.75	0.78
19	0.59	0.76	0.82	1.02	1.03	1.02	1.05
20	-0.76	-0.97	-1.05	-1.30	-1.30	-1.29	-1.33
21	0.95	1.19	1.29	1.58	1.58	1.57	1.62
22	1.94	1.41	1.54	1.86	1.87	1.85	1.92
23	1.35	1.64	1.80	2.15	2.17	2.14	2.23
24	1.56	1.88	2.07	2.45	2.47	2.44	2.54
25	1.79	2.14	2.34	2.76	2.78	2.75	2.85
26	2.02	2.40	2.62	3.08	3.10	3.06	3.17
27	2.27	2.67	2.90	3.41	3.43	3.38	3.50
28	2.52	2.95	3.19	3.75	3.76	3.70	3.83
29	2.75	3.23	3.49	4.09	4.10	4.04	4.17
30	-3.06	-3.52	-3.82	-4.43	-4.44	-4.38	-4.52

Der Gebrauch der Tabelle ergibt sich aus folgenden Beispielen:

1. Man habe in einem auf 15° justierten Literkolben bei 25° eine 1/1 n. Natronlauge angesetzt, dann würde die Lösung bei 15° einen um 2.85 *ccm* kleineren Raum einnehmen; man müßte also, um normale Konzentration herzustellen, noch 2.85 *ccm* Wasser zusetzen.

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Ch. Ztg. 1905, S. 510.

2. Man habe bei einer Titration 47·35 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge bei 19° verbraucht; diese würden bei der Normaltemperatur einen Raum von  $47·35 - \frac{47·35 \cdot 0·76}{1000} = \text{ccm } 47·35 - 0·04 = 47·31 \text{ ccm}$  einnehmen.

3. Hätten wir z. B. bei 25° 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Kochsalzlösung dargestellt, so würde diese Lösung bei 15° nach Seite 414 ein Volum von  $1000 - 1·79 = 998·21 \text{ ccm}$  einnehmen. Sie ist zu stark, denn sie enthält ebensoviel Chlornatrium als in 1000 *ccm* enthalten sein sollten; 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 1·0018 *ccm* einer richtigen, bei 15° hergestellten Lösung.

Man nennt diese Zahl den Faktor der Lösung, denn mit ihr multipliziert, ergeben die verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter die entsprechende Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung.

Ebenso ist bei der späteren Verwendung der Normallösungen das verbrauchte Volum bei allen feineren Analysen auf die Normaltemperatur zu reduzieren. Diese Reduktion erfolgt für  $\frac{1}{10}$  n-Lösungen, mit Hilfe der Tafel auf S. 412, 413, für stärkere Lösungen wie angegeben nach Tafel S. 414.

Hat man bei 25° C beispielsweise 20 *ccm*  $\frac{1}{10}$  Normallösung zu einer Analyse verwendet, so entsprechen diese bei der Normaltemperatur von 15°:  $20 - 0·04 \text{ ccm} = 19·96 \text{ ccm}$ . (vergl. S. 413).

Nun dienen Meßgeräte aber nicht nur zum Abmessen von Wasser, sondern auch von anderen, verdünnten und konzentrierten Flüssigkeiten. Es fragt sich deshalb, ob die durch Auswägung mit Wasser ermittelten Raumgehalte auch noch für Flüssigkeiten gelten, die in ihrer Zähigkeit, Adhäsion und Kapillarität merklich vom Wasser abweichen. Bei Geräten auf Einguß entsteht eine Abweichung im Raumgehalt nur durch eine andere Ausbildung des Meniskus; sie ist aber auch im ungünstigen Fall so klein, daß sie für die zu erreichende Genauigkeit nicht von Bedeutung ist. Für Geräte auf Ausguß ist diese sonst nur gelegentlich erörterte Frage von W. Schlösser und C. Grimm<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach dieser bedarf es bei  $\frac{1}{10}$  n. Lösungen (mit Ausnahme von Jodlösung) keiner Korrektur. Bei Normallösungen höchstens bei Oxalsäure und Salzsäure; ferner bei laugenhaften Flüssigkeiten und bei Eisenchlorid (1 *ccm* = 0·012 Fe). Von konzentrierten Flüssigkeiten sind es namentlich spiritushaltige, bei denen die Abweichungen gegen den Wasserwert sehr erheblich werden. So flossen bei alkoholischer Seifenlösung nach Boutron und Boudet aus einer Pipette zu 100 *ccm* 255 *cmm*, aus einer zu 25 *ccm* 103 *cmm* weniger ab als von Wasser.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1906, S. 1071.

Ferner traten größere Abweichungen auf bei konzentrierten laugenhaften Flüssigkeiten und bei Säuren (von 95% Schwefelsäure flossen aus einer Pipette zu 100 *ccm* sogar 442 *cmm* und selbst aus einer zu 10 *ccm* noch 85 *cmm* weniger aus als von Wasser). Die Abweichungen hängen sowohl ihrer Größe als auch ihrem Sinne nach von der Auslaufzeit ab, derart, daß man durch deren Verlängerung negative Abweichungen kleiner machen und sogar in positive verwandeln kann. Man wird deshalb gut tun, gegebenenfalls die Auslaufzeit der Geräte für Wasser und die betreffende andere Flüssigkeit zu bestimmen und wenn die Differenz der Ablaufzeiten zwei Sekunden überschreitet, den Rauminhalt auch für die andere Flüssigkeit zu ermitteln. Will man diese Ermittlung umgehen, so kann dies dadurch geschehen, daß man sich Pipetten bedient, die sowohl eine Marke auf Ausguß wie eine solche auf Einguß haben. Man saugt dann die konzentrierte Flüssigkeit bis zur Marke auf Einguß an und spült, nachdem man hat ausfließen lassen, die Pipette sorgfältig aus.

### Einteilung der Maßanalyse.

Die Maßanalyse zerfällt in:

- A. Die Alkalimetrie und Azidimetrie.
- B. Die Oxydations- und Reduktionsanalysen.
- C. Die Fällungsanalysen.

#### A. Die Alkalimetrie und Acidimetrie

ist die Lehre von der Messung der Basen und Säuren. Zur Messung einer Base (eines Hydroxyds) bedarf man einer Normalsäure und umgekehrt erfordert die Messung einer Säure eine Normalalkalilösung. In beiden Fällen wird der Endpunkt der Reaktion mit Hilfe eines passenden Indikators angezeigt. Von der richtigen Wahl und Verwendung des Indikators hängt die Genauigkeit des Versuches ab; deshalb wollen wir gleich an dieser Stelle einiges über die am häufigsten verwendeten Indikatoren vorausschicken.

#### Indikatoren.<sup>1)</sup>

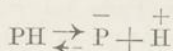
Die in der Alkalimetrie und Azidimetrie verwendeten Indikatoren sind meistens Farbstoffe, welche zu den sehr schwachen

<sup>1)</sup> Vgl. auch Jul. Stieglitz: Theorie der Indikatoren, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 210.

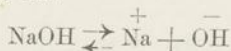


oder mittelstarken Säuren gehören; einige wenige Indikatoren sind schwache Basen. Damit ein Elektrolyt die Rolle eines Indikators übernehmen kann, muß er nach Ostwald<sup>1)</sup> im nicht dissoziierten, elektrisch neutralen Zustand eine andere Farbe besitzen als seine Ionen und ein Indikator wird um so empfindlicher sein, je ausgesprochener dieser Farbenunterschied und je weniger der Indikator elektrolytisch dissoziiert ist.

Das Phenolphthalein (PH) ist eine sehr schwache Säure, die infolgedessen beim Lösen in wässrigem Alkohol in äußerst geringem Maße, gemäß dem Schema:



zerfällt. Das elektrisch neutrale Molekel (PH) ist farblos, das Anion P intensiv rot gefärbt. Die wässrige Lösung des Phenolphthaleins aber ist farblos, weil nicht genügend P-Ionen vorhanden sind. Fügen wir der Lösung eine Spur einer starken Base (NaOH) hinzu, von der wir wissen, daß sie fast vollständig in Metall- und Hydroxylionen dissoziiert ist:



so werden die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen Wasser bilden, das gestörte Gleichgewicht wird wieder hergestellt, indem mehr PH in die P- und H-Ionen zerfällt, bis schließlich so viel P-Ionen in der Lösung vorhanden sind, daß die rote Farbe zum Vorschein kommt. Fügt man eine Spur einer Säure zu der eben rot gewordenen Lösung, so spielt sich der umgekehrte Vorgang ab: durch die Vergrößerung der Konzentration der Wasserstoffionen wird die Dissoziation des Phenolphthaleins zurückgedrängt und die Lösung wird farblos. Es ist nun klar, je geringer der Dissoziationsgrad des Indikators, desto weniger Säure und Base ist erforderlich, um den gewünschten Umschlag hervorzubringen, desto empfindlicher ist der Indikator.

Die für die Alkalimetrie und Azidimetrie vorgeschlagene Zahl der Indikatoren ist eine sehr große. Ich werde aber hier nur die gebräuchlichsten besprechen, und zwar Methylorange, Lackmoid, dann Lackmus und Phenolphthalein.

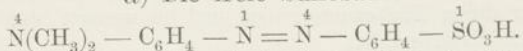
Die zwei ersten haben ausgesprochenen Säurecharakter, Lackmus ist eine schwache Säure und Phenolphthalein ist eine sehr schwache Säure.

<sup>1)</sup> Lehrbuch der allgem. Ch.

### 1. Methylorange.<sup>1)</sup>

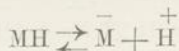
Unter „Methylorange“ versteht G. Lunge, der diesen Indikator zuerst empfahl,<sup>2)</sup> entweder die freie Sulfosäure des Benzazodimethylanilins oder deren Natrium- oder Ammoniumsalz.

#### a) Die freie Sulfosäure.



Die freie Sulfosäure<sup>3)</sup> stellt im festen Zustande rotviolette Kristallschuppen dar, welche in viel Wasser löslich sind. Löst man es in möglichst wenig Wasser, so erhält man eine deutlich rotorange gefärbte Lösung, deren Farbe bei weiterem Wasserzusatz allmählich von Rot durch Orange in Gelb übergeht. Versetzt man nun die gelb gewordene Lösung mit einer Spur einer starken Säure, so wird die Lösung wieder rot und beim weiteren starken Verdünnen mit Wasser oder durch Kochen wieder orange und schließlich gelb. Der Grund hievon ist folgender:

Beim Lösen der freien Sulfosäure, der ich der Einfachheit halber die Formel MH gebe, wird sie gemäß dem Massenwirkungsgesetze nach dem Schema:



in negative, intensiv gelb gefärbte M-Ionen und in farblose H-Ionen elektrolytisch dissoziiert. In der konzentrierten Lösung sind aber so wenig der gelben M-Ionen vorhanden, daß sie fast ohne Einfluß auf die Farbe der roten, elektrisch neutralen MH-Molekel sind. Bei zunehmender Verdünnung aber nimmt die Dissoziation zu, so daß bald genügend M-Ionen vorhanden sind, um mit den roten MH-Molekeln die orange Mischfarbe zu geben und bei noch weiterer Verdünnung vermehren sie sich so, daß ihre gelbe Farbe vorwiegt. Fügt man zu der gelben Lösung eine Spur einer starken Säure, so nimmt die Konzentration der Wasserstoffionen zu, wobei die Dissoziation zurückgedrängt und die rote Farbe wieder hergestellt wird. Durch erneutes Verdünnen mit Wasser oder durch Kochen wiederholt sich der Vorgang und die Lösung wird wieder gelb.

Will man eine Natriumhydroxydlösung mit einer  $\frac{1}{10}$  n. Säure titrieren, so setzt man der Alkalilösung ein wenig Methylorange hinzu und läßt die Säure zufließen, bis die Lösung deutlich rot erscheint.

<sup>1)</sup> Im Handel kommt dieser Farbstoff unter verschiedenen Namen vor, wie Helianthin, Organe III, Tropäolin D, Porisiers Orange III, Dimethylanilinorange, Mandarinorange und Goldorange.

<sup>2)</sup> B. B. II (1878), S. 1944. — Zeitschr. f. ch. Industrie 1881, S. 348, Handbuch für Sodaindustrie, I. Aufl. (1879), S. 52. Handbuch für Sodaindustrie, II. Aufl. (1893), S. 151.

<sup>3)</sup> Vgl. Jul. Stieglitz, Chem. Zentralbl. 1904, S. 210.

Die Rosafärbung wird aber erst dann auftreten, wenn alles Alkali von der Säure neutralisiert und ein Überschuß der letzteren zugesetzt worden ist. Dieser Überschuß an Säure bedingt einen Fehler in der Analyse, der um so größer ist, je mehr man von dem Indikator verwendet und je verdünnter die Lösung ist.

Wir sehen daraus, daß je schwächer der saure Charakter des Indikators, desto empfindlicher ist er. Dasselbe gilt natürlich von Indikatoren von basischem Charakter.

Aus dem Gesagten ergibt sich die wichtige Regel:

Man verwende bei der Titration stets die geringst mögliche Menge des Indikators, und da der Umschlag der Farbe von der Konzentration, nicht von der absoluten Menge der Säure abhängig ist, so trachte man danach, der zu titrierenden Lösung dieselbe Konzentration zu geben, welche bei der Titerstellung der Normallösung vorhanden war.

Sehr scharf ist der Umschlag bei Anwendung von 100 *ccm* Lösung und Titration mit  $\frac{1}{1}$  normaler Säure. Auch noch bei  $\frac{1}{5}$  normaler Säure ist der Umschlag sehr deutlich, weniger bei  $\frac{1}{10}$  normalen Säuren, doch ist der Indikator auch hier sehr gut zu verwenden, wenn man bei der Titerstellung dieselbe Verdünnung benützt wie bei der Analyse.

Wie steht es mit dem Endpunkte beim Titrieren einer Säure mit Alkalihydroxydlösung und Methylorange als Indikator?

Fügen wir einige Tropfen Methylorangelösung zu 100 *ccm* Wasser, so werden diese deutlich gelb gefärbt. Denken wir uns nun, es sei in diesen 100 *ccm* Wasser so viel gasförmiger Chlorwasserstoff enthalten, wie in 10 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$  normalen Salzsäure, so wird die Lösung stark rot. Um aber die ursprüngliche Gelbfärbung wieder zu erhalten, müßte man genau 10 *ccm*  $\frac{n}{10}$  Alkalihydroxydlösung hinzufügen, aber keinen Überschuß an Alkali, weil das Wasser an und für sich genügt, um die freie Sulfosäure so weit zu zerlegen, daß Gelbfärbung auftritt.

Hieraus ist ersichtlich, daß es nicht einerlei ist, ob man, bei Anwendung von Methylorange, die Titration mit der Säure oder mit der Lauge beendet. Im ersten Falle wird man für T *ccm*  $\frac{n}{10}$  Alkalilösung T + t *ccm* und

im letzten Falle genau T *ccm*  $\frac{n}{10}$  Säure nötig haben.

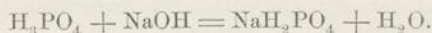
Methylorange ist also gegen Alkalien empfindlicher als gegen Säuren und doch pflegen viele die Titrationsen mittels dieses Indi-

kators mit einer Säure zu beendigen, weil für die meisten Augen der Übergang von gelb in rot leichter wahrgenommen werden kann als umgekehrt. Prinzipiell richtiger wäre es, wie F. Glaser empfiehlt, umgekehrt zu verfahren.

#### Darstellung des Methylorangeindikators.

Man löst 0.02 g des festen Methylorange<sup>1)</sup> in 100 ccm heißem destillierten Wasser, läßt erkalten und filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab.

Anwendung: Methylorange eignet sich zur Titration von starken Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ferner von Phosphorsäure und schwefliger Säure. Von den starken Säuren lassen sich die Salz- und Salpetersäure am schärfsten, die Schwefelsäure etwas weniger scharf titrieren. Titriert man freie Phosphorsäure auf Zusatz von Methylorange mit Natronlauge, so tritt der Umschlag von rot in gelb ein, wenn  $\frac{1}{3}$  der Phosphorsäure neutralisiert ist.



Die primären Alkaliphosphate verhalten sich Methylorange gegenüber neutral, die tertiären und sekundären dagegen basisch. Mit  $\frac{1}{2}$  normalen Lösungen ist der Endpunkt der Reaktion ziemlich scharf, bei  $\frac{1}{10}$  normalen ist dies weniger der Fall, es tritt eine Übergangsfärbung ein, die dann auf Zusatz von ca. 0.3 ccm der  $\frac{1}{10}$  Nomallauge in reingelb umschlägt.

Schweflige Säure. Bei der Titration von schwefliger Säure mit Natronlauge tritt Gelbfärbung ein, wenn die Hälfte der Säure neutralisiert ist:



NaHSO<sub>3</sub> ist somit gegen Methylorange neutral.

Die schwachen Säuren, wie HCN, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, reagieren, wenn in mäßiger Menge vorhanden, gar nicht auf Methylorange. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S erzeugen orange-rötliche Färbung nur, wenn sie in sehr großer Menge vorhanden sind, deshalb lassen sich die Alkalisalze dieser Säuren mit Methylorange recht exakt titrieren.

Organische Säuren können nicht mit Methylorange titriert werden.

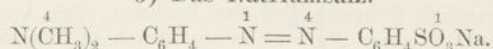
Die starken und schwachen Basen (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>) lassen sich außerordentlich exakt mit Methylorange titrieren, ebenso die Aminbasen

<sup>1)</sup> In Ermangelung der festen Sulfosäure löst man 0.022 g des Natriumsalzes in 100 ccm Wasser, versetzt mit 0.67 ccm  $\frac{1}{10}$  n. HCl, läßt einige Zeit stehen und filtriert von etwa ausgeschiedenen Kriställchen ab.

(Methyl- und Äthylamin etc.); die ganz schwachen Basen, wie Pyridin, Anilin und Toluidin, dagegen nicht.

Salpetrige Säure kann nicht ohne weiteres mit Methylorange titriert werden, weil der Farbstoff durch diese Säure zerstört wird. Versetzt man die freie salpetrige Säure enthaltende Lösung mit einem Überschusse von Lauge, fügt dann Methylorange hinzu und titriert den Überschuß des Alkalis mit Säure zurück, so gelingt die Titration recht scharf.

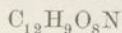
#### b) Das Natriumsalz.



Für die Anwendung des Natriumsalzes als Indikator gilt dasselbe wie für die freie Sulfosäure, nur ist zu erwähnen, daß das käufliche Salz oft mit geringen Mengen Natriumkarbonat verunreinigt ist, wodurch es um ein geringes [weniger empfindlich wird, als die freie Sulfosäure. Ist es rein, so ist es ebenso empfindlich wie diese.

Der Umschlag der gelben Farbe des Natriumsalzes in rot erfolgt erst, wenn aus dem Natriumsalz die freie Sulfosäure durch eine äquivalente Menge der starken Säure in Freiheit gesetzt worden ist und die Dissoziation der Sulfosäure durch noch mehr Säure zurückgedrängt ist. Freilich ist die zur Freisetzung der Sulfosäure nötige Säuremenge nicht meßbar.

## 2. Lackmoid oder Resorzinblau.



Lackmoid wird erhalten durch Erhitzen von Resorzin mit Natriumnitrit bei nicht zu hoher Temperatur. Die Konstitution dieses Farbstoffes ist nicht völlig aufgeklärt. Reines Lackmoid ist in Wasser löslich (unreines sehr schwer), leichter in Alkohol, Eisessig, Azeton und Phenol, weniger leicht in Äther. Ob ein käufliches Lackmoid sich zur Herstellung des Indikators eignet, ermittelt man durch Kochen mit Wasser. Wird das Wasser intensiv und schön blau gefärbt, so ist das Produkt brauchbar. In diesem Falle zeigt auch die alkoholische Lösung eine rein blaue und nicht wie bei unreinen Präparaten eine mehr ins Violett spielende Farbe.

Darstellung von reinem Lackmoid.

Man löst das gute Handelsprodukt in 96%igem Alkohol in der Wärme, filtriert und läßt die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Darstellung des Indikators. Man löst 0.2 g des gereinigten Produktes in 100 *ccm* Alkohol.

Verhalten des Lackmoids zu Säuren und Basen.

Versetzt man eine durch Säuren zwiebelrot gefärbte Lackmoidlösung mit Alkalihydroxydlösung, so nimmt die rote Farbe allmählich

ab, wird violettrot und schlägt, auf weiteren Alkalizusatz, scharf in rein blau um. Verdünnt man die violett gewordene Lösung mit viel Wasser, so wird sie blau.

Anwendungen. Lackmoid eignet sich zur Titration von starken Säuren und Basen, auch von Ammoniak, nicht aber zur Titration von salpetriger Säure und schwachen Säuren.

### 3. Lackmus.

Der eigentlich färbende Teil des Lackmus, das Azolithmin, bildet ein dunkelbraunes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Mit Alkalien bildet es leichtlösliche blaue Salze. Neben dem Azolithmin enthält Lackmus andere Farbstoffe, welche in Alkohol mit roter Farbe löslich sind.

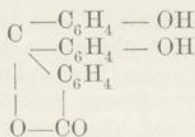
Der Lackmus kommt in kleinen Würfeln gemengt mit viel Kalziumkarbonat in den Handel; die Farbstoffe sind darin in Form von wasserlöslichen Kalisalzen vorhanden. Extrahiert man das käufliche Material mit Wasser, so erhält man eine Lösung von blauen und rotvioletten Farbstoffen, welche beim Ansäuern ziegelrot werden, beim Alkalischemachen aber keine rein blaue, sondern eine rotviolette Farbe geben, die nur durch sehr viel Alkali blau wird. Eine derartige Lösung bildet einen sehr wenig empfindlichen Indikator und ist für feinere Bestimmungen ganz unbrauchbar. Es sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um einen empfindlichen Indikator zu erhalten, wovon ich die von Fr. Mohr hier schildern will.

Reinigung des Lackmus nach Mohr. Man bringt die nicht zerkleinerten Lackmuswürfel in eine Porzellanschale, übergießt sie mit 85%igem Alkohol, digeriert einige Zeit unter Umrühren im Wasserbade, gießt die Lösung ab und wiederholt diese Operation dreimal. Durch diese Extraktion mit Alkohol hat man die unempfindlichen Farbstoffe entfernt. Nun werden die zurückgebliebenen Würfel mit heißem Wasser ausgezogen, und weil der Rückstand fast nicht zu filtrieren ist, gießt man die Lösung samt Rückstand in einen hohen Glaszylinder, läßt einige Tage stehen und hebert dann die überstehende klare Lösung ab, engt sie auf ca.  $\frac{1}{3}$  ein und übersättigt mit Essigsäure, um vorhandene Pottasche zu zerstören. Hierauf verdampft man bis zur Sirupkonsistenz und übergießt die Masse mit einer größeren Menge 90%igen Alkohols. Dadurch wird der blaue Farbstoff gefällt, während der noch bleibende violette Farbstoff sowie das Kaliumazetat in Lösung bleiben. Man filtriert, wäscht mit Alkohol und löst den Rückstand in so viel warmem Wasser, daß drei Tropfen der Lösung genügen, um 50 *ccm* Wasser deutlich zu färben.

Anwendung. Der Lackmus eignet sich zur Titration von organischen und starken anorganischen Säuren, von Alkali-, Erdalkalihydroxyden und Ammoniak und zur Titration von Karbonaten in der Hitze, nicht aber in der Kälte.

Lackmuslösung ist in Flaschen mit Baumwollpfropfen aufzubewahren. In verschlossenen Flaschen tritt bald Schimmelbildung ein und der Indikator wird unbrauchbar.

#### 4. Phenolphthalein.

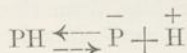


Vermöge der Hydroxylgruppen ist das Phenolphthalein eine ganz schwache Säure. Es ist nicht löslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist.

**Darstellung des Indikators.** 1 g reines Phenolphthalein des Handels wird in 100 *cem* 96%igem Alkohol gelöst.

**Eigenschaften.** Das Phenolphthalein, welches ich mit (PH) bezeichnen will, ist in elektrisch neutralem Zustand farblos, dagegen ist das P-Ion intensiv rot gefärbt. Fügt man aber einen Tropfen des Indikators zu reinem destillierten Wasser, so bleibt die Lösung farblos.

Die sehr schwache Säure ist in ganz geringer Menge nach der Gleichung:



elektrolytisch dissoziiert worden, es sind aber nicht genügend P-Ionen vorhanden, um die Lösung rot zu färben.

Fügt man eine Spur Alkalihydroxyd hinzu, so treten die daraus abgespaltenen Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen sofort zu neutralen Wassermolekeln zusammen, wodurch die Dissoziation des PH im Sinne von links nach rechts fortschreitet etc., bis schließlich die Konzentration der P-Ionen so zunimmt, daß ihre rote Farbe sichtbar wird. Durch Zusatz einer Spur von Säure, auch der allerschwächsten (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etc.) wird die Dissoziation sofort zurückgedrängt, die Lösung wird farblos.

**Anwendungen.** Phenolphthalein eignet sich ganz vorzüglich zur Titration organischer und anorganischer Säuren und starker Basen, nicht aber für Ammoniak.

Versetzt man eine durch Phenolphthalein und wenig Alkali rotgefärbte Lösung mit einer konzentrierten Alkalihydroxydlösung, so verschwindet die rote Farbe und kehrt bei der Verdünnung der

Lösung mit Wasser nicht wieder. Es muß jedenfalls das Phenolphthalein zerstört worden sein. Man kann also konzentrierte Alkalihydroxyde, wenn Phenolphthalein als Indikator dient, nicht ohne vorhergehende Verdünnung mit Wasser titrieren.

Phenolphthalein ist das empfindlichste Reagenz auf Säuren, das wir besitzen, noch viel empfindlicher als Methylorange, denn wir können damit geringe Spuren der schwächsten Säure mit Sicherheit nicht nur nachweisen, sondern auch bestimmen.

Das gewöhnliche destillierte Wasser ist fast immer kohlenensäurehaltig, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man 100 *ccm* des Wassers mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und tropfenweise  $\frac{1}{10}$  n. Baryumhydroxydlösung zufließen läßt. Es tritt an der Einfallsstelle eine Rötung auf, die aber beim Umrühren sofort verschwindet, und man wird so oft 0.5—1.8 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Barytlösung zufügen können, bis eine bleibende Rötung auftritt. Durch das Verschwinden der roten Farbe ist die Anwesenheit von Säure (in diesem Falle Kohlensäure) nachgewiesen und ihre Menge läßt sich aus dem Verbrauch der Barytlösung berechnen.

Phosphorsäure. Versetzt man Phosphorsäure mit Phenolphthalein und titriert mit Normallauge, so tritt bleibende Rötung ein, wenn  $\frac{2}{3}$  der Phosphorsäure neutralisiert ist:



Danach wäre das  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gegenüber Phenolphthalein neutral. Dies ist aber nicht ganz richtig, denn eine reine Dinatriumphosphatlösung färbt Phenolphthalein ganz schwach rosa, und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser nimmt die Färbung infolge der fortschreitenden Hydrolyse zu:



Man beobachtet bei der Titrierung zunächst etwas zu früh eine ganz schwache Rosafarbe, welche allmählich bis zu einem gewissen Maximum an Intensität zunimmt. Dieses Maximum nimmt man als den Endpunkt an. Vielleicht ließe sich diese Hydrolyse durch Zusatz eines großen Überschusses an Chlornatrium und Abkühlung auf null Grad vermeiden.

Kohlensäure. Versetzt man die Lösung eines neutralen Alkalikarbonats mit Phenolphthalein, so tritt Rotfärbung auf, was auf die Anwesenheit von Hydroxylionen, die durch Hydrolyse entstanden sind, hinweist:





Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so tritt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt und auf null Grad abgekühlt ist, Entfärbung ein, wenn die Hälfte der Soda neutralisiert ist. Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man keine scharfe Entfärbung der Lösung, sondern nur ein allmähliches Ablassen derselben. Reinstes Natriumbikarbonat, in eiskaltem Wasser gelöst, färbt Phenolphthalein nicht; bringt man es auf Zimmertemperatur, so tritt Rotfärbung ein, die beim Abkühlen auf null Grad wieder verschwindet (Küster).

Kieselsäure scheint ohne Einfluß auf Phenolphthalein zu sein, da Alkalisilikate (Wasserglas) sich mit Phenolphthalein glatt titrieren lassen.

Chromsäure und saure Chromate gehen durch Alkalien glatt über in neutrale Chromate, welche auf Phenolphthalein nicht einwirken.

Alkalialuminate lassen sich leicht und genau mit Phenolphthalein titrieren, da Aluminiumhydroxyd ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Fast alle Aufgaben in der Alkalimetrie und Azidimetrie können mit zwei Indikatoren, nämlich Methylorange und Phenolphthalein gelöst werden. Für Näheres über zahllose andere Indikatoren verweise ich auf Dr. Fr. Glasers „Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie“, Wiesbaden 1901.<sup>1)</sup>

### Normallösungen.

Man hat viele Substanzen als Grundlage der Alkalimetrie und Azidimetrie vorgeschlagen, die alle mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen. Gay-Lussac war es, der zuerst empfahl, die Säuren auf chemisch reines kalziniertes Natriumkarbonat zu stellen, und die Einfachheit und Genauigkeit dieser Methode wird von keiner anderen übertroffen<sup>2)</sup>; ich will mich daher begnügen, nur diese hier zu schildern.

Das chemisch reine Natriumkarbonat muß sich klar in Wasser lösen und darf weder Schwefelsäure noch Chlorwasserstoffsäure enthalten. Manche Fabriken liefern ganz reine Soda, meistens aber wird man die Handelsware reinigen müssen. Zu diesem Zwecke löst man ca. 300 g kristallisierte Soda in 250 ccm Wasser von 25—30° C, filtiert rasch in einen ca. 2 l fassenden Erlenmeyerkolben von jenenser Glas, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd<sup>3)</sup> und verschließt hierauf mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen, durch welchen

<sup>1)</sup> Vgl. auch J. Wagner, Zeitschr. für anorg. Ch. XXVII (1901), S. 138.

<sup>2)</sup> Ebenso genau lassen sich die Säuren mittels Natriumoxalat nach Sörensen einstellen. Vergl. Seite 464.

<sup>3)</sup> Vor dem Eintreten in den Erlenmeyer-Kolben, passiert das Kohlendioxyd eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche.

ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht und verbindet letzteres mittels eines langen Kautschukschlauches mit einem Kippischen Kohlendioxydapparat und schüttelt so lange kräftig, bis kein Kohlendioxyd mehr absorbiert wird, was ca.  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde in Anspruch nimmt. In dem Maße, wie das Kohlendioxyd aufgenommen wird, scheidet sich Natriumbikarbonat aus. Man kühlt nun die Lösung unter beständigem Einleiten von Kohlendioxyd auf 0 Grad ab, bringt den dicken Kristallbrei auf eine mit einem Filter von gehärtetem Papier versehene Nutsche und saugt die Mutterlauge vollständig ab. Hierauf spült man das oft noch stark mit Chlor und Schwefelsäure verunreinigte Natriumbikarbonat mit 50 *ccm* auf 0 Grad abgekühltem und mit Kohlendioxyd gesättigtem, destilliertem Wasser zurück in den Erlenneyer-Kolben, schüttelt kräftig durch und nutschet wieder ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis 3 *g* des feuchten Salzes keine Reaktion auf Schwefelsäure und Chlor mehr geben.

Das erhaltene reine Salz wird zunächst im Wasserbade getrocknet und in einer wohlverschlossenen Flasche zu weiterem Gebrauche aufbewahrt.

#### Normalsalzsäure.

1000 *ccm* enthalten 1 HCl = 36.458 *g*.

Man verdünnt reine konzentrierte Salzsäure mit Wasser bis auf ca. 1.020 spezifisches Gewicht und erhält so eine etwas zu starke Lösung. Um dieselbe ganz genau einzustellen, titriert man damit eine abgewogene Menge der chemisch reinen Soda und berechnet dann, wieviel Wasser zugesetzt werden muß, um eine genaue Lösung zu erhalten. Man bringt ungefähr 8 *g* des gereinigten und getrockneten Natriumbikarbonats in einen geräumigen Platintiegel, stellt diesen in das Loch einer schräg gehaltenen Asbestscheibe (vgl. S. 267) und erhitzt, unter häufigem Umrühren des Tiegelinhalts mit einem kurzen dicken Platindraht, den man die ganze Zeit im Tiegel beläßt,<sup>1)</sup> ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde über kleinem Flämmchen, so daß nur der Boden dunkel rotglühend wird. Ein Zusammensintern oder gar Schmelzen muß peinlich vermieden werden, weil die Soda beim beginnenden Schmelzen meßbare Mengen Kohlendioxyd verliert. Nach dem Erhitzen läßt man im Exsikkator erhalten und wägt, erhitzt wieder etc. und überzeugt sich durch eine zweite, eventuell dritte Wägung von der Gewichtskonstanz.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Wegen der Hitze kann man selbstverständlich den Platindraht nicht mit den Fingern anfassen; man halte ihn daher mit einer mit Platinspitze versehenen Zange.

<sup>2)</sup> Wenn man dennoch befürchtet hierbei einen geringen Verlust an Kohlendioxyd zu erleiden, was aber kaum der Fall ist, so kann man nach Lunge-Bückmann, Chem. techn. Untersuchungsmeth. Bd. I., 5. Aufl. S. 99

Nun wägt man in einem Wäggläschen mit eingeschlifftem Stöpsel eine Menge ab, die 35—40 *ccm* der Normalsalzsäure zur Neutralisation erfordert,<sup>1)</sup> also ca. 2 *g*. Diese Sodamenge löst man in einem Becherglase in ca. 100 *ccm* destilliertem Wasser auf, fügt so viel Methylorangelösung (5—6 Tropfen) hinzu, bis die Lösung ganz schwach gelb erscheint und läßt die Salzsäure, deren Temperatur man mißt, unter beständigem Umrühren aus der Bürette zu der Sodalösung fließen, bis der Umschlag von gelb in Orange erfolgt, liest den Stand der Säure in der Bürette ab und überzeugt sich dann, ob ein weiterer Tropfen die reine braunrote Nuanze hervorruft. Ist das nicht der Fall, so liest man wieder ab etc., bis dieser Punkt erreicht ist, und erfährt so die zur Neutralisation der abgewogenen Sodamenge nötige Anzahl Kubikzentimeter Säure. Angenommen, wir hätten zur Neutralisation von 2·1132 *g* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 39·20 *ccm* Salzsäure von 19° C verbraucht; wie stark ist die Salzsäure?

Wäre die Säure exakt normal gewesen, so würden nach der Definition (S. 409)

1000 *ccm* davon  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106 \cdot 10}{2} = 53 \cdot 05$  *g* Natriumkarbonat neutralisieren und daher die abgewogenen 2·1132 *g* nach dem Ansatz:

$$53 \cdot 05 : 1000 = 2 \cdot 1132 : x$$

$$x = \frac{2113 \cdot 2}{53 \cdot 05} = 39 \cdot 83 \text{ ccm } \frac{1}{11} \text{ Normalsäure}$$

von 15° C zur Neutralisation erfordern. Diese nehmen aber nach Seite 414 bei 19° C ein Volum von 39·86 *ccm*<sup>2)</sup> ein. Da wir aber nur 39·20 *ccm* dazu nötig hatten, so ist unsere Säure zu stark. Man müßte zu je 39·20 *ccm* derselben 39·86 — 39·20 = 0·66 *ccm* Wasser hinzufügen, um sie normal zu machen, und zu 1 *l*:

$$39 \cdot 2 : 0 \cdot 66 = 1000 : x$$

$$x = \frac{660}{39 \cdot 2} = 16 \cdot 84 \text{ ccm Wasser.}$$

das Natriumbikarbonat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 270—300° C erhitzen, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man den mit dem Bikarbonat beschickten Platintiegel in Sand so einbettet, daß dieser außen so hoch reicht wie die Soda innen, und dann langsam auf 230° anwärmt. Von diesem Punkte an gerechnet erhitzt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde, so daß das im Sand neben dem Tiegel stehende Thermometer nie über 300° steigt.

<sup>1)</sup> Man wäge nie mehr Substanz ab, als einer vollen Bürette (50 *ccm*) Normallösung entspricht, aber auch nicht zu wenig, weil sonst die Fehler zu groß ausfallen.

<sup>2)</sup> Nach der Tabelle Seite 414 entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{11}$  n. HCl. von 19° = 1000 — 0·76 *ccm* von 15°; daher ist: (1000 — 0·76) : 1000 = 39·83 : x  
x = 39·86 *ccm*.

Wir füllen daher einen völlig trockenen Literkolben genau bis zur Marke mit der zu starken Säure und lassen aus der Bürette oder aus einer Meßpipette 16·8 *ccm* Wasser zufließen, mischen gehörig durch und überzeugen uns von der Richtigkeit der Lösung durch Titrierung zweier weiterer abgewogener Proben der reinen Soda.

Angenommen, wir hätten für eine abgewogene Sodaprobe anstatt der berechneten 40·10 *ccm*, 40·15 *ccm* der Säure verbraucht, so berechnen wir den Faktor, womit jedes *ccm* multipliziert werden muß, um diese exakt normal zu erhalten:

$$40\cdot15 : 40\cdot10 \frac{1}{1} \text{ n.} = 1 : x$$
$$x = \frac{40\cdot10}{40\cdot15} = 0\cdot9988.$$

Diese Zahl schreibt man auf die Etikette der Flasche, multipliziert jedesmal die verbrauchten Kubikzentimeter der Säure damit und erhält so die richtige Anzahl *ccm*  $\frac{1}{1}$  Normallösung.

Wie schon erwähnt, ist eine Normallösung für die meisten analytischen Arbeiten zu stark. Man bereitet sich daraus durch passende Verdünnung  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$  Normallösungen.

Die  $\frac{1}{10}$  Normallösung erhält man, indem man 100 *ccm* der Normallösung in einen Literkolben bringt und bis zur Marke mit Wasser auffüllt; die  $\frac{1}{5}$  Normallösung erhalten wir durch Verdünnen von 200 *ccm* auf 1000 *ccm* und die halbnormale Lösung durch Verdünnen eines Volumens der Normallösung auf genau das doppelte Volumen.

Auch die verdünnten Lösungen sollten vor dem Gebrauche mit abgewogener reiner Soda kontrolliert werden. Man verwendet für die  $\frac{1}{10}$  n. Lösung ca. 0·2 *g*, für die  $\frac{1}{5}$  n. Lösung 0·4 *g* und für die  $\frac{1}{2}$  n. Lösung 1 *g* Soda.

Bei der Titration der Soda mit der  $\frac{1}{10}$  n. Säure löst man das Salz in ca. 50 *ccm* Wasser in einer rein weißen Schale von Berliner Porzellan, fügt Methylorange bis zur ganz schwachen Gelbfärbung hinzu und titriert bis auf Braunrot. Nun erhitzt man zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben, kühlt durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser ab und titriert die nun gelb gewordene Lösung wieder auf Braunrot, wozu höchstens 0·1—0·2 *ccm* erforderlich sind. Dies ist der richtige Endpunkt. Bei so verdünnten Lösungen ist die Wirkung von viel Kohlensäure auf das Methylorange meßbar, weshalb es nötig ist, sie zu ertfernen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bei gewöhnlichen Analysen ist das Erhitzen der Lösung nicht nötig, dagegen halte ich es bei der Titerstellung, besonders für Anfänger, empfehlenswert, weil der richtige Endpunkt so sicherer gefunden wird.

### Normalsalpetersäure und Schwefelsäure

werden in ähnlicher Weise wie die Normalsalzsäure bereitet. Man prüft sie auf Richtigkeit durch Titrierung von abgewogener reiner Soda.

#### $\frac{1}{10}$ n. Normaloxalsäure.

1000 ccm enthalten:  $\frac{C_2O_4H_2 + 2 H_2O}{20} = \frac{126 \cdot 048}{20} = 6 \cdot 3024 \text{ g.}$

Die  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure bereitet man, indem man 6·3024 g kristallisierte reine Oxalsäure in Wasser von 15° C zum Liter löst.

Die im Handel vorkommende Oxalsäure muß aber stets zuvor gereinigt werden.

Die Hauptverunreinigungen der käuflichen Oxalsäure sind Kalzium- und Kaliumoxalat. Um diese zu entfernen, löst man nach Cl. Winkler<sup>1)</sup> 500 g der reinsten käuflichen Säure in 500 g siedender reiner Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·075 in einer Porzellanschale. Sollte hierbei ein unlöslicher Rückstand bleiben, so filtriert man die Lösung durch einen Heißwassertrichter und fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf, stellt diese auf Eis und kühlt so rasch als möglich, unter beständigem Umrühren, ab. Das so erhaltene feine Kristallmehl bringt man auf einen mit Platinkonus versehenen Trichter und saugt die Mutterlauge vollständig ab. Das Kristallmehl wird hierauf nochmals in möglichst wenig siedender reiner Salzsäure gelöst, durch gestörte Kristallisation abgeschieden und im Trichter mit Platinkonus möglichst trocken gesaugt. Man wäscht nun zweimal durch Aufgießen von wenig eiskaltem Wasser, kristallisiert dreimal aus heißem Wasser um und prüft alsdann die so gereinigte Oxalsäure auf Reinheit. 2 g derselben, in verdünnter Salpetersäure gelöst, dürfen mit Silbernitrat keine Spur von Chlorreaktion geben und eine weitere Probe von ca. 5 g darf beim Verflüchtigen in einer tarierten Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Die möglichst trockene Oxalsäure wird nun auf eine mehrfache Lage von Fließpapier ausgebreitet und mehrere Tage an der Luft stehen gelassen; sie hat nahezu die Formel:  $C_2O_4H_2 + 2 H_2O$ . Man wägt davon 6·3024 g ab und löst in Wasser bestimmt die Temperatur der Lösung, spült das Thermometer mit destilliertem Wasser ab, füllt bis zur Marke auf und fügt unter Benützung der auf S. 414 angegebenen Tabelle die noch nötige Wassermenge hinzu. Die Prüfung dieser Lösung geschieht durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge (vgl. S. 430) und mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung (vgl. S. 464).

*Handwritten note:*  
Gibt sich  
von 500 g ab  
20, man mit  
fließen auf 10

<sup>1)</sup> Praktische Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69.

### Normalnatronlauge

1000 *ccm* enthalten: 1 NaOH = 40·058 *g*.

Man wägt ca. 46 *g* des reinsten käuflichen Ätznatrons auf einer gewöhnlichen Handwage ab, spült mit destilliertem Wasser ab, um die Oberfläche, welche meistens viel Karbonat enthält, möglichst davon zu befreien und löst zu etwas mehr als 1 *l* auf, läßt die Lösung ca. 1 Stunde neben der Salzsäure, mit der sie später titriert werden soll, stehen, damit sie dieselbe Temperatur wie diese annimmt. Nun mißt man 40 *ccm* der Lauge ab, versetzt die Lösung mit drei Tropfen Methylorange und titriert mit der Normalsalzsäure. Man führt stets mehrere Titrationen aus und berechnet aus dem Mittel, wieviel Wasser noch zuzusetzen ist. Hat man z. B.

40 *ccm* Natronlauge = 41·23 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n. HCl

gefunden, so ist ersichtlich, daß zu je 40 *ccm* der Lauge 1·23 *ccm* Wasser hinzugefügt werden müssen, damit die Lauge normal wird und es verhält sich:

$$40 : 1 \cdot 23 = 1000 : x$$
$$x = \frac{1230}{40} = 30 \cdot 75 \text{ ccm Wasser.}$$

Wir müssen jedes Liter unserer Natronlauge mit 30·75 *ccm* Wasser versetzen, damit sie normal wird. Nach der Verdünnung der Lauge kontrolliert man sie abermals mit der Salzsäure in gleicher Weise und stellt nun aus dieser Normallauge in ähnlicher Weise, wie bei der Salzsäure angegeben, eine  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{5}$  normale Lösung dar. Die Normallösung dient nur als Reserve zur Herstellung der verdünnten Lösungen.

Die so bereiteten Normallaugen sind stets kohlenstoffhaltig und eignen sich nicht zur Titration mit Phenolphalein, wohl aber mit Methylorange. Erfordert eine Methode die Titration mit Phenolphthalein, so muß entweder die Titrierung in der Hitze ausgeführt oder eine kohlenstofffreie Lauge hergestellt werden.

#### Titrierung der kohlenstoffhaltigen Lauge in der Hitze mit Phenolphthalein.

Man mißt die Lauge in einer Berliner Porzellanschale ab, fügt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt Salzsäure von ungefähr derselben Stärke, bis eben zur Entfärbung der roten Lösung zuffießen.

Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden, wobei die rote Farbe bald zurückkehrt, kühlt durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser

ab,<sup>1)</sup> fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, bis die rote Farbe wieder verschwindet, wiederholt das Kochen, Abkühlen und Zusetzen der Salzsäure, bis auf erneutes Kochen die rote Farbe nicht wiederkehrt. Diese Art des Titrierens ist freilich umständlich und zeitraubend, aber außerordentlich genau und jedem Anfänger sehr zu empfehlen.

Beim Titrieren von Laugen mit  $\frac{1}{10}$  n. Säuren, unter Anwendung von Methylorange, beobachtet man keinen scharfen Umschlag von Gelb in Braunrot, wie dies bei  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{1}$  Normallösungen der Fall ist, sondern es tritt zuerst eine braunorange Übergangsfarbe und dann, auf Zusatz von 1—2 weiteren Tropfen der Säure, die reine Rosafarbe auf. Der richtige Endpunkt ist der Umschlag von Gelb in Braunrot. Nur bei Gegenwart von viel Karbonat tritt dieser Umschlag etwas zu früh auf, weil die freigesetzte Kohlensäure, entgegen den früheren Ansichten ebenfalls färbend auf das Methylorange wirkt.<sup>2)</sup>

Von der störenden Wirkung der Kohlensäure macht man sich am sichersten unabhängig, indem man in der Kälte auf den ersten Farbumschlag titriert, dann die Kohlensäure durch Kochen vertreibt und die nun gelb gewordene Lösung nach dem Abkühlen weiter auf dieselbe braune Nuance weiter titriert.

Bei Gegenwart von wenig Karbonat ist die durch Kohlensäure verursachte Störung so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Titerstellung der Oxalsäure mit kohlenstoffhaltiger Lauge wird ebenfalls am besten mit Phenolphthalein in der Hitze ausgeführt. Dabei verfährt man wie folgt: Man mißt 40 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge in eine Porzellanschale ab, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und läßt die zu prüfende Oxalsäurelösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung der Lösung zufließen.

Hierauf erhitzt man die Probe im Wasserbade, bis die rote Farbe wiederkehrt, entfärbt durch Oxalsäure und erhitzt wieder etc., bis durch erneutes Erhitzen die rote Farbe nicht wieder zum Vorschein kommt. Diesen Punkt erreicht man erst nach dem Eindampfen zur Trockene und Wiederaufnehmen des trockenen Rückstands mit 3—4 *ccm* destillierten Wassers, wobei immer eine schwache Rotfärbung zu konstatieren ist. Setzt man nun noch einen Bruchteil eines Tropfens Oxalsäure hinzu, so verschwindet die rote Farbe und kehrt nach dem Eindampfen zur Trockene und Wiederaufnehmen mit Wasser nicht wieder.

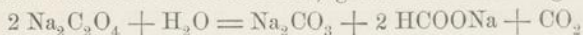
Bemerkung. Früher pflegte ich das Kochen der Lösung über freier Flamme vorzunehmen. Ich habe das aber ganz aufgegeben, seit Herr Christie in diesem Laboratorium die Beobachtung machte,

<sup>1)</sup> Man kann auch in der Hitze weiter titrieren, allein der Umschlag ist in kalter Lösung viel schärfer.

<sup>2)</sup> Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897, S. 134).

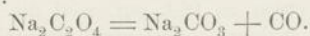
daß es so fast unmöglich ist, den Endpunkt zu erreichen. Immer kehrt beim weiteren Erhitzen der rote Farbenton wieder.

Ganz dasselbe beobachtete Sørensen,<sup>1)</sup> der das Nachröten der Lösung durch einen geringen Zerfall des Natriumoxalats in Natriumkarbonat und Natriumformiat, gemäß der Gleichung:



erklären zu können glaubte.

Meiner Ansicht nach wird das Nachröten nicht durch eine Zersetzung des Natriumoxalats in der Lösung, sondern durch Überhitzung des an der Wandung der Schale haftenden festen Salzes bedingt, wobei das Natriumoxalat glatt in Natriumkarbonat und Kohlenoxyd zerfällt:



Bei Wasserbadtemperatur konnte ich niemals ein Nachröten der Lösung konstatieren.

#### Darstellung von kohlenstofffreien Natronlauge.

Dies geschieht am besten nach Küster.<sup>2)</sup> Man bringt in einen kleinen Rundkolben ca. 40 *ccm* reinen Alkohol, erhitzt im Wasserbade zum Sieden und trägt nach und nach 2·5 *g* blankes, zwischen Fließpapier von Steinöl befreites Natrium in den siedenden Alkohol ein. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, indem Wasserstoff und Alkoholdampf in Strömen entweichen. Den Kolben hält man mit einem Uhrglase bedeckt. Nach und nach läßt die Reaktion nach und es scheidet sich viel weißes Natriumalkoholat aus; etwas Natrium bleibt ungelöst, weil die Alkoholmenge nicht ausreichend ist, um alles Natrium zu lösen. Jetzt fügt man im kohlenstofffreien Luftstrome ausgekochtes, also vollkommen kohlenstofffreies Wasser, reagenzglasweise hinzu. Der Alkohol kocht beinahe ganz fort, und um ihn vollends zu vertreiben, setzt man, indem man gleichzeitig einen kohlenstofffreien Luftstrom durchleitet, das Kochen so lange fort, bis der Geruch des Alkohols vollständig verschwunden ist. Nun verdünnt man rasch durch Zusatz von kohlenstofffreiem Wasser, gießt unverzüglich in einen Literkolben und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Diese Lösung gibt beim Titrieren mit Phenolphthalein in der Kälte<sup>3)</sup> und in der Wärme genau dieselben Resultate. Auch durch Titrieren mit Methylorange erhält man, wenn die orange Nuance als Endpunkt gewählt wird, dasselbe Resultat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII (1897), S. 134.

<sup>3)</sup> Vorausgesetzt ist, daß die Salzsäure mit im kohlenstofffreien Luftstrom ausgekocht (also kohlenstofffrei) Wasser bereitet wurde, sonst verbraucht man etwas zu wenig Salzsäure, wenn man auf Entfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Lösung in der Kälte titriert.



Eine solche kohlenstofffreie Natronlauge zieht rasch Kohlen- säure an. Um dies zu verhindern, verbindet man die Vorratsflache, wie aus Fig. 78 ersichtlich, einerseits mit einem Natronkalkrohr *N*, anderseits mittels der Röhren *p* und *r* mit der Bürette. Die Füllung der Bürette geschieht durch Öffnen des Glasabhalnes *a*. In dieser Weise läßt sich die Lauge längere Zeit kohlenstofffrei aufbewahren. Um zu erkennen, ob die Lösung nach längerer Zeit Kohlen- säure angezogen hat, führt man zwei parallele Titrationen, die eine in der Kälte, die andere in der Wärme aus, unter Anwendung von Phenol- phtalein. Stimmen die Resultate überein, so ist die Lösung kohlen- säurefrei. Im entgegengesetzten Falle bereitet man eine frische Lösung, oder bestimmt nach Seite 439 den Kohlenstoffgehalt derselben und bringt bei der Analyse eine ent- sprechende Korrektur an.

In vielen Fällen ist es vor- teilhafter, sich einer  $\frac{1}{10}$  normalen Baryumhydroxydlösung zu bedienen, die, solange sie klar bleibt, kohlen- säurefrei ist.

**Bereitung der  $\frac{1}{10}$  Normalbaryt- lösung**

$$1000 \text{ ccm enthalten } \frac{\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}}{20}$$

$$= \frac{315 \cdot 544}{20} = 15 \cdot 7772 \text{ g.}$$

Das im Handel vorkommende kristallisierte Baryumhydroxyd enthält immer Baryumkarbonat. Man kann daher die Lösung nicht durch Abwägen der richtigen Menge des Handelsprodukts darstellen, sondern man wägt ganz roh auf der Handwage ca. 20 g<sup>1)</sup> käuf- lichen kristallisierten Baryumhydrats ab, bringt dieses mit der nötigen Menge destillierten Wassers in eine große Flasche, ver- schließt und schüttelt, bis die Kristalle vollständig verschwunden sind und nur leichtes Baryumkarbonatpulver ungelöst zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Es ist vorteilhaft, gleich mehrere Liter Barytlösung zu bereiten; man wäge daher für jedes zu bereite Liter 20 g Baryumhydroxyd ab.

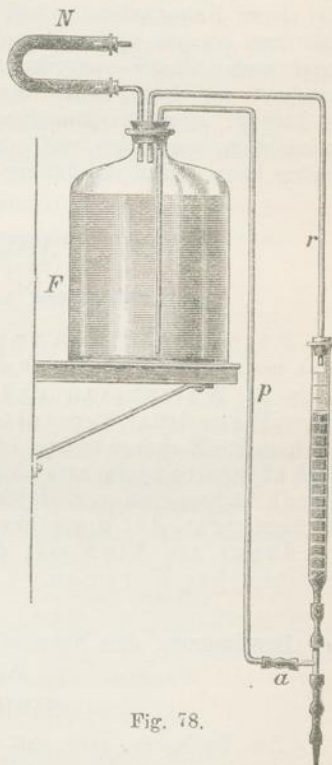


Fig. 78.

Nun läßt man die Flasche 2 Tage lang stehen, damit sich der Niederschlag von Baryumkarbonat vollständig absetzt, hebert die klare überstehende Lösung in die Vorratsflasche, durch welche man zuvor 2 Stunden lang einen kohlenstofffreien<sup>1)</sup> Luftstrom geleitet hat und verbindet die Flasche, wie in Fig. 78 ersichtlich, sofort mit einem Natronkalkrohr und mit der Bürette. Zur Titerstellung mißt man 50 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben ab, titriert unter Zusatz von Phenolphthalein mit dem Barytwasser und berechnet aus dem Resultat den Faktor der Lösung, den man auf die Etikette schreibt. Die Barytlösung mit Wasser zu verdünnen ist nicht zu empfehlen, weil dadurch leicht Kohlensäure zugeführt werden kann, wobei die Lösung trüb wird.

## Alkalimetrie.

### 1. Bestimmung von Alkalihydroxyden.

Regel: Ist die zu untersuchende Substanz fest, so löst man eine genau abgewogene Menge derselben in so viel Wasser auf, daß eine Lösung von ungefähr derselben Stärke resultiert, wie die zur Verfügung stehende Normalsäure. Liegt aber eine Lösung des Alkalihydroxyds zur Analyse vor, so ermittelt man, durch Abwägen im Pyknometer oder mittels eines Aräometers, das spezifische Gewicht der Lösung und verdünnt sie dann mit destilliertem Wasser auf das gewünschte Volumen.

#### a) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes von käuflichem Ätznatron.

$$\text{NaOH} = 40 \cdot 058.$$

Zur Verfügung stehe eine  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure. Man bereitet sich daher eine ungefähr  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge. Da das Natriumhydroxyd an der Luft rasch Wasser und Kohlendioxyd anzieht, so wägt man es in einem tarierten Wäggläschen ab, löst hierauf in der nötigen Menge Wasser auf, fügt Methylorange zu einer abpipettierten Probe der Lösung und titriert in der Kälte mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure.

Beispiel: 4·6623 *g* Natriumhydroxyd wurden zu 1000 *ccm* gelöst und 25 *ccm* dieser Lösung, entsprechend 0·11656 *g* Natriumhydroxyd, erforderten 28·66  $\frac{1}{10}$  n. Säure zur Neutralisation.

<sup>1)</sup> Dies ist notwendig, sonst trübt sich das klare Barytwasser sofort beim Einfließen in die Flasche.

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure 4·0058 *g* NaOH entsprechen, so entspricht

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure } \frac{4 \cdot 0058}{1000} = 0 \cdot 0040058 \text{ g NaOH und}$$

$$28 \cdot 66 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Säure entsprechen } 0 \cdot 0040058 \cdot 28 \cdot 66 =$$

$$= 0 \cdot 1148 \text{ g NaOH.}$$

Diese Menge NaOH war aber in 25 *ccm*, resp. in 0·11656 *g* festem Natriumhydroxyd enthalten, woraus sich der Prozentgehalt berechnet zu:

$$0 \cdot 11656 : 0 \cdot 1148 = 100 : x$$

$$x = \frac{11 \cdot 48}{0 \cdot 11656} = 98 \cdot 49\% \text{ NaOH.}$$

#### b) Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes einer Natronlauge.

Zur Verfügung stehe eine  $\frac{1}{2}$  n. Salzsäure, wovon

$$1000 \text{ ccm} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20 \cdot 029 \text{ g NaOH.}$$

Die zu untersuchende Lauge habe bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1·285 und somit nach der Tabelle (s. Anhang) einen Prozentgehalt von 25·80% NaOH, d. h. 100 *g* der Lauge enthalten 25·80 *g* NaOH. Man wägt die Lösungen meistens nicht, sondern mißt sie ab und berechnet die Volumprocente:

Da 128·5 *g* der Lauge 100 *ccm* einnehmen, so haben wir:

$$100 \text{ g} : 25 \cdot 8 = 128 \cdot 5 : x$$

$$x = 33 \cdot 153 \text{ g NaOH (in 100 ccm Lauge).}$$

Da nun in 1 *l*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge 20·029 *g* NaOH enthalten sind, so berechnen wir, wieviel von unserer Lauge wir auf 1000 *ccm* verdünnen müssen, um eine  $\frac{1}{2}$  n. Lauge zu erhalten:

$$100 : 33 \cdot 153 = x : 20 \cdot 029$$

$$x = \frac{20029}{33 \cdot 153} = 60 \cdot 42 \text{ ccm.}$$

Wir messen daher 60 *ccm* in einen Literkolben ab, verdünnen mit Wasser genau bis zur Marke, schütteln gehörig durch, bis keine Schlieren mehr zu erkennen sind und titrieren 25 *ccm* der verdünnten Lösung mit der halbnormalen Säure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

25 *ccm* einer so bereiteten Lösung erforderten 24·3 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Säure zur Neutralisation:

$$\text{Da } 1000 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. Säure} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20 \cdot 029 \text{ g NaOH entsprechen,}$$

so entspricht 1 *ccm* Säure 0.020029 *g* NaOH, und 24.3 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Säure entsprechen  $0.020029 \cdot 24.3 = 0.4867$  *g* NaOH.

25 *ccm* der verdünnten Lauge enthalten also 0.4867 *g* NaOH, und 1000 *ccm* der verdünnten Lauge (= 60 *ccm* der ursprünglichen Lauge), enthalten  $0.4867 \cdot 40 = 19.47$  *g* NaOH, und 100 *ccm* der ursprünglichen Lauge enthalten:

$$60 : 19.47 = 100 : x$$
$$x = \frac{1947}{60} = 32.45 \text{ g NaOH.}$$

Um aber die Gewichtsprocente zu erhalten, muß diese Zahl durch das spezifische Gewicht dividiert werden.

In unserem Falle erhalten wir:

$$\frac{32.45}{1.285} = 25.25\% \text{ NaOH.}$$

Bemerkung: Die Titration der Alkalihydroxyde, unter Anwendung von Phenolphthalein, gibt nur dann richtige Zahlen, wenn die Alkalihydroxyde ganz frei von Kohlensäure sind, was bei künstlichen Materialien niemals der Fall ist. Die oben erhaltenen Resultate sind also stets zu hoch; sie drücken die Gesamtalkalinität, d. h. die Menge NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, letzteres in NaOH ausgedrückt, aus. Zur genaueren Bestimmung des Alkalihydroxyds neben Alkalikarbonat vgl. Seite 438.

c) Bestimmung des Ammoniakgehalts von wässerigen Ammoniaklösungen.

Man verfährt ganz ähnlich wie bei b).

d) Bestimmung des Ammoniumgehaltes von Ammonsalzen.

Das abgewogene Ammonsalz bringt man in den Kolben K, Fig. 24, Seite 51, <sup>1)</sup> löst die Substanz in ca. 200 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* einer ausgekochten 10%igen Natronlauge hinzu, destilliert und fängt das Destillat in der mit einer gemessenen Menge Normal-säure beschickten Vorlage V auf, wie auf Seite 51 beschrieben. Man titriert die überschüssige Säure unter Anwendung von Methylorange mit Normalalkali zurück und berechnet das Ammoniak aus dem Rest der Säure.

Beispiel: Es soll der Ammoniakgehalt eines technischen Ammonsulfats bestimmt werden. Da das technische Produkt nie ganz rein ist, so wägt man eine größere Probe der Substanz ab, und

<sup>1)</sup> Noch besser verwendet man den in Fig. 68, S. 343 abgebildeten Apparat.

zwar der Bequemlichkeit halber so viel, wie das Grammäquivalent des  $\text{NH}_3$  beträgt, also 17.034 g. Dieses Quantum löst man in destilliertem Wasser zu 500 ccm und verwendet zur Analyse 50 ccm (= 1.7034 g), welche man in den Zersetzungskolben *K* bringt (Fig. 24, S. 51), mit 150 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Natronlauge destilliert. Man fängt das Destillat in 60 ccm  $\frac{1}{2}$  n. Salzsäure auf, titriert den Überschuß der Säure mit  $\frac{1}{2}$  n. Lauge zurück und berechnet aus der Differenz das Ammoniak. Zum Zurücktitrieren der Säure seien *t* ccm  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge verbraucht worden; folglich wurden durch das in 1.7034 g Substanz enthaltene Ammoniak  $60 - t$  ccm  $\frac{1}{2}$  n. Säure neutralisiert. Diese entsprechen  $(60 - t) \cdot 0.008517$  g  $\text{NH}_3$  und in Prozenten:

$$1.7034 : (60 - t) \cdot 0.008517 = 100 : x$$

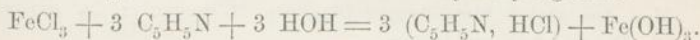
$$x = \frac{(60 - t) \cdot 0.8517}{1.7034} = \frac{60 - t}{2} = \% \text{ NH}_3$$

#### e) Titrierung der Pyridinbasen

(nach K. E. Schulze, B. B. 20 (1887) S. 3391).

$$1000 \text{ ccm n Säure} = \frac{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{1} = 79.05 \text{ g Pyridin.}$$

Die Pyridinbasen sind so schwach, daß sie sich nicht unter Anwendung der gewöhnlichen Indikatoren titrieren lassen. Versetzt man aber eine wässrige Pyridinlösung mit einer wässrigen Ferrichloridlösung, so wird das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt:



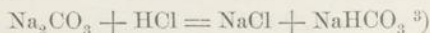
Fügt man nun vorsichtig, unter beständigem Umrühren, Normalschwefelsäure bis zum Wiederauflösen des Ferrihydroxyds hinzu, so entspricht je 1 ccm der Normalsäure  $\frac{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{1000} = 0.07905$  g Pyridin.

Ausführung: 5 ccm Pyridin werden in 100 ccm Wasser gelöst und 25 ccm dieser Lösung versetzt man mit 1 ccm einer 5%igen wässrigen Ferrichloridlösung, wobei sich sofort rotbraunes Ferrihydroxyd abscheidet, das, wie oben angegeben, mit Normal-Schwefelsäure titriert wird.

#### 2. Bestimmung von Alkalikarbonaten.

Alkalikarbonate werden in der Kälte, unter Anwendung von Methylorange titriert, bis der Umschlag von Gelb in Braunrot eintritt. Bei Anwendung von  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{1}$  n. Säuren ist dies der richtige Endpunkt, bei  $\frac{1}{10}$  n. Säuren tritt, wenn

viel Karbonat in der Lösung vorhanden ist, dieser Punkt etwas zu früh ein, weil die frei werdende Kohlensäure nicht ganz ohne Wirkung auf den Indikator ist. In diesem Falle hilft man sich am besten, indem man die Lösung, nachdem die braunrote Nuance eingetreten ist, zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abkühlt und dann die gelbgewordene Lösung auf Braunrot weiter titriert.<sup>1)</sup> Unter Anwendung von Phenolphthalein lassen sich die Karbonate der Alkalien sehr genau in der Hitze titrieren. (Vgl. S. 430.) Nach Warder<sup>2)</sup> verhält sich Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) gegen Phenolphthalein neutral, so daß beim Titrieren einer neutralen Sodalösung mit Säure in der Kälte, unter Anwendung von Phenolphthalein, Entfärbung eintritt, wenn die Soda in Natriumbikarbonat verwandelt ist:



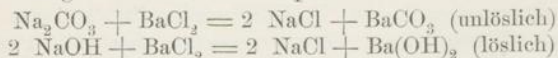
Läßt man die Säure zu der Karbonatlösung fließen, so weicht stets ein Teil der Bikarbonatkohlensäure, so daß man bis zur Entfärbung zu viel Säure zusetzen muß. Hingegen erhält man richtige Resultate, wenn man die Titration bei 0° C bei Gegenwart von NaCl ausführt. Vgl. S. 425. Dieser Umstand ist wichtig, weil wir dadurch eine bequeme Methode erhalten, um Alkalikarbonate neben Hydroxyden und Bikarbonaten zu bestimmen.

### 3. Bestimmung von Alkalikarbonat neben Alkalihydroxyd.

#### a) Nach Cl. Winkler.

Von den vielen hiezu vorgeschlagenen Methoden eignet sich die von Cl. Winkler am besten.

Man bestimmt in einer Probe die Summe des Alkalis durch Titration mit Normalsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, und das Hydroxyd in einer zweiten Probe wie folgt: Die Lösung wird mit einem Überschusse an Baryumchloridlösung versetzt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen:



Es wird also das Natrium des Karbonats in neutrales Natriumchlorid verwandelt und unlösliches Baryumkarbonat scheidet sich aus; das Natriumhydroxyd aber liefert eine äquivalente Menge

<sup>1)</sup> Küster empfiehlt bei der Titration von Carbonaten mit Methylorange, sich einer Vergleichslösung zu bedienen, die hergestellt wird durch Sättigen eines gleichen Volumens destillierten Wassers mit reinem Kohlendioxyd und Versetzen dieser Lösung mit ebensoviel von dem Indikator, als bei der eigentlichen Analyse verwendet wird. Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII. S. 140.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 21, S. 102.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, S. 140 ff.

Bariumhydroxyd. Versetzt man nun die Lösung mit Phenolphthalein und läßt die titrierte Salzsäure sehr langsam unter beständigem Umrühren, einfließen, so tritt Entfärbung ein, sobald das  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in  $\text{BaCl}_2$  verwandelt ist. Die hiezu verwendete Säure entspricht also dem ursprünglich vorhandenen Alkalihydroxyd.

Beispiel:

20 ccm ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) erfordern T ccm  $\frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ .

20 ccm ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) erfordern t ccm  $\frac{1}{10}$  n. Säure für NaOH

und 20 ccm ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) erfordern  $T-t$  ccm  $\frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

20 ccm der Lösung enthalten demnach:

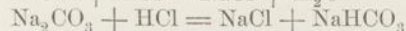
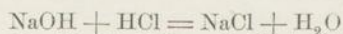
t · 0·0040058 g NaOH und

(T—t) · 0·005305 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Bemerkung: Man hat vorgeschlagen, die Lösung des Alkalikarbonats und Alkalihydroxyds in einem Meßkolben mit überschüssiger Baryumchloridlösung zu versetzen, hierauf bis zur Marke zu verdünnen, nach dem Mischen durch ein trockenes Filter zu filtrieren und von dem Filtrat einen beliebigen Teil zu titrieren. Diese Methode liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn das Verdünnungswasser vollständig kohlenstofffrei ist, was aber nur durch Auskochen im kohlenstofffreien Luftstrome erreicht wird. Dabei berücksichtigt man aber das Volumen des festen Baryumkarbonats nicht, was bei Anwesenheit von größeren Mengen desselben meßbare Fehler verursacht. Nach der Methode von Cl. Winkler fallen alle diese Fehler weg. Man muß nur dafür Sorge tragen, daß die Salzsäure sehr langsam zu der mit  $\text{BaCl}_2$  versetzten Lösung fließt, da sonst die Resultate falsch ausfallen, indem etwas Säure von dem Baryumkarbonat verbraucht wird.

#### b) Nach R. B. Warder. <sup>1)</sup>

Man versetzt die kalte Lösung mit Phenolphthalein und läßt die Säure zufließen, indem man dabei leise mit einem Glasstabe umrührt. Entfärbung tritt ein, wenn die Gesamtmenge des Hydroxyds und die Hälfte des Karbonats neutralisiert sind:



Zu der nun farblos gewordenen Lösung fügt man Methylorange und titriert auf Braunrot, wodurch man die zur Neutralisation der letzten Hälfte des Karbonats erforderliche Säure erhält.

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1 und Ch. News 43, S. 228.

Bezeichnet man die zur Titration einer mit Phenolphthalein versetzten Lösung von Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd bis zur Entfärbung verwendete Säuremenge mit T und die zur Erlangung der braunroten Farbe nach Zusatz von Methylorange verbrauchte Säuremenge mit t, so entsprechen:

2 t *ccm* der Säure dem vorhandenen Karbonat und T—t dem Hydroxyd.<sup>1)</sup>

#### 4. Bestimmung von Alkalibikarbonaten.

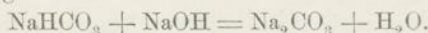
Man titriert, unter Anwendung von Methylorange, in der Kälte mit Säure auf Braunrot oder mit Phenolphthalein in der Hitze, bis die durch Säure entfärbte Lösung durch Kochen mit mehr gerötet wird (vgl. S. 430.)

#### 5. Bestimmung von Alkalikarbonat neben Alkalibikarbonat,

##### a) nach Cl. Winkler.

Man bestimmt in einer Probe durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange das Gesamtalkali und in einer zweiten Probe das Bikarbonat in folgender Weise:

Die abgemessene Lösung wird mit einem Überschusse von Natriumhydroxydlösung versetzt, wobei das Bikarbonat in neutrales Karbonat übergeht.



Die Lösung enthält nun Natriumkarbonat und den Überschuß an Natriumhydroxyd, der nach 3 bestimmt wird. Wir setzen also BaCl<sub>2</sub> hinzu, hierauf Phenolphthalein, und titrieren mit Säure auf farblos. Der Verbrauch an Säure entspricht dem Überschusse an Natriumhydroxyd, welcher von der ursprünglich zugesetzten Menge Natriumhydroxyd abgezogen die entsprechende Menge Bikarbonat angibt.

Beispiel:

25 *ccm* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> verbrauchen T *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure für  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

25 *ccm* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + T<sub>1</sub> *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. NaOH + BaCl<sub>2</sub> verbrauchen t *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure für NaOH Überschuß.

<sup>1)</sup> Ganz exakt ist diese Methode nicht, weil auch das NaHCO<sub>3</sub> in geringem Grade hydrolysiert wird, weshalb man stets etwas zu viel Säure verbraucht, wodurch das NaOH zu hoch, das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu niedrig ausfällt.

Führt man aber die Titration bei 0° C und bei Gegenwart von NaCl aus, so erhält man ganz richtige Werte. Vgl. Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1897, S. 134.



25 *ccm*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  verbrauchen daher  $(T_1 - t) \frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{NaHCO}_3$  und  $T - (T_1 - t) \frac{1}{10}$  n. Säure für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

25 *ccm* der Lösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) enthalten demnach:  
 $(T_1 - t) \cdot 0.0084058 \text{ g NaHCO}_3$   
 $(T - T_1 + t) \cdot 0.005305 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ .

Bemerkung: Um sicher zu sein, daß genügend Natriumhydroxydlösung vorhanden ist, verwendet man ebensoviel *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lauge, als *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure zur Bestimmung der Gesamtalkalität verbraucht wurden; es ist daher  $T = T_1$  und infolgedessen  $t$  gleich dem Überschusse an Lauge, welcher zugleich der vorhandenen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entspricht. Die Normallaugen, auch wenn sie anfänglich kohlenstofffrei waren, ziehen mit der Zeit Kohlensäure an; man versäume daher nie, den Karbonatgehalt der Lauge in einem besonderen Versuche zu bestimmen und den gefundenen Wert bei obiger Ausrechnung zu berücksichtigen.

#### b) Nach R. B. Warder.<sup>1)</sup>

Man versetzt die Lösung mit Phenolphthalein, titriert auf farblos ( $t$ ) und erfährt so die Hälfte des Alkalikarbonats. Hierauf versetzt man die Lösung mit Methylorange, titriert weiter auf Braunrot ( $T$ ) und erhält die Gesamtmenge des Bikarbonats und die Hälfte des Karbonats.

2  $t$  *ccm* Säure entsprechen dem Karbonat und  $(T - 2t)$  *ccm* Säure entsprechen dem Bikarbonat.

#### 6. Bestimmung von Erdalkalihydroxyden.

Man versetzt die Lösung mit Phenolphthalein und titriert mit Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe.

#### 7. Bestimmung von Erdalkalikarbonaten.

Man löst das Karbonat in einem Überschusse von titrierter Säure auf, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, und titriert nach dem Erkalten, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, den Überschuß an Säure mit titrierter Lauge zurück.

#### 8. Bestimmung von Erdalkalioxyd neben Erdalkalikarbonat.

Es soll z. B. der Gehalt eines gebrannten Kalkes an Kalziumoxyd und an Kalziumkarbonat ermittelt werden. Man zerschlägt eine größere Menge des gebrannten Kalkes zu erbsengroßen Stücken und wägt hievon genau 14 *g* ab, löscht mit ausgekochtem Wasser,

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 3, Nr. 1 und Chem. News. 43, S. 228.

spült den Brei in einen 500 *ccm* Kolben und füllt bis zur Marke mit kohlenstofffreiem Wasser auf, mischt gehörig durch, bringt 50 *ccm* der trüben Flüssigkeit in einen zweiten 500 *ccm* Kolben und füllt mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke auf.

Bestimmung des Gesamtkalziums: 50 *ccm* (= 0.14 Substanz) der frischgeschüttelten trüben Lösung versetzt man mit 60 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure und erhitzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr zu konstatieren ist, fügt einige Tropfen Methylorange zu der erkalteten Lösung und titriert den Überschuß der Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge zurück. Man habe hiezu *t ccm* verbraucht; es sind alsdann  $60 - t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure verbraucht worden, um das Kalziumoxyd und das Kalziumkarbonat in 50 *ccm* der Lösung zu neutralisieren.

Bestimmung des Kalziumoxyds: Eine zweite Probe der frischgeschüttelten trüben Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, indem man diese tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung zuffießen läßt. Es seien  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure verbraucht worden, um das Kalziumoxyd zu neutralisieren.

Wir haben also zur Neutralisation des  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} = 60 - t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure und zur Neutralisation des  $\text{CaO} = t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure verwendet. Es bleiben daher zur Neutralisation des  $\text{CaCO}_3 = 60 - (t + t_1)$   $\frac{1}{10}$  n. Säure übrig.

50 *ccm* (= 0.14 *g* Kalk) enthalten demnach:

$$\text{CaO} = t_1 \cdot 0.002805 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 = [60 - (t + t_1)] \cdot 0.005005 \text{ g}$$

und in Prozenten:

$$0.14 : t_1 \cdot 0.002805 = 100 : x$$

$$x = \frac{t_1 \cdot 0.2805}{0.14} = \% \text{ CaO}$$

$$\text{und } 0.14 : [60 - (t + t_1)] \cdot 0.005005 = 100 : x_1$$

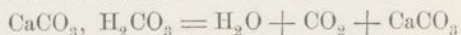
$$x_1 = \frac{[60 - (t + t_1)] \cdot 0.5005}{0.14} = \% \text{ CaCO}_3.$$

### 9. Bestimmung von Erdalkalibikarbonaten.

Diese Bestimmung findet eine praktische Anwendung bei der Ermittlung der vorübergehenden Härte eines Wassers.

Die Härte eines Wassers ist durch die Anwesenheit von Erdalkalisalzen bedingt, entweder von solchen der starken Säuren ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) oder von Bikarbonaten. Ein hartes Wasser erkennt man daran, daß es mit klarer Seifenlösung eine Trübung oder gar eine Fällung liefert und unverhältnismäßig viel Seife verbraucht wird, bis beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht. Da von den vorkommenden Erdalkalisalzen die des Kalziums, und zwar das

Kalziumbikarbonat, in der Mehrzahl der Fälle weitaus vorwiegen, so drückt man die Härte in Teilen Kalziumkarbonat oder Kalziumoxyd für 100.000 Teile Wasser aus. Enthält das Wasser in 100.000 Teilen 1 Teil Kalziumkarbonat, so sagen wir, das Wasser habe 1 Grad französische Härte; enthält es auf dasselbe Quantum Wasser n. Teile  $\text{CaCO}_3$ , so hat es n. französische Härtegrade.<sup>1)</sup> In Deutschland sind die deutschen Härtegrade üblich. Diese geben Teile  $\text{CaO}$  für 100.000 Teile Wasser an. Auch wenn Magnesiumsalze vorhanden sind, drückt man diese in äquivalenten Mengen  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaO}$  aus. Der dadurch verursachte Fehler ist verschwindend klein, da die Magnesiumsalze gegenüber den Kalziumsalzen nur in sehr kleiner Menge vorkommen. Erhitzt man ein Wasser, welches neben Kalziumbikarbonat noch Kalziumsulfat enthält, zum Sieden, so wird das erstere unter Abscheidung von Kalziumkarbonat zersetzt:



während das Kalziumsulfat in Lösung bleibt. Die durch die Anwesenheit von Erdalkalibikarbonaten verursachte Härte verschwindet beim Kochen. Man nennt diese Härte die vorübergehende, zum Unterschiede von der bleibenden Härte, welche durch die Anwesenheit von Erdalkalisalzen der starken Säuren, hauptsächlich von Kalziumsulfat, bedingt wird. Die Summe der vorübergehenden (temporären) und der bleibenden (permanenten) Härte gibt die Gesamthärte.

Nach O. Hehner läßt sich nun sowohl die vorübergehende als auch die bleibende Härte auf alkalimetrischem Wege sehr genau wie folgt bestimmen:

#### a) Bestimmung der vorübergehenden Härte.

Man mißt 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in eine weiße Berliner Porzellanschale ab, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu, titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, bis der erste Umschlag von Gelb in Orange auftritt, und berechnet aus dem Verbräuche der Salzsäure die Menge des Kalziumkarbonats.

Beispiel: 100 *ccm* Wasser erforderten 2.5 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure.

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure  $\frac{\text{CaCO}_3}{20} = 5.005 \text{ g CaCO}_3$  neutralisieren, so neutralisiert 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure 0.005005 *g*  $\text{CaCO}_3$ , und 2.5 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure  $0.005005 \cdot 2.5 = 0.0125 \text{ g CaCO}_3$ .

100 *ccm* Wasser enthalten demnach 0.0125 *g*  $\text{CaCO}_3$  und somit 100.000 *ccm* Wasser 12.5 *g*  $\text{CaCO}_3$ .

<sup>1)</sup> In England drückt man die Härte in grains pro gallon aus (70.000 grains = 1 gallon).

Die vorübergehende Härte beträgt also 12·5 französische Grade, oder da:

$$\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \quad \text{CaO} \\ 100:1 : 56:1 = 12:5 : x \\ x = \frac{56 \cdot 1 \cdot 12 \cdot 5}{100 \cdot 1} = 7 \cdot 0 \text{ deutsche Grade.} \end{array}$$

#### b) Bestimmung der bleibenden Härte.

Eine neue Probe von 100 *ccm* des Wassers versetzt man mit einem Überschusse an  $\frac{1}{10}$  n. Natriumkarbonatlösung, verdampft im Wasserbade zur Trockene, nimmt mit wenig frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser auf, filtriert, wäscht den Rückstand viermal mit heißem Wasser aus, läßt erkalten und titriert das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure zurück. Zieht man die verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure von der angewendeten Menge Natriumkarbonatlösung ab, so gibt die Differenz die Menge  $\frac{1}{10}$  n. Natriumkarbonat an, welche zur Fällung der Erdalkalisalze der starken Säuren erforderlich war.

Beispiel: 100 *ccm* Wasser + 10 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden zur Trockene verdampft, der Eindampfrückstand mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure titriert. Es wurden 8·7 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure hierzu verwendet. Zur Fällung des Kalziumsulfats wurden somit  $10 - 8 \cdot 7 = 1 \cdot 3$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumkarbonat verwendet, entsprechend:

$1 \cdot 3 \cdot 0 \cdot 005 = 0 \cdot 0065$  *g*  $\text{CaCO}_3$  pro 100 *ccm* Wasser und  $6 \cdot 5$  *g*  $\text{CaCO}_3$  pro 100·000 *ccm* Wasser.

Die bleibende Härte beträgt daher 6·5 französische Härtegrade oder  $6 \cdot 5 \cdot 0 \cdot 56 = 3 \cdot 64$  deutsche Härtegrade.

Bemerkung: Absolut zuverlässige Resultate liefert die Hehnersche Härtebestimmungsmethode nur dann, wenn das Wasser keine Alkalikarbonate enthält, was bei Trink- und Brauchwässern meistens der Fall ist. Zur Bestimmung des Erdalkaligehaltes von Mineralwässern eignet sich selbstredend diese Methode nicht.<sup>1)</sup>

#### 10. Bestimmung von Erdalkalisalzen starker Säuren.

Die Bestimmung ergibt sich im wesentlichen aus dem Vorhergehenden. Man fällt das Erdalkalisalz mit überschüssiger titrierter Natriumkarbonatlösung und bestimmt nach der Filtration den Überschuß des Natriumkarbonats durch Zurücktitrieren mit titrierter Säure.

<sup>1)</sup> Für Genaueres über die Härtebestimmung des Kesselspeisewassers, verweise ich auf die Arbeit von D. Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 193 ff.

**Ausführung:** Es liege eine salzsaure Kalziumchloridlösung vor. Man bringt sie in einen Meßkolben, fügt einige Tropfen Methylorange, dann Natronlauge bis zum Neutralpunkt und hierauf einen Überschuß an titrierter Natriumkarbonatlösung hinzu, erhitzt bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist, läßt erkalten, verdünnt bis zur Marke, nicht, filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas, titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats den Überschuß des Natriumkarbonats mit titrierter Säure zurück und berechnet aus dem Verbrauch des Natriumkarbonats die Menge des Erdalkalimetalles.

**Bemerkung:** In ähnlicher Weise lassen sich andere Metalle, welche durch Natriumkarbonat quantitativ gefällt werden, bestimmen.

### Azidimetrie.

Das Messen der Säuren geschieht mittels titrierter Laugen oder man übersättigt die Säure mit einer titrierten Lauge und mißt den Überschuß der letzteren mit einer titrierten Säure zurück. Diese letzte Methode erfordert jedoch mehr Ablesungen und es ist daher die erstere vorzuziehen.

#### 1. Bestimmung des Säuregehaltes von verdünnten starken Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Man bestimmt das spezifische Gewicht mittels eines Aräometers und erfährt so, nach den im Anhang angegebenen Tabellen, annähernd den Gehalt. Nun verdünnt man eine abgewogene Probe der Säure, so daß sie ungefähr die Stärke der zur Verfügung stehenden Lauge erhält und titriert wie folgt:

1. Man mißt eine Probe der verdünnten Säure (20–25 *ccm*) in ein Becherglas ab, fügt Methylorange hinzu und läßt die titrierte Lauge aus der Bürette bis zur Gelbfärbung zuffießen.

2. Man bringt die unbekannt verdünnte Säure in die Bürette und titriert damit eine abgemessene Probe der Normallauge.

3. Man versetzt die abgemessene Probe der verdünnten Säure <sup>1)</sup> mit Phenolphthalein und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Barytlösung oder mit kohlenstoffsaurefreier Natronlauge.

**Beispiel:** Es steht eine  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge zur Verfügung.

Die zu untersuchende Salzsäure hatte bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1.122, entsprechend ungefähr 24% HCl.

Nun entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge:  $\frac{\text{HCl}}{2} = \frac{36.458}{2} =$

<sup>1)</sup> Wendet man Phenolphthalein als Indikator an, so muß die ursprüngliche Säure mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser verdünnt werden.

= 18.229 g HCl und 100 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge entsprechen 1.8239 g HCl. Wir sollten daher:

$$100 : 24 = x : 1.8229$$

$$x = \frac{182.29}{24} = 7.595 \text{ g der Salzsäure}$$

abwägen und auf 100 *ccm* verdünnen, und würden dann eine  $\frac{1}{3}$  n. Säure erhalten. Da es aber nicht leicht ist, genau diese Menge Salzsäure abzuwägen, so wägen wir ungefähr 8 g ab. Das spezifische Gewicht beträgt 1.122, folglich nehmen 8 g der Säure

$$\frac{8}{1.122} = 7.1 \text{ ccm ein. Wir tariieren ein Wäggläschen mit einge-}$$

schliffenem Stöpsel, messen 7 *ccm* der Säure in dasselbe ab und wägen genau. Das Gewicht sei = 7.9623 g. Mittels eines Trichters gießt man die abgewogene Säure in einen 100 *ccm* Kolben, verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt gehörig durch und titriert 25 *ccm* der verdünnten Lösung nach einer der oben angegebenen Methoden.

25 *ccm* der verdünnten Säure verbrauchten 25.8 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lauge, mithin würden 100 *ccm* der verdünnten Säure (= 7.9623 g der ursprünglichen Säure) 25.8 . 4 = 103.2 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lauge verbrauchen, entsprechend: 103.2 . 0.018229 = 1.8813 g HCl und in Prozenten:

$$7.9623 : 1.8812 = 100 : x$$

$$x = \frac{188.12}{7.9623} = 23.6\% \text{ HCl.}$$

Bemerkung: Statt wie oben die ursprüngliche Säure abzuwägen, kann man sie abmessen und aus den gefundenen Volumprozenten durch Division mit dem aräometrisch gefundenen spezifischen Gewicht die Gewichtsprocente berechnen. Da aber das auf aräometrischem Wege gefundene spezifische Gewicht nicht sehr genau ist, so ist es besser wie oben angegeben zu verfahren.<sup>1)</sup>

#### Analyse des käuflichen wasserhaltigen Zinnchlorids.

Das Zinnchlorid, wie es zum Beschweren der Seide verwendet wird, kommt vor als festes Salz ( $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) oder in konzentrierter wässriger Lösung von ungefähr 50° Bé.

Die Lösung wird bereitet durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzsäure und Oxydation des entstandenen Zinnchlorürs entweder mit Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat. Das Präparat sollte

<sup>1)</sup> Hat man das spezifische Gewicht unter Anwendung aller Kautelen auf pyknometrischem Wege (vgl. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik) bestimmt, so ist es einerlei, nach welcher Methode die Bestimmung ausgeführt wird.

keine freie Säure, namentlich nicht Salpetersäure, kein Zinnchlorür und auch kein Eisen enthalten.

Man prüfe daher zunächst qualitativ auf diese Körper:

Auf Zinnchlorür, durch Lösen des Salzes in Wasser (oder Verdünnen der konzentrierten Lösung) und Versetzen mit Mercurichlorid.

Weißer Fällung von Mercuriochlorid zeigt Zinnchlorür an.

Auf Salpetersäure prüfe man mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure.

Auf Schwefelsäure (herrührend von schwefelsäurehaltiger Salzsäure) prüfe man mit Baryumchlorid.

Auf Eisen prüfe man mit Rhodankalium.

Das feste Salz ( $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ), welches durch Behandeln des wasserfreien Zinntetrachlorids mit der berechneten Menge Wasser bereitet wird, ist immer sehr rein.

Die gravimetrische Bestimmung des Chlors und Zinns in diesen Präparaten ist Seite 235 beschrieben worden.

Wir wollen hier die volumetrische Bestimmung des Chlors in dem Zinnchlorid besprechen.

Verdünnt man das Zinnchlorid mit Wasser, so wird das Salz hydrolytisch zersetzt:



und die Lösung reagiert stark sauer.

Versetzt man die stark mit Wasser verdünnte Lösung mit Methylorange und hierauf mit titrierter Natronlauge bis eben zur Gelbfärbung, so läßt sich aus der verbrauchten Menge Natronlauge das Chlor berechnen, vorausgesetzt, daß keine anderen Säuren zugegen sind. Nach der Titration der Säure mit Natronlauge enthält die Lösung alles Chlor, das vorher an das Zinn gebunden war, als Chlornatrium. War aber die Zinnlösung, wie oben erwähnt, durch Oxydation mit Kaliumchlorat oder Nitrat erzeugt, so erhält die Lösung außer dem durch Natronlauge gemessenen Chlor noch das Chlor des verwendeten Kaliumchlorats oder Nitrats<sup>2)</sup> als Chlorkalium. Um auch dieses zu bestimmen, versetzt man die Lösung, nach der Titration der Säure mit Natronlauge, mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung als Indikator und titriert das Gesamtchlor mit  $\frac{1}{2}$ normaler Silberlösung. (Vergl. S. 534.)

Findet man auf diese Weise erheblich mehr Chlor als nach der Titration mit Natronlauge, so ist die Differenz als Chlorkalium in Rechnung zu bringen. Findet man dagegen weniger Chlor, so

<sup>2)</sup> Das Kaliumnitrat setzt sich mit der überschüssig vorhandenen Salzsäure zu Chlorid um und die überschüssige Säure wird nachher durch Eindampfen der Lösung möglichst vertrieben.

ist das Vorhandensein anderer freier Säuren, wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, bewiesen.

Um ein Bild von der Genauigkeit einer derartigen Analyse zu geben, führe ich folgende Belegzahlen an:

Eine Probe festes Zinnchlorid ( $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde zunächst, wie auf Seite 235 angegeben, gravimetrisch analysiert.

Sie enthielt: Chlor =  $42.02\%$   
und Zinn =  $34.73\%$ .

Hierauf wurden zwei Proben, wie oben angegeben, mit Natronlauge und dann mit Silberlösung titriert:

A.  $0.8533 \text{ g}$  Zinnsalz verbrauchten:  $20.06 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Natronlauge  
und  $20.34 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Silberlösung

Da  $1 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Lösung  $0.017725 \text{ g}$  Chlor anzeigen, so zeigen  
 $20.06 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Natronlauge:  $20.06 \cdot 0.017725 = 0.35556 \text{ g}$   
Chlor an, entsprechend:  $41.67\%$  Cl

$20.34 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Silberlösung zeigen:  $20.34 \cdot 0.017725 = 0.36053 \text{ g}$   
Chlor an, entsprechend:  $42.25\%$  Cl.

B.  $0.8383 \text{ g}$  Zinnsalz verbrauchten:  $19.79 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Natronlauge  
und  $19.92 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Silberlösung

$19.79 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Natronlauge zeigen:  $19.79 \cdot 0.017725 = 0.35078 \text{ g}$   
Chlor an, entsprechend:  $41.84\%$  Cl  
und

$19.92 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n.}$  Silberlösung zeigen:  $19.92 \cdot 0.017725 = 0.35308 \text{ g}$   
Chlor an, entsprechend:  $42.12\%$  Cl.

Das analysierte Zinnsalz war fast frei von Kaliumchlorid, wie sich aus der nahen Übereinstimmung der Titrations mit Natronlauge und Silberlösung ergibt. Bei Abwesenheit von freier Salzsäure läßt sich aus dem durch Titration mit Natronlauge ermittelten Chlor, das Zinn recht genau berechnen.

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Cl} \quad \text{Sn} \\ 141.80 : 119.0 = 41.75^1) : x \\ x = 35.03\% \text{ Zinn statt } 34.73\%, \text{ gravimetrisch gefunden.} \end{array}$$

Bemerkung: Die Berechnung des Zinns aus dem durch Titration mit Natronlauge gefundenen Chlor ist nur dann zuverlässig, wenn keine freie Salzsäure zugegen ist, und da man das nie von vornherein wissen kann, so dient diese Bestimmung nur als Kontrolle der gravimetrischen.

## 2. Bestimmung des Säuregehaltes von rauchenden Säuren.

Höchst konzentrierte Säuren müssen stets abgewogen werden, weil sonst erhebliche Verluste durch Verdampfung entstehen. Das

<sup>1)</sup>  $41.75$  ist das Mittel aus den beiden durch Natronlauge gefundenen Werten.



Abwägen der Säure geschieht am besten in der Lunge-Rey'schen Kugelhahnpipette (Fig. 79).

Zunächst entfernt man das unten angeschliffene Rohrstück, beschickt dasselbe mit ca.  $\frac{1}{2}$  *ccm* Wasser und wägt dieses getrennt aber gleichzeitig mit der trockenen Kugelhahnpipette. Hierauf schließt man den unteren und öffnet den oberen Hahn und erzeugt Minderdruck in der Kugel durch Saugen an dem Verlängerungsrohre des oberen Hahnes und Schließen des letzteren. Nun taucht man die trockene Spitze der Kugelhahnpipette in die rauchende Säure (höchst konzentrierte rauchende Schwefelsäure, Oleum, ist fest und muß vorher durch gelindes Erwärmen verflüssigt werden) und öffnet den unteren Hahn. Hiedurch steigt die Säure in die Pipette empor. Sobald die unterhalb des unteren Hahnes befindliche Röhrenerweiterung  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen. Man darf die Flüssigkeit nicht bis zum Hahne emporsteigen lassen.

Nun wischt man die außen an der Pipettenspitze haftende Säure sorgfältig mit Filtrierpapier ab, setzt das angeschliffene Schutzrohr auf und wägt. Die abgewogene Säure soll 0.5—1 *g* betragen. Dann taucht man die Pipettenspitze in ca. 100 *ccm* destilliertes Wasser, welches sich in einem Becherglase befindet und öffnet zuerst den oberen, dann den unteren Hahn, wobei die Säure ohne Verlust in das Wasser fließt. Die in der Pipette verbleibenden Säurereste entfernt man durch Einspritzen von Wasser durch das obere Röhrenstück. Auch den Inhalt des Schutzrohres spült man zu der Hauptmenge im Becherglase.

Im Falle es sich um die Bestimmung von Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, versetzt man die Lösung sofort mit Methylorange und titriert mit  $\frac{1}{2}$  normaler Natronlauge. Bei Salpetersäure setzt man zunächst einen Überschuß der  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge zu, fügt erst dann Methylorange hinzu und titriert den Überschuß der Lauge mit  $\frac{1}{2}$  n. Salzsäure zurück.<sup>1)</sup> In Ermangelung einer Kugelhahnpipette kann man sehr gut wie folgt verfahren: Man bläst eine sehr dünnwandige Kugel von ca. 1 *ccm* Inhalt, welche in zwei kapillare Röhren ausläuft. Nach dem Wägen der Kugel verbindet man die obere Kapillare derselben mit einer kleinen, beiderseits offenen und mit Kautschukschläuchen versehenen Kugelhöhre. Die beiden Kautschukschläuche sind durch Quetschhähne abgeschlossen. Die Füllung der Kugel geschieht genau so wie bei der Kugelhahnpipette.

<sup>1)</sup> Auf diese Weise wird die schädliche Wirkung der fast nie fehlenden salpetrigen Säure vermieden (vgl. S. 421).

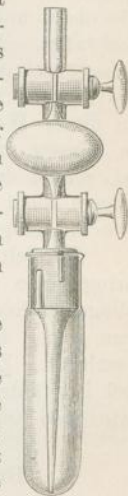


Fig. 79.

Man schließt den unteren und öffnet den oberen Quetschhahn und erzeugt Minderdruck in der Kugel durch Saugen am oberen Schlauch und Schließen des Quetschhahnes während des Saugens. Zur Füllung der gewogenen Kugelhöhre taucht man deren untere Spitze in die Säure und öffnet den unteren Quetschhahn. Ist die Kugel ca.  $\frac{1}{3}$  voll, so schließt man den Quetschhahn und schmilzt die obere und nach dem Abwischen auch die untere Kapillare zu und wägt. Nun bringt man in eine Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel ca. 100 *ccm* Wasser, wirft die Kugel hinein, verschließt die Flasche und zertrümmert die Kugel durch heftiges Schütteln. In dieser Weise kann man auch das stärkste Oleum ohne Verlust in Wasser auflösen, was mittels der Kugelhahnpipette nicht möglich ist, sobald das Oleum 70 und mehr Prozent  $\text{SO}_3$  enthält. Ist das Oleum nicht so stark, so kann man die Kugel in ähnlicher Weise wie die Kugelhahnpipette entleeren.

Handelt es sich um die Analyse des festen Anhydrids, so bringt man nach Stroof einige Stücke davon in ein trockenes Wägegläschen und versetzt mit so viel konzentrierter Schwefelsäure von genau bekanntem  $\text{SO}_3$ -Gehalt, daß ein etwa 70%iges Oleum resultiert. Zur Beförderung der Lösung erwärmt man auf 30—40° bei lose aufgesetztem Stöpsel. Das so erhaltene Oleum wird nun wie oben angegeben analysiert.

#### Berechnung des $\text{SO}_3$ -Gehaltes eines Oleums.

Die obige Titration gibt nur die Summe des  $\text{SO}_3$  an, also das der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und das freie  $\text{SO}_3$  + dem nie fehlenden  $\text{SO}_2$ . Man bestimmt daher in einer besonderen Probe das  $\text{SO}_2$  durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung (Jodometrie), zieht eine der verbrauchten Jodlösung äquivalente Menge  $\frac{1}{2}$  n. Lauge von der zur Titration der Gesamtsäure verwendeten  $\frac{1}{2}$  n. Lauge ab und berechnet aus der Differenz die Menge des  $\text{SO}_3$  (also das der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und das freie  $\text{SO}_3$ ).

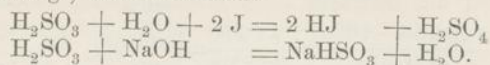
Was ist nun die der verbrauchten  $\frac{1}{10}$  n. Jodmenge äquivalente  $\frac{1}{2}$  n. Lauge?

Da 5 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung = 1 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lösung, so ist

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } = \frac{1}{5} \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. } "$$

Hätte man zur Titration der Gesamtsäure *T ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lauge und zur Bestimmung des  $\text{SO}_2$  *t ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung verwendet, so müßten nach obigem von den verbrauchten *T ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lauge  $\frac{t}{5}$  *ccm* abgezogen werden, um die zur Neutralisation des Gesamt- $\text{SO}_3$  nötige Menge der  $\frac{1}{2}$  n. Lauge zu erhalten. Dies ist falsch, wie

folgende Überlegung lehrt. Die Zersetzungsgleichungen von schwefliger Säure und Jod einerseits und Natriumhydroxyd (bei Anwendung von Methylorange) andererseits sind:



Es zeigen demnach 2 G. At. Jod ebensoviel  $\text{SO}_2$  an, wie 1 G. Mol. NaOH, oder 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jod und  $\frac{1}{2}$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lauge (=  $\frac{1}{10}$  *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Lauge) zeigen dieselbe Menge  $\text{SO}_2$  an. Die zur Neutralisation des Gesamt- $\text{SO}_3$  verbrauchte Lauge ist daher nicht  $T - \frac{t}{5}$ , sondern  $T - \frac{t}{10}$ .

Die Ausrechnung des  $\text{SO}_3$  erfolgt durch indirekte Analyse.

Nehmen wir an, das Oleum bestünde aus

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{SO}_4 = x \\ \text{SO}_3 = y \\ \text{SO}_2 = a \\ \hline 100 \end{array}$$

so ist  $100 - a = x + y$ .

Zur Berechnung von  $x$  und  $y$  bedürfen wir einer zweiten Gleichung, die aus der Titration der Gesamtschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erhalten wird. Nehmen wir die so gefundene Gesamtschwefelsäure  $p$ , so haben wir:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{SO}_3 \\ x + y = 100 - a \\ x + my = p \quad (\text{H}_2\text{SO}_4) \end{array}$$

woraus 
$$y = \frac{p + a - 100}{m - 1} = \% \text{SO}_3$$

und  $x = 100 - (a + y) = \% \text{H}_2\text{SO}_4$ .

In Gleichung 2 ist  $m = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} = \frac{98.076}{80.06} = 1.2250$

und  $m - 1 = 0.2250$ .

Beispiel: <sup>1)</sup>

3.5562 g Oleum wurden auf 500 *ccm* verdünnt und davon 100 *ccm* = 0.71124 g Oleum zur Analyse verwendet.

1. 100 *ccm* verbrauchten 5.40  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 5.4 .  
0.003203 = 0.017296 g  $\text{SO}_2$  = 2.43%  $\text{SO}_2$  =  $a$ .

2. 100 *ccm* verbrauchten bei der Titration der Gesamtsäure mit Methylorange 34.40 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge.

Davon ab für  $\text{SO}_2$  0.54 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge,

bleibt 33.86 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge zu Neutralisation der Gesamtschwefelsäure:

<sup>1)</sup> Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1895, S. 221.



Beispiel:

Oleum A habe 25·5%  $\text{SO}_3 = a$ .

Die Schwefelsäure habe 98·2%  $\text{H}_2\text{SO}_4 = c$ .

Das gewünschte Oleum soll 19·0%  $\text{SO}_3$  enthalten.

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$x = \frac{100 (25\cdot5 - 19\cdot0)}{444 - 19\cdot0 - 4\cdot44\cdot 98\cdot2} = \frac{650}{27} = 24\cdot07 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Wir müssen also 24·07 g der 98·2%igen Schwefelsäure zu 100 g des 25·5%igen Oleums zusetzen, um ein solches von 19·0%  $\text{SO}_3$  zu erhalten.

#### Titrierung von Salzen des Hydroxylamins\*.

Salzsaures Hydroxylamin verhält sich neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphthalein. Versetzt man daher eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Phenolphthalein und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Alkali, so wird Rotfärbung eintreten, wenn die Gesamtsäure durch das Alkali neutralisiert ist. Die Bestimmung der freien Salzsäure, in einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, ist bei Anwendung von Phenolphthalein nicht möglich, dagegen leicht bei Anwendung von Methylorange. Romijn (Zeitschr. f. anal. Ch. 36 [1897] S. 19) verwendet zur Titration der Säure eine  $\frac{1}{10}$  n. Boraxlösung.

#### Fluorwasserstoffsäure.

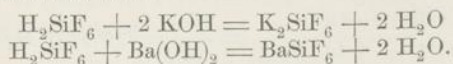
1000 ccm n. Lauge = HF = 20·008 g HF.

Fluorwasserstoffsäure läßt sich mit Alkalien bei Anwendung von Lackmus oder Methylorange nicht titrieren, leicht dagegen bei Anwendung von Phenolphthalein. Man versetzt die Säure, die man mittels einer mit Bienenwachs ausgekleideten Pipette abmißt, in einer Platinschale mit einem Überschuß von kohlenstofffreier Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert den Überschuß der Lauge mit titrierter Säure in der Hitze zurück (vgl. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, S. 33).

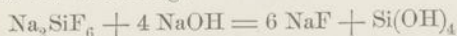
#### Kieselfluorwasserstoffsäure.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ccm n. KOH- oder Ba(OH)}_2\text{-Lösung} &= \frac{\text{H}_2\text{SiF}_6}{2} = \\ &= \frac{144\cdot416}{2} = 72\cdot208 \text{ g } \text{H}_2\text{SiF}_6. \end{aligned}$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure läßt sich nur mit Kalilauge oder Barytwasser bei Gegenwart von Alkohol,<sup>1)</sup> unter Anwendung von Phenolphthalein oder Lackmoid als Indikator, in der Kälte titrieren. Es bildet sich dabei das unlösliche Kalium- beziehungsweise Barymsalz der Kieselfluorwasserstoffsäure, welches aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden wird:



Versucht man die Titration mit Natronlauge auszuführen, so erhält man ganz unbrauchbare Zahlen, weil das lösliche Kieselfluornatrium gemäß der Gleichung:

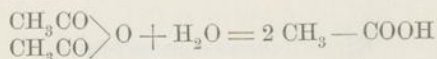


durch Natron weiter, aber nur allmählich, zersetzt wird, so daß man keinen deutlichen Endpunkt der Reaktion konstatieren kann.

#### Bestimmung von organischen Säuren.

Bei der Titration von organischen Säuren darf Methylorange als Indikator nicht verwendet werden, sondern statt dessen Phenolphthalein oder Lackmus. Ist gleichzeitig Kohlensäure anwesend, so muß man die Titration in der Hitze ausführen (vgl. S. 430.) Am besten ist es, die organische Säure mit kohlensäurefreiem Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{2}$  n. Barytwasser in der Kälte zu titrieren.

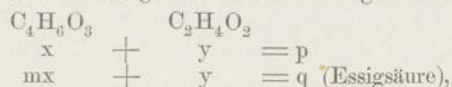
**Aufgabe:** Es soll der Gehalt eines Essigsäureanhydrids bestimmt werden. Die einzige in Betracht kommende Verunreinigung des destillierten Produkts ist die Essigsäure. Es handelt sich also darum, in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Essigsäure die beiden Bestandteile zu bestimmen, eine Aufgabe, die nur durch indirekte Analyse gelöst werden kann. Man wägt eine Probe des Gemisches in ein kleines Glasröhrchen ab und wirft es in einen mit einer gemessenen Menge titrierten Barytwassers beschickten Kolben, versieht den letzteren mit einem kleinen Kühler, der oben ein Natronkalkrohr trägt und erwärmt gelinde, bis das Öl sich vollständig gelöst hat; es wird dabei in Essigsäure verwandelt:



und letztere durch das Baryumhydroxyd neutralisiert. Nach Beendigung der Reaktion fügt man einen Tropfen Phenolphthalein hinzu

<sup>1)</sup> Man versetzt die zu titrierende Lösung mit dem gleichen Volum an absolutem Alkohol.

und läßt titrierte Säure bis zur Entfärbung der Lösung einfließen. Aus der Säuremenge berechnet sich der Überschuß an Baryumhydroxyd und dieses, von der ursprünglich verwendeten Menge des Baryumhydroxyds abgezogen, gibt die zur Neutralisation der schon fertig vorhandenen, sowie der aus dem Anhydrid gebildeten Essigsäure erforderliche Menge Baryumhydroxyd an. Aus den gewonnenen Daten lassen sich folgende zwei Gleichungen aufstellen:



woraus sich  $x$  berechnet zu:

$$x = \frac{1}{m-1}(q-p)$$

Hierin ist  $m = \frac{2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{120 \cdot 064}{102 \cdot 048} = 1 \cdot 17655$  und

$$\frac{1}{m-1} = 5 \cdot 6641.$$

Beispiel: Das vollständig wasserhelle Präparat einer bekannten Firma gab folgendes Resultat. 0·9665 g des Präparats wurden zum Versuch verwendet.

200 ccm Barylösung	erforderten	187·79 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl
200 ccm „	+ 0·9665 g Subst.	6·03 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl
daher erforderten 0·9665 g Substanz		181·76 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl

oder eine dieser äquivalenten Menge  $\frac{1}{10}$  n. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung zur Neutralisation. Diese entsprechen aber:

$$181 \cdot 76 \cdot 0 \cdot 0060032 = 1 \cdot 0911 \text{ g Essigsäure} = q.$$

Setzen wir die Werte von  $p$  und  $q$  in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$x = 5 \cdot 6641 (1 \cdot 0911 - 0 \cdot 9665) = 0 \cdot 7057 \text{ g Anhydrid}$$

und in Prozenten:

$$0 \cdot 9665 : 0 \cdot 7057 = 100 : x$$

$$x = 73 \cdot 02\% \text{ Essigsäureanhydrid.}$$

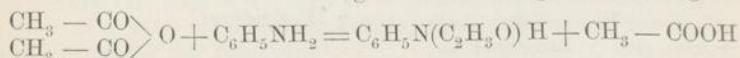
Das Präparat bestand daher aus:

$$\begin{array}{r} \text{Essigsäureanhydrid} = 73 \cdot 02\% \\ \text{Essigsäure} = 26 \cdot 98\% \\ \hline 100 \cdot 0\% \end{array}$$

Bemerkung. Essigsäureanhydrid wird auch durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verseift. Man schüttelt die abgewogene Substanz in einen Kolben mit Wasser, bis keine Anhydrid-tropfen mehr zu erkennen sind und titriert hierauf die gebildete

Essigsäure mit Barytwasser, unter Anwendung von Phenolphthalein. So erhält man dieselben Resultate wie nach der oben beschriebenen Methode, jedoch nur dann, wenn das zur Verseifung verwendete Wasser kohlenstofffrei ist. Es ist daher stets sicherer, die Verseifung mit Barytwasser vorzunehmen.

In manchen Fabriken verwendet man zur Analyse des Essigsäureanhydrids die Methode von Menschutkin und Wasiljeff. Sie beruht darauf, daß Essigsäureanhydrid beim Behandeln mit frisch destilliertem Anilin nach der folgenden Gleichung Azetanilid gibt:



während Essigsäure mit Anilin keine Azetanilidbildung eingeht. Man behandelt daher 2—3 g des käuflichen Essigsäureanhydrids in einem trockenen Wäggläschen mit 4—6 ccm frisch destilliertem Anilin, verschließt und schüttelt kräftig durch. Das Anhydrid verbindet sich sofort, unter bedeutender Temperaturerhöhung, mit dem Anilin. Nach dem Erkalten spült man den erstarrten Inhalt des Glases mit absolutem Alkohol in ein Becherglas, fügt Phenolphthalein hinzu und titriert die gebildete und schon vorhandene Essigsäure mit  $\frac{1}{2}$  n. Lauge.

Wir hätten dann:

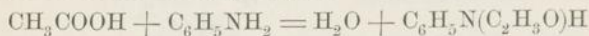
$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 & + & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ x & + & y = p \\ mx & + & y = q \text{ (Essigsäure)} \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$x = \frac{p - q}{1 - m} = 2.4288 \quad (p - q)$$

$$\text{In dieser Gleichung ist } m = \frac{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{60.032}{102.048} = 0.58827.$$

Nach dieser Methode erhält man übereinstimmende, aber viel zu hohe Resultate; ja bis zu 14 und 16% zu hohe. Der Grund hievon ist folgender. Obwohl Eisessig mit Anilin in der Kälte gar nicht reagiert, so geschieht dies sehr leicht in der Wärme. Läßt man daher ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf Anilin einwirken, so tritt eine so starke Erwärmung ein, daß auch der Eisessig zum Teil Anilidbildung eingeht:



wodurch man naturgemäß zu wenig Essigsäure bei der Titration und infolgedessen viel zu hohe Werte für das Anhydrid findet. So fanden die Herren Dürsteler und Großmann in diesem Laboratorium in einem und demselben Präparat nach der Verseifungs-

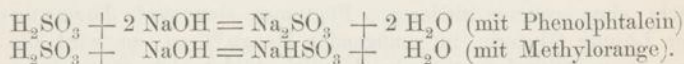


methode 85·08% und nach der Anilinmethode 99·73% Anhydrid, also 14·65% zu viel Anhydrid!

Vor der Verwendung dieser Methode muß ich warnen.

### Bestimmung der schwefligen Säure.

Handelt es sich um die Bestimmung der schwefligen Säure allein, so geschieht dies stets nach Volhard auf jodometrischem Wege; häufig aber ist man gezwungen, diese Säure auf azidimetrischem Wege zu bestimmen (vgl. Analyse des Oleums, S. 450). Je nachdem nun die Titration unter Anwendung von Phenolphthalein oder Methylorange geschieht, erhält man einen durchaus verschiedenen Verbrauch an Alkali.

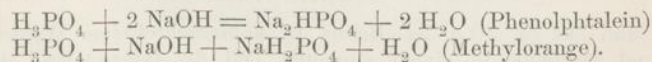


NaHSO<sub>3</sub> verhält sich sauer gegenüber Phenolphthalein, neutral gegen Methylorange. Man braucht daher, um die gleiche Menge schweflige Säure zu neutralisieren, doppelt so viel Natronlauge mit Phenolphthalein als mit Methylorange. Am genauesten fallen die Titrationen bei Anwendung von Methylorange aus, weil die stets vorhandene Kohlensäure auf diesen Indikator fast ohne Einwirkung ist, während Phenolphthalein ganz bedeutend dadurch beeinflußt wird.

### Bestimmung der Orthophosphorsäure.

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich sauer zu Phenolphthalein, neutral zu Methylorange, während sich Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> neutral zu Phenolphthalein und basisch zu Methylorange verhält.

Man erhält also bei der Titration von freier Phosphorsäure mit Normallaugen folgende Reaktionen:



Reaktion 1 ist nicht ganz scharf, weil schon das ganz reine Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ganz schwach alkalisch gegen Phenolphthalein reagiert; das Dinatriumphosphat wird in geringem Grade hydrolytisch dissoziiert:



Am schärfsten läßt sich die Titration in kalter, konzentrierter, natriumchloridhaltiger Lösung ausführen.

### Bestimmung der Borsäure.

Die freie Borsäure ist ohne Wirkung auf Methylorange, daher lassen sich Alkaliborate unter Anwendung dieses Indikators mit Salz- und Salpetersäure leicht titrieren, weniger gut mit Schwefelsäure, weil kein scharfer Umschlag der Farbe zu konstatieren ist. Mit Phenolphthalein findet ein allmähliches Abblenden der roten Farbe statt, so daß kein deutlicher Endpunkt wahrgenommen werden kann. Versetzt man eine wässrige Borsäurelösung mit Phenolphthalein und läßt langsam Natronlauge zufließen, so tritt nach einiger Zeit eine ganz blasse Rotfärbung auf, die auf weiteren Alkalizusatz an Intensität zunimmt. Die erste Rosannance tritt auf, bevor alle Borsäure in Natriummetaborat übergeführt ist, weil eben letzteres Salz ganz merklich hydrolytisch dissoziiert wird. Die freie Borsäure läßt sich nicht ohne weiteres titrieren. Fügt man aber nach Jörgensen<sup>1)</sup> der Lösung Glycerin in genügender Menge<sup>2)</sup> zu, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt (wahrscheinlich bildet sich eine etwas stärkere komplexe Säure, die Glycerinborsäure:  $(C_3H_5O_2OH)B(OH)_3$ ) und es findet auf Zusatz von Natronlauge, sobald auf 1 Mol.  $B(OH)_3$  1 Mol. NaOH in der Lösung vorhanden ist, ein scharfer Umschlag von farblos in rot statt. Enthält die Lösung zu wenig Glycerin, so tritt der Umschlag zu früh ein, wovon man sich leicht durch Zusatz von noch mehr Glycerin überzeugen kann. Verschwindet die rote Farbe, so fügt man noch mehr Natronlauge zu bis zu ihrem Wiederauftreten. Der richtige Endpunkt ist erreicht, wenn die rote Farbe auf weiteren Zusatz von Glycerin nicht mehr verschwindet. Da das Glycerin des Handels oft sauer reagiert, so muß es vor dem Gebrauch genau mit Natronlauge neutralisiert werden. Hauptbedingung für die Erlangung von richtigen Resultaten ist die völlige Abwesenheit von Kohlensäure.

#### Anwendung:

#### Bestimmung des Borsäuregehaltes eines kohlenstofffreien Alkaliborats.<sup>3)</sup>\*

Man löst ca. 30 g des Borats in kohlenstofffreiem Wasser zu 1 l und bestimmt in einem aliquoten Teil das Gesamtalkali durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  n. Salzsäure und Methylorange als Indikator. Hierauf nimmt man eine neue Probe der Boratlösung, neutralisiert genau durch Zusatz der aus dem vorigen Versuche ermittelten Menge  $\frac{1}{2}$  n. Salzsäure, fügt zu dieser Lösung, welche die Borsäure in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Nahrungsm. IX, S. 389 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 5.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 549.

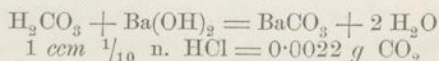
<sup>3)</sup> M. Hönig u. G. Spitz, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 549.

freiem Zustand enthält, 2—3 Tropfen Phenolphthalein und für je 1.5 g Borat ca. 50 ccm Glycerin, titriert mit  $\frac{1}{2}$  n. Natronlauge auf rot, setzt noch 10 ccm Glycerin hinzu, wobei meistens Entfärbung eintritt und titriert weiter auf rot. Hierauf fügt man wieder 10 ccm Glycerin hinzu etc., bis auf erneuten Glycerinzusatz die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Enthält das Borat gleichzeitig Karbonat, so neutralisiert man die in einem Kolben befindliche Probe, wie oben angegeben, mit Salzsäure, kocht einige Minuten mit aufgesetztem Kühler,<sup>1)</sup> um die Kohlensäure zu vertreiben, läßt erkalten, spült den Kühler in den Kolben aus und verfährt wie oben angegeben.

### Bestimmung der Kohlensäure.

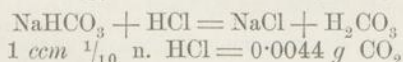
#### a) Bestimmung von freier Kohlensäure.

Liegt eine verdünnte wässrige Lösung von Kohlensäure vor, so ermittelt man den Kohlensäuregehalt durch Versetzen derselben mit einem Überschusse von titriertem Baryumhydroxyd und Zurücktitrieren des Überschusses des letzteren mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator:



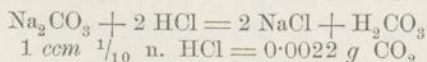
#### b) Bestimmung von Bikarbonatkohlensäure.

Man titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl und Methylorange:



#### c) Bestimmung von Karbonatkohlensäure.

Man titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl und Methylorange:<sup>2)</sup>



#### d) Bestimmung von freier Kohlensäure neben Bikarbonatkohlensäure.

Man titriert eine Portion, nach Zusatz von Methylorange, mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl und berechnet die Bikarbonatkohlensäure nach b.

<sup>1)</sup> Der Kühler dient zum Zurückhalten etwa von den Wasserdämpfen mitgeführter Borsäure.

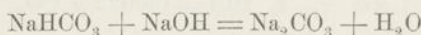
<sup>2)</sup> Erdalkalikonarbonate werden in einem Überschusse von Normalsäure gelöst und die überschüssige Säure durch Normalalkali zurücktitriert.

Eine zweite Portion versetzt man mit Baryumchlorid <sup>1)</sup> im Überschuß und dann mit überschüssigem Barytwasser und titriert, nach Zusatz von Phenolphthalein, den Überschuß des letzteren mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl. zurück. Zieht man von der so verbrauchten  $\frac{1}{10}$  n. Barytlösung die im vorigen Versuch zur Bestimmung der Bikarbonatkohlensäure verbrauchte  $\frac{1}{10}$  n. Säure ab, so ergibt die Differenz, mit 0.0022 multipliziert, die freie Kohlensäure.<sup>2)</sup>

e) Bestimmung von Bikarbonatkohlensäure neben Karbonatkohlensäure nach Cl. Winkler.

Man bestimmt in einer Probe die Gesamtalkalinität durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure und Methylorange. Es seien hiezu  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. HCl verbraucht worden.

In der zweiten Portion bestimmt man die Bikarbonatkohlensäure, indem man die abgemessene Lösung mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$  n. NaOH und hierauf mit neutraler Baryumchloridlösung im Überschuß versetzt und mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{10}$  n. HCl den Überschuß der Natronlauge zurücktitriert. Es seien im ganzen  $T_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. NaOH und  $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. HCl zur Zurücktitrierung des Überschusses der Lauge verwendet worden.  $(T_1 - t)$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. NaOH sind also verbraucht worden, um das Bikarbonat in Karbonat zu verwandeln:



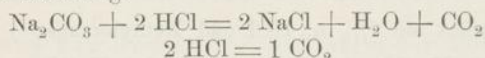
Es entspricht daher  $1 \text{ NaOH} = 1 \text{ CO}_2$  oder

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = 0.0044 \text{ g CO}_2$$

und daher  $(T_1 - t) \cdot 0.0044 = \text{Bikarbonatkohlensäure}$ .

Zur Zersetzung des normalen Karbonats waren daher

$T - (T_1 - t) = (T + t - T_1)$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. HCl nötig und da nach der Gleichung:



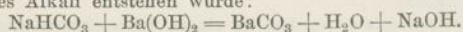
so zeigt  $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl} = 0.0022 \text{ g CO}_2$  an.

Mithin ist die Karbonatkohlensäure

$$= (T + t - T_1) \cdot 0.0022 \text{ g}$$

Bemerkung: Man hat vorgeschlagen, die freie und Bikarbonatkohlensäure in Trink- und Mineralwässern auf titrimetrischem Wege zu bestimmen, und man erhält auch bei Trinkwässern nach

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Baryumchlorid ist nur dann nötig, wenn es sich um die Titration von freier Kohlensäure neben Alkalikarbonaten handelt, weil sonst freies Alkali entstehen würde:



<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von Magnesiumsalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

den eben geschilderten Methoden wirklich brauchbare Resultate, bei Mineralwässern dagegen nicht, weil bei der Bestimmung der Gesamtalkalinität (mit  $\frac{1}{10}$  HCl und Methylorange) nicht nur die Bikarbonate, sondern auch die fast nie fehlenden Silikate und Borate mitbestimmt werden, wodurch unter Umständen sehr grobe Fehler entstehen können. Die Tarasper Luciusquelle<sup>1)</sup> enthält in Wirklichkeit 4.63 g Bikarbonatkohlensäure, während die Titration 5.24 g Bikarbonatkohlensäure pro Kilogramm ergab, also eine Differenz von 0.61‰ CO<sub>2</sub>!

### Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft nach Pettenkofer.

Prinzip: Man behandelt ein größeres gemessenes Luftvolumen mit überschüssigem, titriertem Barytwasser, wodurch das Kohlendioxyd quantitativ unter Bildung von unlöslichem Baryumkarbonat absorbiert wird. Hierauf fügt man einige Tropfen Phenolphtalein hinzu, läßt titrierte Salzsäure bis zur Entfärbung zufließen und bestimmt dadurch den Überschuß des Barytwassers. Aus dem Reste desselben berechnet man das Kohlendioxyd.

Erfordernisse: 1. Eine durch Auswägen mit Wasser von 17.5° C geeichte Flasche von ca. 5 l Inhalt.

2. Titriertes Barytwasser und ebensolche Salzsäure, und zwar stellt man die Salzsäure so ein, daß 1 ccm = 0.25 ccm CO<sub>2</sub> bei 0° und 760 mm Druck anzeigen. Eine solche Säure erhält man leicht durch Verdünnen von 224.7 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure auf 1 l. Die Barylösung bereitet man sich ungefähr in derselben Stärke.<sup>2)</sup>

Ausführung: Man stellt die genau geeichte und trockene Flasche in den Raum, aus welchem die Luft entnommen werden soll, bläst mit einem Blasebalg, an dessen Mundstück ein Schlauch angebracht, mit ungefähr 100 Stößen die Luft in die Flasche und verschließt mit einer Kautschukkappe. Gleichzeitig beobachtet man die Temperatur des Raumes und den Stand des Barometers.

Nun läßt man aus einer Pipette 100 ccm des Barytwassers zufließen, setzt die Kautschukkappe wieder auf und schüttelt 15 Minuten lang das Barytwasser sanft in der Flasche hin und her, gießt die trübe Flüssigkeit rasch in einen trockenen Kolben, pipettiert davon 25 ccm heraus, fügt Phenolphtalein hinzu und titriert sehr langsam unter beständigem Umrühren, mit der Salzsäure auf

<sup>1)</sup> 100 g Tarasper Wasser verbrauchten 119.07 ccm  $\frac{1}{10}$  n. HCl.

Dem Alkaliborat und -Silikat entsprechen 13.76 ccm  $\frac{1}{10}$  n. HCl. Zieht man diese Menge von der Gesamtsäure ab, so bleibt 105.3 ccm  $\frac{1}{10}$  n. entsprechend der Bikarbonatkohlensäure = 105.3 · 0.0044 = 0.463 g CO<sub>2</sub>‰ oder 4.63 g CO<sub>2</sub> pro Kilogramm.

<sup>2)</sup> Da ist zu berücksichtigen, daß 1 ccm CO<sub>2</sub> 0.001977 g wiegt.

farblos. Hiezu seien  $n$  *ccm* nötig und für 100 *ccm* Barytwasser 4  $\cdot$   $n$  *ccm* HCl. Gleichzeitig stellt man den Titer des Barytwassers mit der Salzsäure fest: 25 *ccm* Barytwasser verbrauchen  $N$  *ccm* Salzsäure, 100 *ccm* Barytwasser erfordern daher 4  $\cdot$   $N$  *ccm* Salzsäure.

Berechnung: Der Inhalt der Flasche sei =  $V$  *ccm* bei  $t^{\circ}$  C und  $B$  *mm* Druck. Durch Einführung von 100 *ccm* Barytwasser wurden 100 *ccm* Luft aus der Flasche verdrängt, mithin gelangten zur Analyse  $(V - 100)$  *ccm* Luft von  $t^{\circ}$  und  $B$  *mm* Druck. Auf  $0^{\circ}$  und 760 *mm* reduziert erhält man:

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot B \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

100 *ccm* Barytwasser erforderten 4  $N$  *ccm* HCl, 100 Barytwasser +  $V_0$  *ccm* Luft erforderten 4  $n$  *ccm* HCl. Somit erforderten  $V_0$  *ccm* Luft 4  $(N - n)$  *ccm* HCl und diese entsprechen: 4  $(N - n) \cdot 0\cdot25 = (N - n)$  *ccm*  $\text{CO}_2$  bei  $0^{\circ}$  und 760 *mm* Druck.

Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt pro 1 *l* Luft beträgt daher:

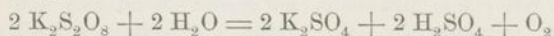
$$V_0 : (N - n) = 1000 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot (N - n)}{V_0} = \text{CO}_2 \text{ } ^{\circ}/_{100}$$

#### Perschwefelsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Kalilauge} = \frac{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}{20} = \frac{270\cdot42}{20} = 13\cdot521 \text{ g } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Kalium-, Natrium- oder Baryumpersulfat längere Zeit zum Sieden, so zerfällt das Salz nach der Gleichung:



in neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure, während Sauerstoff entweicht. Die gebildete Schwefelsäure läßt sich nun mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH titrieren.

Ausführung: Ca. 0 $\cdot$ 25 *g* des Persulfats löst man in einem Erlenmeyerkolben von jenenser Glas in ca. 200 *ccm* Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und erhält 20 Minuten lang bei dieser Temperatur, läßt abkühlen, fügt Methylorange hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH auf gelb, oder man fügt einen Überschuß  $\frac{1}{10}$  n. KOH hinzu und titriert den Überschuß des letzteren mit  $\frac{1}{10}$  n. Säure zurück.

Die Resultate stimmen genau mit den nach der Ferrosulfatmethode (vgl. S. 483) erhaltenen überein, vorausgesetzt, daß das Salz nicht mit Kaliumbisulfat verunreinigt ist.

Bemerkung: Der Gehalt des Ammoniumsulfats an Perschwefelsäure läßt sich nicht nach dieser Methode bestimmen, weil sich beim Kochen der wässrigen Lösung des Salzes zwei Reaktionen abspielen. Die Hauptzersetzung verläuft ganz normal nach der Gleichung:  $2 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ .

Der Sauerstoff, der zum Teil in Form von Ozon entwickelt wird, oxydiert einen Teil des Stickstoffes zu Salpetersäure, so daß man außer Schwefelsäure noch wechselnde Mengen Salpetersäure erhält:



## B. Oxydations- und Reduktionsmethoden.

Alle hierher gehörenden Methoden beruhen darauf, daß der zu analysierende Körper durch die Titersubstanz oxydiert oder reduziert wird. Als Maß für diese Vorgänge dient die abgegebene oder aufgenommene Sauerstoffmenge, und der Bequemlichkeit halber geben wir unseren Normallösungen eine solche Stärke, daß 1000 *ccm* davon  $\frac{\text{O}}{2} = 8 \text{ g}$  Sauerstoff = 1 G.-At. H entsprechen.

### Permanganatmethoden.

Dieselben gründen sich darauf, daß 2 G.-Mol. Kaliumpermanganat in saurer Lösung 5 G.-At. Sauerstoff = 10 G.-At. H abgeben:  $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + \text{O}_5$  (= 10 H).

Man muß stets für einen Überschuß an Säure (Schwefelsäure) sorgen, um die entstandenen Oxyde in Sulfate zu verwandeln.

Die zur Herstellung einer normalen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erforderliche Menge Kaliumpermanganat ergibt sich aus obiger Gleichung

$$\text{zu } \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158 \cdot 15}{5} = 31 \cdot 63 \text{ g.}$$

Für die große Mehrzahl der Oxydationsanalysen verwendet man  $\frac{1}{10}$ , in selteneren Fällen  $\frac{1}{2}$  n. Lösungen.

Die Darstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Permanganatlösung ist auf Seite 75 beschrieben worden.

### Titerstellung der Permanganatlösung.

#### 1. Mit Natriumoxalat nach Sørensen.<sup>1)</sup>

Das nach dem Verfahren von Sørensen gereinigte Natriumoxalat wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Zürich in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352 u. 512.

einem hohen Grade von Reinheit geliefert, es enthält nur Spuren von Feuchtigkeit, die durch zweistündiges Erhitzen im Dampftrockenschranke und Erkaltenlassen im Exsikkator entfernt werden. Für gewöhnliche Zwecke kann man sich des Kahlbaumschen Präparats direkt bedienen. Was die Titerstellung der Permanganatlösung mittels Natriumoxalats betrifft, so löst man eine abgewogene Menge desselben in ca. 200 *ccm* Wasser von 70° C, fügt ca. 20 *ccm* doppelt normale Schwefelsäure hinzu und titriert mit Kaliumpermanganat auf Rot.

Um sich von der Reinheit des Materials zu überzeugen, erhitzt man eine abgewogene Probe der Substanz im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde über ganz kleiner Flamme, so daß der Boden des Tiegels kaum zum Glühen kommt. Dabei zerfällt das Natriumoxalat, unter Abscheidung von Kohlenstoff, in Natriumkarbonat. Nun läßt man den Tiegel erkalten, fügt 2—3 *ccm* destilliertes Wasser hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Hierauf stellt man den Tiegel schief auf ein Dreieck und erhitzt sehr sorgfältig, indem man die Flamme beständig hin und her bewegt. Nach ca. 10 Minuten verglimmt, ohne daß die Soda schmilzt, die Kohle vollständig.<sup>2)</sup> Nach dem Erkalten löst man den Inhalt in heißem Wasser, spült Tiegel und Deckel gehörig ab, läßt erkalten und titriert nach dem Vorschlage Lunges<sup>3)</sup> mit auf Soda eingestellter  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure entsprechen: 6.705 *g*  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Bemerkung: Das Natriumoxalat kristallisiert ohne Wasser, ist nicht hygroskopisch und eignet sich daher vorzüglich zur Titerstellung von Permanganatlösungen. Es hat vor der Oxalsäure den Vorteil, daß man es durch schwaches Glühen leicht in Karbonat überführen, dieses mit auf Soda eingestellter Salzsäure titrieren und so auf Reinheit prüfen kann, während bei der Oxalsäure die zeitraubende Titration mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein vorgenommen werden muß. Sörensen empfiehlt auch das Natriumoxalat als „Ursubstanz“ zur Einstellung von Normalsäuren anzuwenden. Lunge findet hierin keinen Vorteil gegenüber der Anwendung von Soda.<sup>4)</sup>

## 2. Mit Oxalsäure.

Eine wirklich reine  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure (vgl. S. 429) eignet sich ganz vortrefflich zur Titerstellung der Permanganatlösung. Man

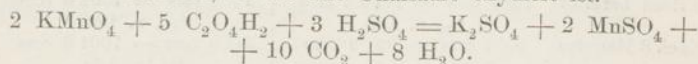
<sup>2)</sup> Ohne die verkohlte Masse mit Wasser zu behandeln, wie oben beschrieben, dauert es viel länger, um die Kohle vollständig zu verbrennen und man bedarf auch hiezu einer bedeutend höheren Hitze.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 14.

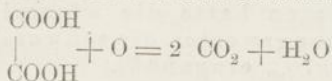
<sup>4)</sup> loc. cit.



pipettiert 25 *ccm* derselben in ein Becherglas ab, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu, verdünnt mit Wasser von 70° auf ca. 200 *ccm* und läßt die Permanganatlösung, aus einer Bürette mit Glashahn, unter beständigem Umrühren zufließen. Anfangs bleibt die Lösung mehrere Sekunden rot, dann wird sie farblos und von nun an wird jeder Tropfen Permanganat rasch entfärbt. Die rote Farbe bleibt bestehen, sobald alle Oxalsäure oxydiert ist.



Da zur Oxydation von 1 G.-Mol. Oxalsäure nach der Gleichung:

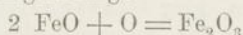


1 G.-At. Sauerstoff erforderlich ist und 1 l  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure  $\frac{1}{20}$  G.-Mol. Oxalsäure enthält, so entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure  $\frac{1}{20}$  G.-At. Sauerstoff = 0.8 *g* und 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure = 0.0008 *g* Sauerstoff. Hat man zur Oxydation von 25 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure 24.3 *ccm* Permanganatlösung verbraucht, so entsprechen diese 24.3 *ccm* = 25 · 0.0008 *g* = 0.0200 *g* Sauerstoff oder 1 *ccm* der Permanganatlösung =  $\frac{0.020}{24.3} = 0.00082304$  *g* O.

Anstatt den Titer der Permanganatlösung in Sauerstoff auszu drücken, drückte man ihn früher allgemein in Eisen aus.

Folgende Überlegung lehrt, wie dies geschehen muß.

Aus der Oxydationsgleichung:



geht hervor, daß 1 G.-At. Sauerstoff 2 G.-At. Eisen anzeigen, folglich zeigt  $\frac{1}{2}$  G.-At. Sauerstoff (= 1 H = 10000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure) 1 G.-At. Eisen an und somit zeigen 25 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure = 24.3 *ccm* Permanganat = 25 · 0.00559 = 0.13975 *g* Fe an, oder 1 *ccm* der Permanganatlösung =  $\frac{0.13975}{24.3} = 0.005751$  *g* Fe.

Bemerkung: Gegen die Anwendung einer  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure zur Titerstellung wurde eingewendet, der Titer der Oxalsäure halte sich nicht; deshalb schlug E. Riegler<sup>1)</sup> vor, der Oxalsäurelösung pro Liter 50 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch sie viel haltbarer werde. Dies ist in der Tat der Fall; dennoch aber verändert sich die Oxalsäurelösung im Laufe der Zeit, wie folgende Belege beweisen. Es wurde je 1 l wässrige und schwefelsäurehaltige Oxalsäure bereitet und am gleichen Tage mittels auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung titriert. Nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1896, S. 522.

8 Monaten wurden diese Lösungen mit derselben, aber frisch auf elektroytisches Eisen eingestellten Permanganatlösung titriert, mit folgenden Resultaten:

	Wässrige Oxalsäure	Schwefelsäurehaltige Oxalsäure
Frisch bereitet	1000 <i>ccm</i> = 1000·6 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.	1000 <i>ccm</i> = 1002·5 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.
Nach 8 Monaten	1000 <i>ccm</i> = 994·9 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.	1000 <i>ccm</i> = 1001·8 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Lös.

Nach 8 Monaten hatte die wässrige Oxalsäure 5·7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> ihres Wirkungswertes, die schwefelsäurehaltige Oxalsäure bloß 0·7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> eingebüßt.

Man kann sich also recht wohl der schwefelsäurehaltigen Oxalsäure zur Titerstellung der Permanganatlösung bedienen, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht länger als 8 Monate gestanden hat. Die Anwendung von älterer, wässriger Oxalsäure ist durchaus zu verwerfen.

### 3. Mit metallischem Eisen.

Früher bestimmte man den Titer der Kaliumpermanganatlösung durch Lösen einer bekannten Menge Blumendrahtes in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß und Titrieren dieser Lösung mit der fraglichen Permanganatlösung. Man nahm dabei im Blumendrahte bald 99·6, bald 99·7 oder gar 99·9<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Eisen an. Um dieser Willkür ein Ende zu machen, ging Classen<sup>1)</sup> von reinem Eisen aus, das er durch Elektrolyse des Ferroammoniumoxalats in mit einem Uhrglase bedeckter Platinschale erhielt. Dieses Eisen löste er in verdünnter Schwefelsäure und titrierte mit der zu stellenden Permanganatlösung. Bei der Lösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure in der Platinschale war immer noch die Gefahr einer geringen Oxydation des Eisens vorhanden, welche der Verfasser vermied, indem er das Eisen auf kleinen zylindrischen Elektroden abschied und diese dann in einer Kohlendioxydatmosphäre mit ausgekochter Schwefelsäure behandelte (vgl. S. 80). Auf diese Weise erhält man tatsächlich richtige Resultate.<sup>2)</sup>

Der Verfasser zeigte auch, daß es durchaus unzulässig ist, den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht zu stellen, auch wenn man über den wirklichen Eisengehalt genau orientiert ist, da man stets mehr Permanganat verbraucht, als zur Oxydation des Eisens nötig

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch d. chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

<sup>2)</sup> Treadwell, Die chem. Untersuchung der Heilquellen von Passugg bei Chur, Zürich 1898 (vgl. ferner S. 81).

ist, so daß der Titer der Permanganatlösung zu niedrig gefunden wird.

Recht gut kann man jedoch den Titer der Permanganatlösung mit Blumendraht stellen, wenn man den scheinbaren Eisengehalt desselben einmal mittels einer, mit elektrolytischem Eisen (oder Natriumexalat) eingestellten Permanganatlösung ermittelt hat. Nur bei Anschaffung eines neuen Vorrates an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt von neuem bestimmt werden.

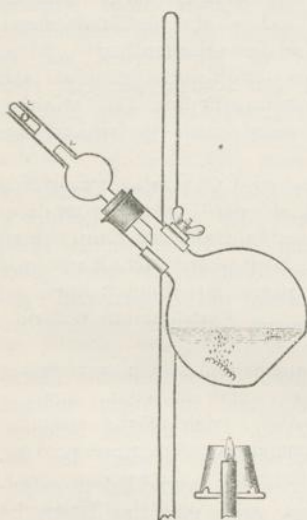


Fig. 80.

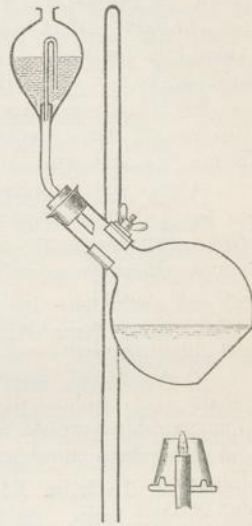


Fig. 81.

Zur Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes des Blumendrahtes verfährt man am einfachsten wie folgt: Man dringt den nach Seite 81 gereinigten Blumendraht in einen kleinen, höchstens 250 *ccm* fassenden Kolben Fig. 80, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd, <sup>1)</sup> fügt 55 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (5 *ccm* konzentrierte Säure und 50 *ccm* Wasser, vorher gemischt) hinzu, setzt den Gummipfropfen mit Kugelrohr und Bunsenventil <sup>2)</sup> auf, spannt in schräger Lage an einem Stativ ein, erhitzt

<sup>1)</sup> Das Kohlendioxyd läßt man zuerst durch eine Flasche mit Wasser, dann durch eine Kupfersulfatlösung streichen (vgl. S. 77, Fußnote).

<sup>2)</sup> Das Bunsenventil besteht aus einem kurzen, mit glattem länglichen Schnitte versehenen Gummischlauch, dessen oberstes Ende mit einem Glasstäbchen luftdicht verschlossen ist. Dieses Ventil gestattet den Austritt der Gase, nicht aber den Eintritt der Luft. In der Abbildung Fig. 80 ist der Glasstab durch eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre mit seitlichem Loche

über kleinem Flämmchen bis zum völligen Auflösen des Eisens und erhält kurze Zeit in leisem Sieden. Dann läßt man erkalten, entfernt den Pfropfen und läßt die Permanganatlösung direkt zu der Flüssigkeit im Kolben fließen bis zur  $\frac{1}{2}$  Minute lang bleibenden Rotfärbung.

Statt des Bunsenventils kann man auch den in Fig. 80 abgebildeten Contat-Göckelschen Aufsatz<sup>1)</sup> anwenden. In dem Trichter befindet sich eine kaltgesättigte Natriumbikarbonatlösung, durch welche der im Kolben entwickelte Wasserstoff strömt. Sobald das Eisen gelöst ist und die Flüssigkeit im Kolben einige Minuten gekocht hat, entfernt man die Flamme. Durch die nun stattfindende Abkühlung entsteht im Innern des Kolbens Minderdruck und es wird etwas von der Bikarbonatlösung in den Kolben gesogen, aber in der sauren Flüssigkeit sofort, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, zersetzt, wodurch ein weiteres Eindringen der Bikarbonatlösung verhütet wird.

Durch die Anwendung des Contat-Göckelschen Ventils ist ein Zusammendrücken des Kolbens durch den äußeren Luftdruck sicher ausgeschlossen, was bei Anwendung des Bunsenventils nicht immer der Fall ist. Bei Benützung von Kolben, die nicht über 250 *cm* enthalten, ist mir nie ein Kolben mit Bunsenventil geplatzt; bei größeren dünnwandigen ist dagegen Zertrümmern derselben fast unvermeidlich.

S. Christie fand nach dieser Methode den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes zu 99·985% und in einem anderen Blumendrahte fand Dr. Schudel 100·21%. Ich möchte betonen, daß der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes, je nach den Bedingungen, die beim Lösen desselben herrschen, verschieden gefunden werden kann. So fällt er höher aus, wenn man das Lösen im kleinen Kolben mit Bunsenventil bei Wasserbadtemperatur vornimmt, als wenn man die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt, weil die Flüssigkeit dann mehr von den verunreinigenden Stoffen zurückhält.<sup>2)</sup> Durch Lösen im großen Kolben (vgl. S. 80), bei gleichzeitigem Durchleiten von CO<sub>2</sub>, erhält man, je nach der Dauer und Geschwindigkeit, mit welcher das CO<sub>2</sub> durch die Flüssigkeit streicht, höhere oder niedrigere Resultate. Streicht aber das CO<sub>2</sub> rasch und lange genug durch die Flüssigkeit, so sind die Ergebnisse dieselben bei Wasserbad-, wie bei Siedehitze, einerlei, ob

versehen, das man durch Feilen mit einer Rundfeile senkrecht zur Längsrichtung leicht herstellen kann, ersetzt. Dieses Rohr hat den Zweck das Zusammenpressen des Schlauches an der Spaltstelle zu verhindern und so ein Eindringen von Luft sicher zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1898, S. 298, und Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, S. 620.

<sup>2)</sup> Dr. Schudel fand den scheinbaren Eisengehalt eines Blumendrahtes beim Lösen desselben in 500 *cm* verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Seite 75, also bei Wasserbadtemperatur, in zwei Versuchen = 100·51 und 100·53% Fe, beim Lösen im Ventilkolben = 100·14 und 100·28% Fe.

man große oder kleine Flüssigkeitsmengen verwendet. Am sichersten arbeitet man in allen Fällen bei Siedetemperatur, (vgl. auch G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 267).

Bemerkung zu der Titerstellung von Permanganatlösungen mittels elektrolytischen Eisens.

Gegen diese Methode ist eingewendet worden, daß das elektrolytische Eisen nicht ganz rein, namentlich durch Kohlenstoff verunreinigt sei. Nach Avery & Benton Dales<sup>1)</sup> enthält das aus Ferroammonoxalat durch Elektrolyse gewonnene Eisen durchschnittlich 0·2—0·4% Kohlenstoff; nach Skrabal<sup>2)</sup> bedeutend mehr. H. Verwer und F. Groll<sup>3)</sup> und H. Verwer<sup>4)</sup> behaupten, das elektrolytische Eisen enthalte keinen Kohlenstoff, vorausgesetzt daß das Bad noch überschüssiges Eisen gelöst enthält. Wird aber die Elektrolyse noch lange fortgesetzt, nachdem alles Eisen abgetrennt ist, dann soll man allerdings kohlenstoffhaltiges Eisen erhalten (vgl. auch A. Classen).<sup>5)</sup> Ich habe nun mit S. Christie sehr ausgedehnte Versuche in dieser Richtung ausgeführt und gefunden, daß das nach Classen dargestellte Eisen häufig geringe Mengen Kohlenstoff enthält, die jedoch so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Als Beweis dafür mögen folgende von S. Christie (meistens im Beisein des Verfassers) ausgeführten Titerstellungen mit elektrolytischem Eisen, Oxalsäure, Natriumoxalat und Jod dienen.

1 cm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. Kaliumpermanganatlösung.

gestellt mit	g Eisen	g Sauerstoff	gestellt mit	g Eisen	g Sauerstoff
Elektrolyt. Eisen	0 0055704	0 0007972	Oxalsäure	0 005575	0 0007978
	0 0055671	0 0007960	Kahlbaum	0 005567	0 0007967
Mittel	0 0055692	0 0007970	Mittel	0 005571	0 0007973
Jod nach Volhard	0 005574	0 0007977	Natriumoxalat Sörensen	0 005569	0 0007970
	0 005578	0 0007982		0 005573	0 0007975
Mittel	0 005576	0 0007979	Mittel	0 005571	0 0007973

Angesichts einer derartigen Übereinstimmung der Resultate muß das elektrolytische Eisen einen hohen Grad von Reinheit besitzen haben und doch müssen minimale Spuren von Kohlenstoff darin enthalten gewesen sein, denn beim Lösen in verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> B. B. 32 (1899), S. 64.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 395.

<sup>3)</sup> B. B. 32 (1899), S. 806.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 25 (1901), S. 792.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 516.

säure blieben häufig, aber nicht immer, einige wenige, kaum sichtbare, schwarze Flöckchen ungelöst.

4. Mit Natriumthiosulfat nach Volhard.  
Vergleiche Jodometrie.

5. Mit Wasserstoffperoxyd nach Lunge.  
Vergleiche Gasvolumetrische Methoden.

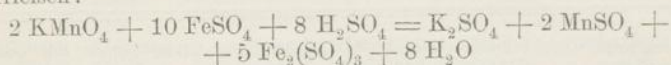
#### Haltbarkeit der Kaliumpermanganatlösung.

Wie auf Seite 76 erwähnt, hält sich eine Permanganatlösung fast unbegrenzt lange unverändert, vorausgesetzt, daß sie vor Staub und reduzierenden Dämpfen geschützt ist. Um die Haltbarkeit einer solchen Lösung<sup>1)</sup> kennen zu lernen, wurde deren Titer mit elektrolytischem Eisen gestellt und nach achtmonatlichem Stehen wiederum geprüft.<sup>2)</sup> Sie hatte nur 1.7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> ihres Wirkungswertes eingebüßt und konnte ohne weiteres für gewöhnliche Analysen verwendet werden. Für sehr feine Bestimmungen ist es zu empfehlen, den Titer nach 2—3 Monaten wiederum zu kontrollieren.

#### 1. Bestimmung des Eisens nach Margueritte (1846).

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  entsprechen:  $\left\{ \begin{array}{l} 5.59 \text{ g Fe} \\ 7.19 \text{ g FeO} \\ 7.99 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

Die Bestimmung beruht auf der Überführung von Ferro- in Ferriessen:



und geschieht, indem man die Ferrosalzlösung mit Schwefelsäure stark ansäuert (es sollten auf 100 *ccm* Lösung ca. 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure vorhanden sein), mit ausgekochtem Wasser auf 400—500 *ccm* verdünnt und in der Kälte Permanganatlösung aus einer Glashahnbürette bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung zufließen läßt. Durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung mit 0.00559, 0.00719 oder 0.00799, erhält man die Menge des vorhandenen Eisens, ausgedrückt in Metall, Ferro- oder Ferrioxyd.

Die Methode liefert sehr scharfe Resultate und ist unstreitig eine der besten, wenn nicht die beste Eisenbestimmungsmethode.

<sup>1)</sup> Die Lösung war drei Monate alt.

<sup>2)</sup> Im Juni 1899 entsprach 1 *ccm* der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung 0.005485 g Eisen und im März 1900 0.005476 g Eisen.

Bemerkung: Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung liefert zu hohe Werte. Läßt man Permanganatlösung zu verdünnter kalter, salzsaurer Ferrochloridlösung fließen, so findet wohl Entfärbung des Permanganats und infolgedessen Oxydation des Ferrosalzes statt, aber daneben auch eine deutliche Chlorentwicklung.<sup>1)</sup> Es wird außer Ferrosalz noch Chlorwasserstoff oxydiert und daher zu viel Permanganat verbraucht. Die Resultate fallen zu hoch aus.

Läßt man aber die Permanganatlösung zu verdünnter kalter Salzsäure (ohne Ferrosalz) fließen, so findet keine Spur von Chlorentwicklung statt. Auch bei Gegenwart von Ferrisalz findet keine Chlorentwicklung statt. Das Chlor wird also nicht durch Oxydation des Chlorwasserstoffes durch die Permangansäure entwickelt, sondern durch ein intermediär entstandenes Peroxyd.

Läßt man nämlich eine Permanganatlösung zu einer salzsauren Ferrochloridlösung, welche viel Manganosalz (am besten Mangansulfat) enthält, fließen, so wird wie Kessler<sup>2)</sup> (1863) und Cl. Zimmermann<sup>3)</sup> (1881) zeigten, kein Chlor entwickelt und das Ferroeisen quantitativ zu Ferrieisen oxydiert.

Die Erklärung hievon ist folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganosalz bildet sich zunächst, wie Volhard<sup>4)</sup> gezeigt hat,  $MnO_2$ . Dieses  $MnO_2$  oxydiert nun das Ferroeisen zu Ferrieisen



rascher, als es die Chlorwasserstoffsäure zu oxydieren vermag.

Zimmermann<sup>5)</sup> vermutete, daß, bei Abwesenheit von Manganosalzen, Ferroeisen durch Permanganat in ein Peroxyd übergeführt werde, das sofort in Ferrieisen und Sauerstoff zerfällt, und daß letzterer auf die Chlorwasserstoffsäure einwirkt. Diese Vermutung Zimmermanns ist nun durch die schöne Untersuchung W. Manchots<sup>6)</sup> zur Tatsache geworden.

Nach Manchot entsteht bei allen Oxydationsprozessen ein „Primäroxyd“, das den Charakter eines Peroxyds besitzt.

Diese Primäroxyde sind meistens nicht isolierbare, höchst unbeständige Verbindungen, die das Bestreben haben, unter Abgabe von Sauerstoff in die beständigste Oxydationsstufe überzugehen. Bei

<sup>1)</sup> Löwenthal und Lenssen, Zeitschr. f. analyt. Ch. (1863), S. 329.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 118, S. 41 und 119, S. 225.

<sup>3)</sup> B. B. 14 (1881), S. 779 und Ann. d. Ch. u. Pharm. 213 (1882), S. 302.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 337.

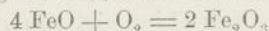
<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 325 (1902), S. 105.

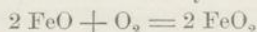
Gegenwart eines Akzeptors<sup>1)</sup> wird der vom Primäroxyd, bei seinem Übergange in das beständige, niedere Oxyd, abgegebene Sauerstoff aufgenommen und beim Fehlen eines Akzeptors als Sauerstoffgas entwickelt.

Je nach der Methode der Oxydation liefert das Eisen verschiedene Primäroxyde; so bei direkter Oxydation mit Sauerstoff das  $\text{FeO}_2$ , bei Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd das  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , während vermutlich  $\text{FeO}_3$  durch Oxydation mit unterchloriger Säure entsteht.

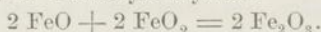
Die Oxydation des Ferrooxyds zu Ferrioxyd verläuft also nicht direkt, wie früher angenommen, nach der Gleichung:



sondern es entsteht zuerst das Primäroxyd:



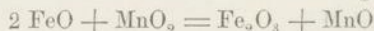
welch letzteres noch vorhandenes Ferrooxyd, das also in diesem Falle als Akzeptor wirkt, zu Ferrioxyd oxydiert:



In unserem speziellen Falle, bei Anwendung von Kaliumpermanganat, bildet sich das Primäroxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ :

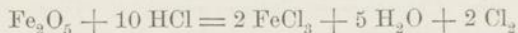


Das  $\text{MnO}_2$  oxydiert noch vorhandenes Ferroeisen glatt zu Ferrieisen:



während das  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  das vorhandene  $\text{MnO}$  wieder in  $\text{MnO}_2$  verwandelt etc.

Ist aber die Konzentration der Lösung an Mangansalz gering, so übernimmt der Chlorwasserstoff die Rolle des Akzeptors und es wird ein Teil des  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  zur Oxydation des Chlorwasserstoffes verwendet:



Manhot sagt: „Die Wirkung des Mangansalzes ist nach dem Vorstehenden eine doppelte. Es reguliert einerseits die Geschwindigkeit zwischen Eisenoxydul und Übermangansäure, indem aus Mangansalz und  $\text{HMnO}_4$  nach Volhard Manganperoxyd entsteht, welches dann mit dem Eisenoxydul reagiert, andererseits nimmt es den Sauerstoff des Eisenperoxyds ab und überträgt ihn auf noch vorhandenes Eisenoxydul. Für beide Wirkungen ist wesentlich, daß Manganperoxyd mit Salzsäure nicht sehr rasch reagiert und die

<sup>1)</sup> Unter „Akzeptor“ versteht man nach C. Engler (B. B. 33 (1900), S. 1097) einen Körper, der für sich allein durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydierbar ist, wohl aber durch Vermittlung eines anderen Körpers (Autoxydator). Die Rolle des Akzeptors kann aber oft der Körper, der peroxydiert wird, übernehmen.



Menge des Mangansalzes, der Vorschrift zufolge, die des Eisens weit übertrifft.“

Obgleich es nun möglich ist, Ferrosalze in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Mangansulfat und Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat zu titrieren, so besitzt die Methode doch gegenüber der Titration einer rein schwefelsauren Lösung den Nachteil, daß der Endpunkt wegen der gelben Farbe des sich bildenden Ferrichlorids nicht so deutlich erkannt werden kann. (Ferrisulfat in schwefelsaurer Lösung ist viel weniger gefärbt.) Versetzt man aber die Lösung nach C. Reinhardt<sup>1)</sup> mit genügend Phosphorsäure, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und der Umschlag läßt nichts zu wünschen übrig.

#### Titrierung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung nach Zimmermann-Reinhardt.

Man versetzt die Lösung mit 6—8 *ccm* der weiter unten angegebenen Mangansulfatlösung, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 500 *ccm* und titriert mit Permanganat.

Die hierzu nötige Mangansulfatlösung wird wie folgt bereitet. Man löst 67 *g* kristallisiertes Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) in 500—600 *ccm* Wasser, fügt 138 *ccm* Phosphorsäure vom spezifischen Gewichte 1.7 und 130 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1.82) hinzu und verdünnt mit Wasser zu 1 *l*.

Liegt das Eisen als Ferrisalz vor, so muß es zunächst zu Ferrosalz reduziert werden, ehe die Titration mit Permanganatlösung vorgenommen werden kann.

#### Die Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen

kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden.

##### 1. Durch Schwefelwasserstoff.

Bereits Seite 82 beschrieben.

##### 2. Durch Schwefeldioxyd.

Man neutralisiert die Ferrisalzlösung mit Natriumkarbonat,<sup>2)</sup> fügt überschüssige schweflige Säure hinzu und kocht, unter gleichzeitigem

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1884, S. 709, und Chem. Ztg. 13., 323.

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von viel überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure werden die Ferrisalze durch  $\text{SO}_2$  nicht quantitativ reduziert.

Durchleiten von Kohlendioxyd, bis der Überschuß an  $\text{SO}_2$  vollständig vertrieben ist,<sup>1)</sup> läßt erkalten und titriert.

### 3. Durch Metalle.

Man versetzt die saure Ferrisalzlösung mit Stücken von chemisch-reinem Zink im Ventilkolben, erwärmt gelinde im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist und ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommener Tropfen mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt. Nun läßt man erkalten, gießt die Lösung rasch durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter (kein Papier), spült den Kolben und die ungelöst bleibenden Zinkstücke mehrmals mit Wasser ab, verdünnt die abgossene Lösung auf 400—500 *ccm* mit ausgekochtem Wasser und titriert.

Bemerkung: Da das Zink oft eisenhaltig ist, versäume man nie, einen blinden Versuch auszuführen durch Lösen von 3 bis 5 *g* des Metalls im Ventilkolben und Titrieren der entstandenen Lösung. Sollte Eisen vorhanden sein, was daran erkannt wird, daß eine meßbare Menge der Permanganatlösung entfärbt wird, so muß die Reduktion des Ferrisalzes mit einer gewogenen Menge Zink ausgeführt und eine Korrektur für den Eisengehalt des Zinks angebracht werden. Es ist selbstverständlich, daß die Titration in diesem Falle nicht vorgenommen werden darf, bevor alles Zink gelöst ist. Statt Zink verwendet man häufig Kadmium und Aluminium.

Bemerkung: Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß man ein fremdes Metall in die Lösung bringt, was häufig von Nachteil sein kann. Viel schwerwiegender ist der Umstand, daß Titansäure durch Zink zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  reduziert und bei der nachfolgenden Titration mit Permanganat wieder oxydiert wird, wodurch ein ganz falsches Resultat erzielt werden kann. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  wird Titansäure nicht reduziert, auch werden dabei keine fremden, festen Stoffe in die Lösung eingeführt. Deshalb sollte bei feinen Mineralanalysen die Reduktion nach 1 oder 2 vorgenommen werden, und zwar hat die Schwefelwasserstoffmethode gegenüber der Schwefeldioxydmethode den Vorzug. Erstens werden die Ferrisalze durch  $\text{H}_2\text{S}$  quantitativ zu Ferrosalzen reduziert, gleichgültig ob viel oder wenig überschüssige Mineralsäure in der Lösung vorhanden ist, was bei  $\text{SO}_2$  nicht der Fall ist. Ferner werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  etwa vorhandene Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (Platin etc.) ausgeschieden und schließlich, was nicht zu unter-

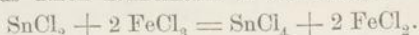
<sup>1)</sup> Es ist gewagt, sich hiebei auf den Geruchsinn zu verlassen. Man leitet vielmehr das entweichende Gas durch verdünnte Schwefelsäure, die durch einen Tropfen  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gefärbt ist. Findet nach 2—3 minutenlangem Durchleiten des entweichenden Gases keine Entfärbung statt, so ist sicher das überschüssige  $\text{SO}_2$  vertrieben.

schätzen ist, läßt sich durch die empfindliche Bleipapierprobe sicher erkennen, wann der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt ist, was bei  $\text{SO}_2$  durchaus nicht so einfach ist.

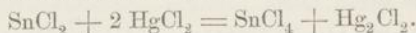
#### 4. Durch Zinnchlorür.

Diese vorzügliche von Zimmermann-Reinhardt angegebene Methode eignet sich ganz speziell für hüttenmännische Eisenbestimmungen, weil sie außerordentlich rasch ausführbar ist.

Prinzip: Die Methode beruht auf der leichten Reduzierbarkeit des Ferrichlorids durch Zinnchlorür in der Hitze:



Die völlige Farblosigkeit der Lösung zeigt den Endpunkt der Reduktion an. Um aber ganz sicher zu gehen, setzt man stets einen möglichst geringen Überschuß an  $\text{SnCl}_2$  hinzu und beseitigt ihn nachher durch Zusatz von etwas Mercurichloridlösung. Es wird dabei weißes, unlösliches Merkuorchlorid und lösliches Stannichlorid gebildet:



Nach dieser Behandlung, welche in wenigen Minuten vorgenommen werden kann, setzt man der Lösung etwas Mangansulfat hinzu und kann sofort die Titration mit Permanganat vornehmen.

Erfordernisse:

- a) Zinnchlorürlösung. Man löst 250 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 l.
- b) Salzsäure. 1 Teil konzentrierter  $\text{HCl}$  + 1 Teil Wasser.
- c) Mercurichloridlösung. Man sättigt Wasser mit dem reinsten käuflichen Salz.
- d) Mangansulfatlösung vgl. S. 473.

Ausführung: Man löst das Ferrisalz in 20 ccm der Salzsäure b, erhitzt zum Sieden, entfernt die Flamme und läßt zu der heißen Lösung tropfenweise Zinnchlorürlösung a bis eben zur Entfärbung fließen. Nun verdünnt man mit ausgekochtem, kaltem Wasser auf 100 ccm und fügt sofort 10 ccm der Mercurichloridlösung c hinzu, wodurch eine geringe weiße, seidenartige Fällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ <sup>1)</sup> entsteht. Hierauf verdünnt man auf ca. 500 ccm, fügt 6–8 ccm der sauren Mangansulfatlösung d hinzu und titriert mit Permanganatlösung, bis die schließlich auftretende schwache Rosafarbe einige Sekunden bestehen bleibt.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Hämatites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Man wägt 0,25–0,3 g des feingepulverten Minerals in ein Becherglas ab, fügt 2 ccm der Zinnchlorürlösung a<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Sollte die durch Mercurichlorid erzeugte Fällung sehr stark oder gar grau gefärbt sein, so ist die Probe zu verwerfen.

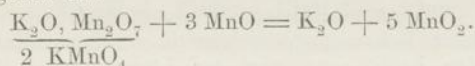
<sup>2)</sup> Durch den Zusatz von Zinnchlorür wird die Lösung des Hämatites wesentlich beschleunigt.

und 15 *ccm* der Lösung b hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt so lange zum Sieden, bis sich alles Eisenoxyd gelöst hat und der Rückstand rein weiß erscheint (Sand). Diese Operation dauert selten mehr als 10 Minuten. Die so erhaltene ganz schwach gelbe Lösung versetzt man sehr sorgfältig, tropfenweise, mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung und verfährt im übrigen, wie oben geschildert.

2. Bestimmung des Mangans nach Volhard.<sup>3)</sup>

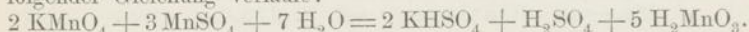
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = \frac{3 \cdot 55}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn.}$$

Versetzt man eine fast zum Sieden erhitzte ganz schwach saure Lösung von Mangansulfat langsam mit einer Kaliumpermanganatlösung, so erfolgt mit jedem Tropfen eine immer dichter und dunkler werdende Fällung von manganiger Säure ( $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ), deren Bildung unter gewissen, unten angegebenen Bedingungen durch folgendes Schema gegeben ist:

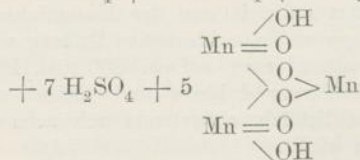


Nach dieser Reaktion zeigen also 2  $\text{KMnO}_4$ , 3 G.-At. Mangan an und, da 1000 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{KMnO}_4$   $\frac{1}{5}$  G.-Mol.  $\text{KMnO}_4$  enthalten, so zeigen diese  $\frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = 16 \cdot 5 \text{ g Mn an.}$

A. Guyard, welcher zuerst von dieser Reaktion zur Bestimmung des Mangans Gebrauch machte, nahm an, daß sie nach folgender Gleichung verlaufe:

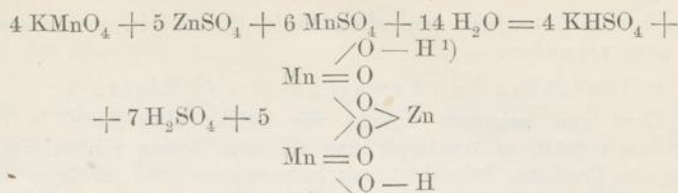


In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so, es fällt nicht reine manganige Säure, sondern je nach den Versuchsbedingungen scheiden sich saure Manganomanganite von wechselnder Zusammensetzung aus z. B.  $4 \text{ KMnO}_4 + 11 \text{ MnSO}_4 + 14 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ KHSO}_4 +$



Volhard lehrte nun, daß bei Gegenwart von Kalzium-, Baryum- oder besser von Zinksalzen, Manganite dieser Metalle gefällt werden. Der Niederschlag, obgleich wechselnd in der Zusammensetzung, enthält alles Mangan in der vierwertigen Form, z. B.

<sup>3)</sup> Ann. der Ch. und Pharm. 198, S. 318 (vgl. auch Meineke, Ref. d. analyt. Ch. 3 (1883), S. 337 und ebendasselbst 5 (1885), S. 1).



Bei Gegenwart von Eisen verläuft die Reaktion im Sinne obiger Gleichung nicht quantitativ, daher verfährt man verschieden, je nachdem Eisen anwesend ist oder nicht.

a) Verfahren bei Abwesenheit von Eisen.

Erfordernisse:

1. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung.
2. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Mangansulfatlösung, erhalten durch Lösen von 4.5318 g wasserfreien Mangansulfats zu 1 l.
3. Eine Zinksulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g Zinksulfat zu 1 l.
4. In Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd, erhalten durch Fällen von reinem Zinksulfat mittels Kalilauge, so aber, daß die Lösung nicht alkalisch reagiert. Man wäscht einigemal durch Dekantation mit heißem Wasser und bewahrt, in Wasser aufgeschlämmt, in wohlverschlossener Flasche auf.

Titerstellung der Permanganatlösung.

Man bringt 10 *ccm* der  $\frac{1}{10}$  n. Mangansulfatlösung in einen Erlenmeyerkolben, fügt 20 *ccm* Zinksulfatlösung hinzu, verdünnt auf 100 *ccm*, fügt 2—3 Tropfen Salpetersäure<sup>2)</sup> vom spezifischen Gewichte 1.2 hinzu, erhitzt zum Sieden und fügt unter stetigem Umschütteln Kaliumpermanganat hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit bleibend rot gefärbt wird.

Ausführung der Titration.

Liegt eine neutrale Mangansulfatlösung vor, so verfährt man genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung. Haben wir aber eine Manganchloridlösung, so muß diese durch Verdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure völlig von Salzsäure befreit werden. Die so erhaltene möglichst schwach saure Lösung neutralisiert man durch Versetzen mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd, bis etwas von diesem un-

<sup>1)</sup> Ich betone, daß die Zusammensetzung der ausfallenden Manganite keine konstante, sondern je nach den Versuchsbedingungen eine andere ist. Welche Zusammensetzung das Zinkmanganit besitzt, ist auch ganz gleichgültig; es kommt nur darauf an, daß alles Mangan darin in der vierwertigen Form vorliegt.

<sup>2)</sup> Die Salpetersäure bewirkt rasche Klärung der Flüssigkeit, wahrscheinlich wirkt sie koagulierend auf den amorphen Niederschlag.

gelöst in der Flüssigkeit suspendiert bleibt; im übrigen verfährt man, wie oben angegeben.

b) Verfahren bei Anwesenheit von Eisen.

Liegt eine salzsaure Lösung vor, welche alles Eisen in der Ferriform enthält, so verdampft man sie nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene, befeuchtet mit Salpetersäure und erwärmt mit Wasser, bis alles in Lösung geht. Hierauf neutralisiert man den größten Teil der Säure mit Natronlauge, bringt die Lösung in einen Maßkolben, fügt aufgeschlämmtes Zinkoxyd im Überschusse hinzu, wodurch alles Eisen als Hydroxyd gefällt wird, verdünnt bis zur Marke mit Wasser, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat.

Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl nach H. Procter Smith.<sup>1)</sup>

Man löst von Flußeisen oder Stahl 0.2 g in 10 *ccm* Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1.2) auf und vertreibt durch Kochen alle Oxyde des Stickstoffs. Nun fügt man 10 *ccm*  $\frac{1}{100}$  n. Silbernitratlösung hinzu, mischt und setzt 1 g festes Ammonpersulfat zu der Lösung, erhitzt ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde in Wasser von 70—80°. Sollte sich hierbei die Lösung durch Ausscheidung von Peroxyd trüben, so ist der Mangangehalt der Probe höher als 0.7—0.8 $\frac{0}{10}$ . Man verwirft daher diese Probe und führt einen neuen Versuch aus mit 0.1 g Substanz. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 40—50 *ccm* und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. arseniger Säure, bis der Umschlag von Rot in Grün eintritt. Den Titer der arsenigen Säure ermittelt man mittels eines Normalstahles, der in gleicher Weise, wie die Probe verarbeitet wird.

3. Bestimmung des Urans nach der Methode Belhoubek<sup>2)</sup> Zimmermann<sup>3)</sup> Hillebrand.<sup>4)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{U}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25.$$

Diese Methode ist vortrefflich geeignet, um die bei der Analyse von Uranmineralien erhaltenen  $U_3O_8$ -Niederschläge auf Reinheit zu prüfen. Sie gründet sich darauf, daß  $U_3O_8$  beim Erhitzen auf

<sup>1)</sup> Chem. News. 90 (1904), S. 237, ferner H. Rubicius, Ch. Ztg. Reper. 1905, S. 247 und F. Kunze Ch. Ztg. 29 (1905), S. 1017. Vergl. auch H. Marshall, Z. f. analyt. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 99, S. 231.

<sup>3)</sup> Ann. der Ch. und Pharm. 232, S. 285.

<sup>4)</sup> U. S. Geol. Survey Nr. 78 (1889), S. 90.

150—175° C mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 6 im Rohre leicht nach der Gleichung:

$$U_3O_8 + 4 H_2SO_4 = 2 UO_2SO_4 + U(SO_4)_2 + 4 H_2O$$

gelöst wird, unter Bildung von Uranyl- und Uranosulfat, welches letzteres durch Kaliumpermanganatlösung glatt zu Uranylsulfat oxydiert wird:

$$2 KMnO_4 + 5 U(SO_4)_2 + 2 H_2O = 2 KHSO_4 + 2 MnSO_4 + 5 H_2SO_4 + 5 UO_2SO_4$$

woraus folgt, daß 2  $KMnO_4$  5 G.-At. Uran und 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $KMnO_4$ -Lösung ( $= \frac{1}{5} KMnO_4$ )  $\frac{1}{2}$  G.-At. Uran  $= \frac{U}{2} = \frac{238 \cdot 5}{2} = 119 \cdot 25$  g U anzeigen.

Ausführung: Man bringt die abgewogene Probe  $U_3O_8$  in eine Einschmelzröhre, fügt 10—15 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) hinzu, zieht die Röhre vor der Gebläselampe zu einer engen Röhre aus, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd mittels einer langen bis auf den Boden der Einschmelzröhre reichenden Kapillare und schmilzt zu, ohne die Kapillare zu entfernen. Nun erhitzt man in der Kanone auf 150—175° C, bis alles zu einer klaren grünlichen Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, durch Anbringen eines Feilstriches und Berühren desselben mit einem heißen Glasstabe, gießt den Inhalt in eine große weiße Porzellanschale, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 500—700 *ccm* und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n.  $KMnO_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafarbe.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = 0 \cdot 011925 \text{ g U} = 0 \cdot 013525 \text{ g } UO_2.$$

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode liefert sehr exakte Resultate.

#### 4. Bestimmung der Oxalsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{C_2O_4H_2}{2} = \frac{90 \cdot 016}{2} = 45 \cdot 008 \text{ g.}$$

Man verfährt genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung mittels Oxalsäure (vgl. S. 464).

#### 5. Bestimmung des Kalziums.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } KMnO_4 = \frac{Ca}{2} = \frac{40 \cdot 1}{2} = 20 \cdot 05 \text{ g.}$$

Man fällt das Kalzium nach Seite 60 als Kalziumoxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals warme

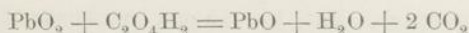
verdünnte Schwefelsäure durch das Filter laufen, um noch anhaftende Spuren von Kalziumoxalat zu zersetzen, fügt noch 20 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf ca. 300—400 *ccm* mit heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = 0.002005 \text{ g Ca.}$$

6. Bestimmung des  $\text{PbO}_2$ -Gehaltes von Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) nach Lux <sup>1)</sup>.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{PbO}_2}{2} = \frac{238.9}{2} = 119.45 \text{ g.}$$

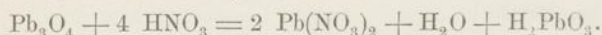
Prinzip: Behandelt man Bleiperoxyd ( $\text{PbO}_2$ ), mit Oxalsäure in saurer Lösung, so wird diese nach der Gleichung



oxydiert. Führt man die Zersetzung mit einer gemessenen Probe titrierter Oxalsäure aus und titriert den Überschuß an Oxalsäure mit Permanganatlösung zurück, so ergibt die Differenz die zur Reduktion des  $\text{PbO}_2$  nötige Oxalsäuremenge, woraus das  $\text{PbO}_2$  sich berechnen läßt.

Ausführung:

Man wägt ca. 2 g Mennige in eine Porzellanschale ab, fügt 20—30 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.1 hinzu und erhitzt, um das Bleioxyd zu lösen:



Hierauf setzt man 50 *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert heiß mit  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück. Es seien hierzu *t ccm*  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht worden und somit  $50-t$  *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure zur Reduktion des in der abgewogenen Probe Mennige (a) vorhandenen  $\text{PbO}_2$ .

Da 1000 *ccm*  $\frac{1}{1}$  n. Oxalsäure = 119.45 g  $\text{PbO}_2$  sind, so entsprechen 1000 *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure  $\frac{119.45}{5} = 23.89$  g  $\text{PbO}_2$  und 1 *ccm* 0.02389 g  $\text{PbO}_2$ . Die verbrauchten  $(50-t)$  *ccm*  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure entsprechen daher  $(50-t) \cdot 0.02389$  g  $\text{PbO}_2$ .

Der Prozentgehalt ist demnach:

$$a : (50-t) \cdot 0.02389 = 100 : x$$

$$x = \frac{(50-t) \cdot 2.389}{a} = \% \text{PbO}_2.$$

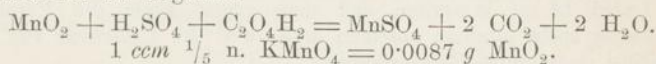
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19, S. 153.



7. Bestimmung des  $\text{MnO}_2$ -Gehaltes von Braunstein.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{MnO}_2}{2} = \frac{87}{2} = 43.5 \text{ g MnO}_2.$$

0.4 g feingepulverten Braunstein erhitzt man im Kolben mit 50 ccm  $\frac{1}{5}$  n. Oxalsäure und 20 ccm Schwefelsäure (1:4), bis keine dunklen Teile mehr zurückbleiben, verdünnt mit 200 ccm heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{5}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück. Die sich abspielende Reaktion ist die folgende:

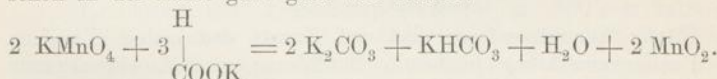


Bemerkung: Anstatt das  $\text{MnO}_2$  mit Oxalsäure zu reduzieren, kann dies vorteilhaft mit einer sauren titrierten Ferrosulfatlösung geschehen.

8. Bestimmung der Ameisensäure nach Lieben.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{3 \cdot \text{CO}_2\text{H}_2}{10} = \frac{3 \cdot 46.016}{10} = 13.8048 \text{ g Ameisensäure.}$$

Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte in saurer Lösung nur sehr langsam ein, in der Hitze geht Ameisensäure verloren, so daß die Titration in saurer Lösung in offenen Gefäßen nicht ausgeführt werden kann; dagegen geht die Oxydation in alkalischer Lösung schon in der Kälte ganz glatt von statten:



Ausführung: Man neutralisiert die Ameisensäure mit Soda (auch ein erheblicher Überschuß an Soda ist ohne Belang) und läßt die Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur<sup>2)</sup> einfließen, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.

9. Bestimmung der salpetrigen Säure nach G. Lunge.<sup>3)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{HNO}_2}{2} = \frac{47.048}{2} = 23.524 \text{ g HNO}_2.$$

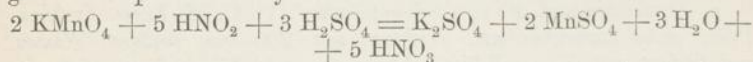
Wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure läßt man die Lösung des Nitrits in Wasser oder die Lösung der salpetrigen

<sup>1)</sup> Monatshefte XIV, S. 746, und XVI, S. 219 (1895).

<sup>2)</sup> Man titriert in der Wärme, damit die entstehende manganige Säure sich leicht absetzt, was in der Kälte nicht geschieht.

<sup>3)</sup> B. B. 10 (1877), S. 1075.

Säure in starker Schwefelsäure (Nitrose), aus einer Bürette zu einer abgemessenen, mit Schwefelsäure angesäuerten, auf 40° erwärmten und mit Wasser auf ca. 400 *ccm* verdünnten Probe der gestellten Kaliumpermanganatlösung fließen. Die salpetrige Säure wird dabei glatt zu Salpetersäure oxydiert:

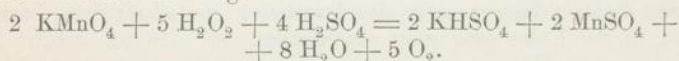


und die Entfärbung der Lösung zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Dabei ist zu bemerken, daß man gegen Ende die Permanganatlösung recht langsam zusetzen muß, weil der Umschlag von rot in farblos stets einige Zeit erfordert.

#### 10. Bestimmung des Wasserstoffperoxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34.016}{2} = 17.008 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

10 *ccm* des käuflichen 3%igen Wasserstoffperoxyds bringt man in einen 100 *ccm*-Kolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und bringt von der verdünnten Lösung 10 *ccm* (= 1 *ccm* der ursprünglichen Lösung) in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf 200—300 *ccm*, fügt 20—30 *ccm* Schwefelsäure (1:4) hinzu und läßt  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung zufließen. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Häufig kommt es vor, daß auf Zusatz des ersten Tropfens der Permanganatlösung bleibende Rotfärbung eintritt, ein sicherer Beweis, daß es an Schwefelsäure fehlt oder daß kein Wasserstoffperoxyd mehr vorhanden ist. In diesem Falle fügt man noch mehr Schwefelsäure hinzu; tritt alsdann die Entfärbung nicht ein, so ist sicher das Präparat verdorben, wovon man sich leicht durch die Titan- oder Chromsäureprobe überzeugen kann (vgl. Bd. I., 4. Aufl., S. 47).

Den Gehalt des Wasserstoffperoxyds pflegt man in Gewichts- und Volumprozenten auszudrücken.

Beispiel: 10 *ccm* der obenerwähnten verdünnten Lösung = 1 *ccm* der ursprünglichen Wasserstoffperoxydlösung erforderten 17.86 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend:

$$17.86 \cdot 0.0017008 = 0.030376 \text{ g H}_2\text{O}_2.$$

100 *ccm* <sup>1)</sup> käufliches Wasserstoffperoxyd enthalten rund 3.04 Gewichtsprocente  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> Da das spezifische Gewicht der verdünnten Wasserstoffperoxydlösung gleich 1 angenommen werden kann, so gibt obiges Resultat direkt die Gewichtsprocente an.

Das Resultat, in Volumprozenten ausgedrückt, gibt an, wieviel Kubikzentimeter Sauerstoff 100 *ccm* des Wasserstoffperoxyds für sich zu entwickeln vermag.

Wenden wir das auf obiges Beispiel an.

100 *ccm* Wasserstoffperoxyd enthalten 3·04 *g* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nun entwickelt 1 G.-Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Zersetzung:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{34\cdot016} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{18\cdot016} + \frac{\text{O}}{16} = 11195\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff; folglich}$$

entwickeln 3·04 *g* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

$$34\cdot016 : 11195\cdot5 = 3\cdot04 : x$$

$$x = \frac{3\cdot04 \cdot 11195\cdot5}{34\cdot016} = 1000\cdot5 \text{ ccm Sauerstoff bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

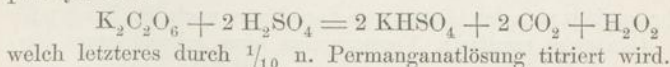
100 *ccm* des käuflichen Wasserstoffperoxyds entwickeln 1000·5 *ccm* Sauerstoff, also 10mal ihr eigenes Volum. Dies nennt man 10volumprozentiges Wasserstoffperoxyd.

100 <i>ccm</i> 3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> iges Wasserstoffperoxyd	=	10vol. %
100 <i>ccm</i> 6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> „	=	20vol. %
100 <i>ccm</i> 9 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> „	=	30vol. % etc.

#### 11. Bestimmung des Kaliumperkarbonats.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}{2} = \frac{198\cdot3}{2} = 99\cdot15 \text{ g K}_2\text{C}_2\text{O}_6.$$

Man bringt 0·25 *g* Kaliumperkarbonat in 300 *ccm* kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 30), wobei es sich unter heftiger Kohlendioxydentwicklung und Bildung eines Äquivalents Wasserstoffperoxyd löst:

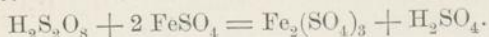


#### 12. Bestimmung der Persulfate (Perschwefelsäure, Überschwefelsäure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_8}{2} \left\{ \begin{array}{l} 97\cdot068 \text{ g H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 114\cdot102 \text{ g (NH}_4\text{)}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 135\cdot21 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8. \end{array} \right.$$

Die Lösung der Perschwefelsäure reduziert Permanganatlösung nicht und reagiert nicht auf Titansäure; dagegen oxydiert sie Ferrosalze sofort in der Kälte zu Ferrisalzen und kann vermöge dieses Verhaltens leicht und genau bestimmt werden. Das Ammonium- und das Kaliumsalz sind Handelsprodukte und werden wie folgt analysiert. Man wägt 0·3 *g* des Salzes in einem 400 *ccm* fassenden

Ventilkolben ab, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, fügt 30 *ccm* einer frisch titrierten Ferrosulfatlösung und 200 *ccm* heißes destilliertes Wasser hinzu, verschließt den Kolben und schwenkt um, wobei das Salz, unter Oxydation des Ferrosulfats, leicht in Lösung geht:



Nachdem alles Salz gelöst ist, kühlt man den Inhalt des Kolbens durch Einstellen in kaltes Wasser ab und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  zurück.<sup>1)</sup>

Man habe gefunden:

30 <i>ccm</i> Ferrosulfatlösung	erfordern	T <i>ccm</i>	n. $\frac{1}{10}$ n. $\text{KMnO}_4$ -Lösung.
30 <i>ccm</i> „ + a g Persulfat „	erfordern	t <i>ccm</i>	n. $\frac{1}{10}$ n. $\text{KMnO}_4$ -Lösung.
	erfordern	(T — t) <i>ccm</i>	n. $\frac{1}{10}$ n. $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

Handelt es sich um die Analyse des Kaliumsulfates, so haben wir (da 1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 135 \cdot 21$  g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 0 \cdot 013521$  g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ):

(T — t) 0·013521 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in a g des käuflichen Salzes und in Prozenten:

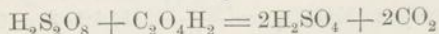
$$a : (T - t) \cdot 0 \cdot 013521 = 100 : x$$

$$x = \frac{1 \cdot 3521 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

Mit dem Ammoniumsulfate verfährt man ganz analog.

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Ferrosulfatlösung wird bereitet, indem man, roh abgewogen, 30 g kristallisiertes Ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) in 900 *ccm* Wasser löst und das Volum durch Zusatz von konzentrierter reiner Schwefelsäure zu 1000 *ccm* ergänzt.

Sehr gut läßt sich der Gehalt von Persulfaten nach R. Kempf<sup>2)</sup> mittelst Oxalsäure ermitteln. Versetzt man eine schwefelsaure Persulfatlösung mit Oxalsäure, so findet keine merkliche Reaktion statt; fügt man aber eine geringe Menge Silbersulfat als Katalysator der Mischung zu, so beginnt sofort eine lebhaft Kohendioxydentwicklung, die bei Wasserbadtemperatur nach wenigen Minuten aufhört, ein Zeichen der vollendeten Zerstörung der Perschwefelsäure:



Zieht man die unverbrauchte Oxalsäure (die man nach Seite 464 durch Titration mit Permanganat ermittelt) von der ursprünglich

<sup>1)</sup> Man muß die Ferrosulfatlösung zu dem Persulfat zusetzen und hierauf das heiße Wasser, nicht umgekehrt, weil das Persulfat hiebei eine geringfügige Zersetzung erleidet, wodurch die Resultate ca. 0·5% zu niedrig ausfallen.

<sup>2)</sup> R. Kempf, B. B. 38 (1905). S. 3965.

angewendeten Menge ab, so erhält man ein Maß für die vorhandene gewesene Perschwefelsäure.

Ausführung: ca. 0.5 g Persulfat versetzt man in einem 400 ccm Erlenmeyerkolben mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure und 20 ccm einer Lösung von 0.2 g Silbersulfat in 10%iger Schwefelsäure und erhitzt im Wasserbade, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aufhört, was in 15—20 Minuten der Fall ist. Hierauf verdünnt man die Lösung auf ca. 100 ccm mit Wasser von etwa 40° und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Permanganat. Weitere Methoden zur Persulfatanalyse siehe Seite 462.

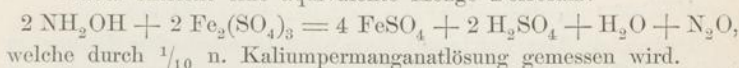
### 13. Bestimmung des Hydroxylamins nach Raschig.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{2} = \frac{33.034}{2} = 16.517 \text{ g NH}_2\text{OH.}$$

Prinzip: Hydroxylamin wird durch Ferrisalze in der Hitze, in saurer Lösung glatt zu Stickoxydul und Wasser oxydiert, nach der Gleichung:

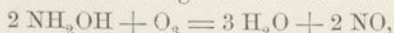


Dabei entsteht eine äquivalente Menge Ferrosalz:



Ausführung: 0.1 g des Hydroxylaminsalzes löst man in einem 500 ccm fassenden Kolben in wenig Wasser, fügt 20 ccm kaltgesättigte Eisenammoniumalaunlösung und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält so mindestens 5 Minuten lang. Nun verdünnt man mit ausgekochtem Wasser auf ca. 300 ccm und titriert sofort mit Permanganatlösung.

Bemerkung: Wendet man nur wenig mehr als die theoretische Menge Ferrisalz an, so verläuft die Oxydation des Hydroxylamins nicht glatt nach der obigen Gleichung, sondern es spielt sich daneben in wechselnden Verhältnissen folgende Reaktion ab:

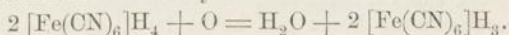


so daß es unmöglich ist, konstante Resultate zu erhalten.

### 14 Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure nach de Haën.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 = 368.56 \text{ g.}$$

Prinzip: Durch Oxydation in saurer Lösung geht die Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferricyanwasserstoffsäure über:



<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 241, S. 190.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 90, S. 160.

Da es sich in der Praxis um die Bestimmung des Kaliumsalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure (des gelben Blutlaugensalzes) handelt, so ist der Titer der Permanganatlösung in Werten dieses Salzes anzugeben.

Ausführung: Man löst 0.9 g des zu prüfenden Salzes in 100 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt zu dieser Lösung, welche sich in einer Porzellanschale befindet, Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung fließen. Es ist nicht ganz leicht, den Endpunkt zu erkennen. Beim Ansäuern wird die Lösung des Blutlaugensalzes milchig trüb, mit einem Stich ins Blaue, nimmt auf Zusatz von Permanganat einen gelblichen Ton an, wird später grün, und erst auf Zusatz von mehr Permanganat tritt die rötliche Endfarbe auf. Wegen der Schwierigkeit, den Endpunkt der Reaktion festzustellen, empfiehlt de Haën, den Titer der Permanganatlösung nicht mit Eisen, sondern mit reinem Ferrocyanium  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  zu stellen.

#### 15. Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 = 329.41 \text{ g.}$$

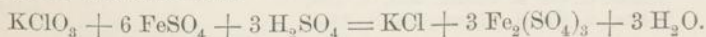
Prinzip: Das Ferricyanalkium wird in alkalischer Lösung zu Ferrocyanalkium reduziert und letzteres, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat titriert.

Ausführung: Man löst in einem 300 *ccm*-Kolben 6.0 g des Ferricyanids in Wasser, macht mit Kalilauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und gießt eine konzentrierte Ferrosulfatlösung hinzu. Anfangs fällt gelbbraunes Ferrihydroxyd, später schwarzes Ferriferrooxyd, welches die Beendigung der Reduktion anzeigt. Nun läßt man erkalten, verdünnt bis zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 50 *ccm* des Filtrats (= 1.0 g Substanz) mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

#### 16. Bestimmung der Chlorsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{KClO}_3}{6.} = \begin{matrix} 20.433 \text{ g KClO}_3 \\ 17.75 \text{ g NaClO}_3 \end{matrix}$$

Man löst ca. 5 g des Kaliumchlorats oder ca. 4 g des Natriumchlorats zu 1 l, mischt und bringt 10 *ccm* in einen Ventilkolben, woraus die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde, fügt 50 *ccm* der sub 12, Seite 484, beschriebenen und frisch titrierten sauren Ferrosulfatlösung hinzu und kocht 10 Minuten. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Nach dem Erkalten verdünnt man mit ausgekochtem kaltem Wasser, fügt 10 *ccm* Mangansulfat hinzu<sup>1)</sup> und titriert den Überschuß des Ferrosulfats zurück. Wir haben dann:

50 *ccm* Ferrosulfat                      erford.  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lös.  
 50 *ccm*                      + 10 *ccm* Chloratlös.                       $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lös.

10 *ccm* Chloratlös. =  $\frac{a}{100}$  *g* Substanz =  $(T - t)$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lös.

Handelt es sich um die Bestimmung des Kaliumchlorats, so enthalten  $a$  *g* Substanz:  $(T - t) \cdot 0.20433$  *g*  $\text{KClO}_3$  und der Prozentgehalt beträgt:

$$\frac{20.433 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{KClO}_3.$$

Für Natriumchlorat verfährt man ganz analog.

#### 17. Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{RNO}_3}{3} = \begin{cases} 21.006 \text{ g } \text{HNO}_3 \\ 28.353 \text{ g } \text{NaNO}_3 \\ 33.720 \text{ g } \text{KNO}_3 \end{cases}$$

Die Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines Nitrats, bei Gegenwart von viel Salzsäure und Ferrochlorid, letzteres zu Ferrichlorid oxydiert und die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird:

$$2 \text{KNO}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{FeCl}_3.$$

Als Maß für die vorhandene Nitratmenge haben wir nun:

1. das oxydierte Ferrosalz,
2. das erzeugte Ferrisalz,
3. das gebildete Stickoxyd.

Auf die Messung des Stickoxyds gründet sich die Seite 344 schon besprochene Methode von Schlösing-Grandeau. C. D. Braun<sup>2)</sup> mißt das gebildete Ferrisalz, Pelouzi und Fresenius das verbrauchte Ferrosalz.

Ausführung: In einen langhalsigen Kolben bringt man eine genau abgewogene Probe Blumendrahtes (ca. 1.5 *g*) und verdrängt die Luft aus dem Kolben durch 2—3 Minuten langes Einleiten von reinem Kohlendioxyd. Hierauf setzt man 30—40 *ccm* konzentrierte reine Salzsäure hinzu, verschließt den stets schräg zu haltenden Kolben mittels einer mit Gas-Ein- und -Ableitungsrohr versehenen Kautschukpfropfens, leitet in langsamem Strome  $\text{CO}_2$  durch, indem man gleichzeitig bis zur völligen Lösung des Eisens auf dem Wasserbade erhitzt und läßt dann im  $\text{CO}_2$ -Strome erkalten. Unterdessen

<sup>1)</sup> Vgl. S. 473.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 81 (1860), S. 421.

wägt man ca. 0.25—0.3 *g* des Nitrats in einem einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, wirft dieses rasch in den Zersetzungskolben und verschließt sofort wieder. Nun stellt man den Kolben in schräger Lage auf das Wasserbad und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, unter beständigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . Die Gasableitungsröhre taucht während der ganzen Operation in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, so daß jedes Eindringen von Luft in den Kolben ausgeschlossen ist. Man erhitzt nun den Inhalt des Kolbens so lange zum wallenden Sieden, bis die dunkelbraune Farbe desselben verschwindet und die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids zum Vorschein kommt. Um ganz sicher zu sein, setzt man das Erhitzen noch etwa 5 Minuten fort und läßt im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten. Hierauf gießt man den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas, spült den Kolben mit ausgekochtem Wasser nach und verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf ca. 4—500 *ccm*, fügt 10 *ccm* Mangansulfatlösung hinzu und titriert das nicht oxydierte Eisen mit  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurück.

Nun bestimmt man den Eisengehalt des verwendeten Blumendrahtes in einem besonderen Versuche mittels einer kleineren abgewogenen Menge desselben. Man löst das Eisen in Salzsäure, unter genau den gleichen Bedingungen wie bei der eigentlichen Analyse, und führt die Titration nach Zusatz von Mangansulfat aus.

Die Berechnung geschieht wie folgt:

Angewandt seien *a g* Salpeter und *p g* Blumendraht und zum Zurücktitrieren des überschüssigen Eisens seien *t ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$  verbraucht worden; ferner seien zur Titrierung von *p g* Blumendraht allein *T ccm*  $\frac{1}{2}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erforderlich.

Wir haben nun:

$$\begin{array}{r} p \text{ g Eisen erfordern} \dots\dots\dots T \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\ p \text{ g } + a \text{ g KNO}_3 \dots\dots\dots t \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \\ \hline a \text{ g KNO}_3 \qquad = \qquad (T-t) \frac{1}{2} \text{ n. KMnO}_4 \end{array}$$

daher enthalten *a g* Salpeter :  $(T-t) \cdot 0.016860 \text{ g KNO}_3$  und in Prozenten:

$$\frac{(T-t) \cdot 1.6860}{a} = \% \text{ KNO}_3.^1)$$

<sup>1)</sup> Die Berechnung kann selbstverständlich aus dem verbrauchten Eisen direkt vorgenommen werden. Man hat dann:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{3} \text{KNO}_3 &= (p - t \cdot 0.02795) : x \\ x &= \frac{(p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe}} \text{ g KNO}_3 \text{ in } a \text{ g Substanz,} \\ \text{und in Prozenten:} & \frac{100 (p - t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \cdot \text{Fe} \cdot a} = \% \text{ KNO}_3. \end{aligned}$$



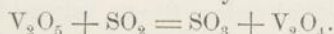
Bemerkung: Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, ebenso genau wie die Methode von Devarda (vgl. S. 342), ist aber weniger bequem als diese.

Etwas rascher läßt sich die obengeschilderte Methode ausführen, wenn man einfach den Eisengehalt des Blumendrahtes zu 99·7% annimmt und auf eine besondere Titration des Blumendrahtes verzichtet. Die Mühe ist aber klein und die Resultate genauer, und darum ist es zu empfehlen, die Titration auszuführen. Anstatt das nicht verbrauchte Ferrosalz mit Permanganat, nach Zusatz von Mangansulfat, zurück zu titrieren, kann dies mit Kaliumdichromat direkt in der salzsauren Lösung geschehen. Über die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes (vgl. S. 521, 527 und 529).

### 18. Bestimmung der Vanadinsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{V_2O_5}{20} = \frac{182.4}{20} = 9.12 \text{ g } V_2O_5.$$

Man leitet in die schwefelsaure Lösung eines Alkalivanadats Schwefeldioxyd bei Siedehitze, bis die Lösung rein blau erscheint: die Vanadinsäure wird dabei zu Vanadylsalz reduziert:



Hierauf setzt man das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd fort, bis das überschüssige  $SO_2$  völlig vertrieben ist, was man daran erkennt, daß das aus der Flüssigkeit entweichende Gas in eine sehr verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung geleitet, diese nicht mehr entfärbt, und titriert heiß mit  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung.

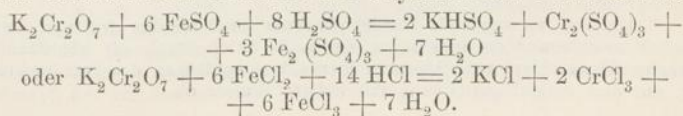
In der Hitze läßt sich der Endpunkt der Reaktion sehr schön erkennen, in der Kälte aber nicht. Von dieser genauen Methode macht man Gebrauch, wenn es sich um die Bestimmung des Vanadins in Eisen, Stahl und Gesteinen handelt. (Vgl. S. 230 und 231.)

### Die Kaliumdichromatmethode.

Bestimmung des Eisens nach der Methode von Penny.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Fe} = 55.9 \text{ g Eisen.}$$

Prinzip: Versetzt man eine salz- oder schwefelsaure Ferrosalzlösung mit einer Alkalichromatlösung, so findet sofort in der Kälte Reduktion des Chromats und Oxydation des Ferrosalzes statt:



Dabei färbt sich, infolge der Bildung des Chromisalzes, die Lösung smaragdgrün.

Den Endpunkt der Reaktion erkennt man durch Prüfen, ob ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung noch die Turnbullsblaureaktion liefert; sobald diese nicht mehr auftritt, ist kein Ferrosalz mehr vorhanden, die Reaktion ist beendet.

Die zu dieser Titration erforderliche  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumdichromatlösung bereitet man durch Lösen von  $\frac{K_2Cr_2O_7}{60} = 4.9083$  g des nach Seite 36 gereinigten und bei  $130^\circ$  getrockneten Salzes. Anhaftende Feuchtigkeit durch Schmelzen zu beseitigen, ist durchaus zu verwerfen, weil sehr leicht durch Überhitzung oder Einwirkung von Staubsperen Reduktion eintritt. Man erhält so niemals eine klare Lösung; stets ist grünes  $Cr_2O_3$  in der Lösung suspendiert, freilich oft nur in minimalen Spuren.

Ausführung der Titration: Zu der in einem Becherglase befindlichen sauren Ferrosalzlösung (mit ca.  $0.1-0.15$  g Eisen pro  $100$  *ccm*) läßt man aus einer Glashahnbürette, im Notfalle auch aus einer gewöhnlichen Mohrschen Bürette mit Schlauchverschluß, von der  $\frac{1}{10}$  n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung fließen.

Von Zeit zu Zeit bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf eine weiße Porzellanplatte und daneben einen solchen von einer verdünnten, höchstens  $2\%$ igen Lösung von Ferricyankalium<sup>1)</sup> und bewirkt mittels eines Glasstabes, daß der Tropfen der Probelösung zu der Ferricyankaliumlösung fließt. Bei Anwesenheit von viel Ferrosalz tritt natürlich sofort eine deutliche Blaufärbung ein; in dem Maße aber, wie das Ferrosalz ab- und das Ferrisalz zunimmt, erhält man eine Grünfärbung, die an den Rändern des in die Ferricyankaliumlösung eindringenden Tropfens am deutlichsten ist.

Sobald keine Spur von Grünfärbung mehr konstatiert werden kann, ist die Reaktion beendet. Bei allen Analysen nach dieser Methode führe man mindestens zwei Titrationen aus; die erste ist durch das häufige Tüpfeln nur annähernd richtig. Bei der zweiten kann man fast die ganze erforderliche Menge des Dichromats auf einmal zusetzen und braucht dann zum Tüpfeln mit Ferricyankalium höchstens 2—3 Tropfen der Lösung, welche auf das Gesamtergebnis ohne merklichen Einfluß sind.

<sup>1)</sup> Das zu verwendende Ferricyankalium muß absolut frei von Ferrocyanokalium sein und da ersteres an der Luft durch Staub oft oberflächlich in nachweisbaren Mengen in letzteres übergeht, so spült man das Salz mehreremal, vor dem endgültigen Lösen, mit kaltem Wasser ab.

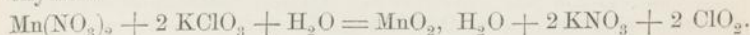
Bemerkung: Als Tüpfelmethode steht die Dichromat- der Permanganatmethode an Genauigkeit etwas nach, auf der anderen Seite aber besitzt sie gewisse Vorzüge vor der letzteren; so kann sie ohne Zusatz von Mangansalzen zur Bestimmung von Ferrosalzen in salzsaurer Lösung verwendet werden, auch dann, wenn die Lösung durch suspendierte unlösliche Salze, Filterfasern etc. getrübt ist. Bei der Titration des Eisens mit Kaliumpermanganat in trüben Lösungen läßt sich der Endpunkt nicht so scharf bestimmen. Nicht zu unterschätzen ist ferner der Umstand, daß die normale Kaliumdichromatlösung ohne weiteres bereitet werden kann, durch Abwägen und Lösen der erforderlichen Menge des reinen trockenen Salzes zum Liter. Eine weitere Kontrolle des Titers ist unnötig.

#### Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahlsorten.

b) nach W. Hampe.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 = \frac{\text{Mn}}{20} = \frac{55}{20} = 2.75 \text{ g Mn.}$$

Prinzip. Behandelt man ein Manganosalz mit Salpetersäure und Kaliumchlorat in der Wärme, so wird alles Mangan zu  $\text{MnO}_2$  oxydiert:



Das  $\text{MnO}_2$  in einem gemessenen Volum saurer Ferrosulfatlösung gelöst und das nicht oxydierte Ferroeisen mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zurücktitriert.

Ausführung: Man löst von manganreichen Verbindungen, Ferromangan 0.3—0.5 g, von Spiegeleisen 1 g, von manganarmen Verbindungen, wie Eisen und Stahl, 2—3 g in einem 600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 70 ccm Salpetersäure ( $d = 1.2$ ) auf. Dabei erhitzt man allmählich zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Um hiebei keine Verluste durch Spritzen zu erleiden, hängt man einen Trichter in den Hals des Kolbens. Sobald die Oxyde des Stickstoffes völlig vertrieben sind, setzt man, ohne das Sieden zu unterbrechen, 12 g Kaliumchlorat hinzu und setzt das Sieden fort, bis nur noch wenige Kubikzentimeter der Flüssigkeit übrig sind und der Boden anfängt trocken zu werden.<sup>2)</sup> Nun läßt man etwas abkühlen, fügt ca. 200 ccm

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 7 (1883), S. 73, u. Ch. Ztg. 9 (1885), S. 1478. Vgl. auch Ukena, Stahl u. Eisen, 11 (1891), S. 373.

<sup>2)</sup> Bei manganarmen Verbindungen (Eisen, Stahl) darf man das Eindampfen nicht so weit treiben, weil sich dabei leicht basisches Eisensalz abscheidet, das bei der späteren Titration störend wirkt.

kaltes Wasser hinzu und filtriert durch ein doppeltes Filter von 8 cm Durchmesser<sup>1)</sup> und wäscht den Niederschlag durch vorsichtiges Aufgießen<sup>2)</sup> von kaltem Wasser, bis einige Tropfen des Filtrats auf Jodkaliumstärkepapier gebracht keine Bläuung mehr geben. Die an der Kolbenwandung haftende kleine Menge des Niederschlages, läßt man ruhig im Kolben; man muß nur Sorge tragen, den Kolben mit Wasser gut auszuspülen. Nach dem völligen Auswaschen des Niederschlages bringt man ihn samt Filter in den Kolben, fügt 50—75 ccm titrierte saure Ferrosulfatlösung<sup>3)</sup> hinzu und schüttelt um, bis der Niederschlag sich löst,<sup>4)</sup> verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert das nicht oxydierte Ferroeisen mit  $\frac{1}{10}$  n. Permanganatlösung zurück.

Die Berechnung des Mangans geschieht wie folgt:

Es seien  $a$  g Ferromangan zur Analyse verwendet worden; ferner

$$\begin{aligned} \text{verbrauchen } 50 \text{ ccm Ferrosulfatlösung} &= T \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{und } 50 \text{ ccm } &+ a \text{ g Subst.} = t \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \\ \text{Daher verbrauchen } a \text{ g Substanz} &= (T - t) \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KMnO}_4 \end{aligned}$$

d. h. eine dieser Permanganatmenge äquivalente Eisenmenge, die wir nicht ausrechnen, da:

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} = \frac{1}{10} \text{ Fe} = \frac{1}{20} \text{ Mn} = 2.75 \text{ g Mn}$$

anzeigen, so zeigt 1 ccm 0.00275 g Mn und  $(T - t)$  ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  zeigen  $(T - t) \cdot 0.00275$  g Mn in  $a$  g Ferromangan.

Es ist daher

$$\begin{aligned} a : (T - t) \cdot 0.00275 &= 100 : x \\ x &= \frac{0.275 \cdot (T - t)}{a} = \% \text{ Mn.} \end{aligned}$$

**Bemerkung.** Da bei der Titration der Ferrosulfatlösung das Papier des Filters das Resultat beeinflussen kann, so führt man die Titerstellung dieser Lösung ebenfalls bei Gegenwart von einem Filter von derselben Größe aus.

Diese Methode eignet sich ganz vorzüglich zur Bestimmung des Mangans in allen Eisensorten.

<sup>1)</sup> Man versäume nicht, sich von der vollständigen Ausfällung des Mangans zu überzeugen durch Vornahme der Volhardschen Reaktion, vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 120.

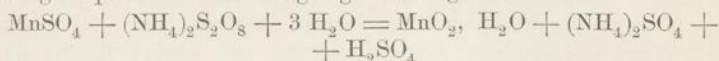
<sup>2)</sup> Durch Aufspritzen des Wassers wird der Niederschlag aufgewirbelt und geht dann trübe durchs Filter.

<sup>3)</sup> 50 g kristallisiertes Ferrosulfat werden in einem Gemische von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure gelöst.

<sup>4)</sup> Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fehlt es an Ferrosalz; in diesem Falle fügt man noch 10—20 ccm hinzu.

b) nach G. v. Knorres Persulfatverfahren.<sup>6)</sup>

Prinzip. Erhitzt man eine Lösung von Mangansulfat, welche etwas freie Schwefelsäure enthält mit Ammoniumpersulfat, so wird das Mangan quantitativ als manganige Säure gefällt



welch letzteres, wie bei der Chloratmethode von H a m p e mittels Ferrosulfat titriert wird.

Ausführung: Von den harten Eisensorten (Ferromangan, Spiegeleisen, etc.) verwendet man im Stahlmörser möglichst fein zerkleinertes Material, und zwar von Ferromangan 0.3—0.5 g, von Spiegeleisen 1 g zur Analyse. Von den weicheren Eisensorten (Flußeisen, Flußstahl etc.) verwendet man 3 g Bohrspäne. Die abgewogene Substanz wird in Becherglas mit Schwefelsäure (1:10) bei Siedetemperatur behandelt; die harten Eisensorten mit 50, die weichen mit 60 *ccm*. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, filtriert man die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat mit Ferricyankalium kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Häufig, namentlich bei siliziumreichem Ferromangan, enthält der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand noch Mangan, weshalb man bei genauen Analysen nach Ledebur das Filter samt Rückstand in einem Platintiegel naß verbrennt und den Glührückstand mit einigen Tropfen Flußsäure und ca.  $\frac{1}{2}$  *ccm* konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Luftbade bis zum Entweichen Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Tiegels mit Wasser in das Becherglas zu der Hauptlösung. Hierauf setzt man 150 *ccm* (für Flußeisen 250 *ccm*) Persulfatlösung (ca. 60 g Ammoniumpersulfat pro 1 *l*)<sup>1)</sup> hinzu, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 *ccm* und erhitzt zum Sieden. Nachdem die Flüssigkeit 15 Minuten lang gekocht hat, läßt man den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Doppelfilter von 8 *cm* Durchmesser, wäscht und titriert mit Ferrosulfat, genau wie bei der Chloratmethode (vgl. S. 491).

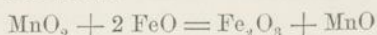
Bemerkung. Nach Ledebur liefert die Methode stets etwas zu niedrige Zahlen und er empfiehlt den Eisentiter des Permanganats statt mit dem theoretischen Wert 0.491, mit 0.501 zu multiplizieren. Nach Versuchen, die Herr Oesch in diesem Laboratorium ausführte, findet man unter Anwendung des theoretischen Wertes richtige Resultate.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 14 (1901), S. 1149.

<sup>1)</sup> Da das käufliche Salz stets kleine Mengen Bleisulfat und häufig Bleiperoxyd enthält, so läßt man die Lösung vor dem Gebrauche stehen, bis diese Körper sich abgesetzt haben, und gießt dann die überstehende klare Lösung ab.

c) Nach J. Pattinson.<sup>1)</sup>

Prinzip: Versetzt man eine eisenhaltige Manganlösung bei Gegenwart von Kalziumsalzen mit Chlorkalklösung, so fällt alles Eisen und Mangan aus, letzteres in Form von Dioxyd, das bestimmt wird durch Lösen des ganzen Niederschlages in einem Überschusse von titrierter Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren des Überschusses an Ferrosulfat.



$$1 \text{ Fe} = 1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. KMnO}_4 \text{ entspricht demnach: } \frac{\text{Mn}}{2} = \frac{55}{2} = \\ = 27.5 \text{ g Mn.}$$

Ausführung: Man löst 5 g Eisen oder Stahl (von Ferromangan 1 g) in Salzsäure, oxydiert die Lösung mit Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volumen, gießt in einen 100 ccm Kolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Von der gut gemischten Lösung bringt man 20 ccm in ein ca. 1 l fassendes Becherglas und neutralisiert mit reinem Kalziumkarbonat. Man setzt das Kalziumkarbonat in kleinen Portionen hinzu, bis die Lösung schließlich ganz dunkelbraun, aber noch klar erscheint. Hierauf fügt man 50 ccm Chlorkalklösung<sup>2)</sup> und gleich darauf Kalziumkarbonat unter beständigem Umrühren hinzu, bis ein Teil desselben beim weiteren Umrühren nicht mehr gelöst wird. Nun versetzt man den schlammigen Inhalt des Glases mit 700 ccm heißem Wasser, rührt um und läßt den Niederschlag sich absetzen, was leicht in 2–3 Minuten geschieht. Ist die überstehende Lösung violett (infolge der Bildung von Kalziumpermanganat), so fügt man 1–2 Tropfen Alkohol hinzu, kocht auf und läßt den Niederschlag sich wieder absetzen, wobei die überstehende Flüssigkeit meist farblos wird. Sollte die aber doch noch violett erscheinen, so fügt man wieder Alkohol hinzu, kocht auf etc., bis sie farblos wird. Jetzt gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt und auf einem Filtrierkolben befestigt ist. Den Niederschlag wäscht man viermal durch Dekantation mit je 300 ccm heißem Wasser, bringt ihn, ohne sich um die an der Becherglaswandung festhaftenden Reste zu kümmern, auf das Filter, und wäscht unter Anwendung der Pumpe so lange aus, bis die Waschlöslichkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Nun bringt man den Niederschlag samt Filter in das Becherglas, worin die Fällung geschah, fügt 50 ccm einer schwefelsauren, mit Kalium-

<sup>1)</sup> Journ. of the Ch. Soc. 1879 (Juni), S. 365.

<sup>2)</sup> Die Chlorkalklösung bereitet man durch Schütteln von 15 g frischem Chlorkalk mit einem Liter Wasser und Stehenlassen bis zur Klärung der Lösung.

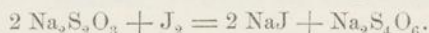
dichromat frisch eingestellten Ferrosulfatlösung<sup>1)</sup> hinzu, rührt um, bis der Niederschlag sich vollständig löst<sup>2)</sup> (Filterpapier und manchmal etwas Gips bleiben ungelöst) und titriert den Überschub des Ferrosalzes mit Kaliumdichromatlösung zurück. Um jeden Fehler, der durch Reduktion der Dichromatlösung durch das Filter entstehen könnte, zu kompensieren, setzt man bei der Titerstellung der Ferrosulfatlösung ebenfalls ein gleichgroßes Filter der Lösung hinzu.

Die Berechnung ist der unter *a* ganz analog.

Bemerkung: Diese Methode ist nach meinen Erfahrungen eine der besten zur Bestimmung des Mangans in manganarmen Eisensorten. Es lassen sich leicht in vier Stunden vier solcher Bestimmungen nebeneinander vollenden. Für die Untersuchung manganreicher Legierungen eignet sich diese Methode nicht so gut, wie die beiden vorhergehenden.

### Jodometrie.

Die folgende Reaktion bildet die Grundlage der Jodometrie.



Versetzt man also eine unbekannte Jodlösung mit etwas Stärkelösung und läßt zu der blaugewordenen Flüssigkeit aus einer Bürette die Natriumthiosulfatlösung fließen, so schlägt, sobald alles Jod nach obiger Gleichung zu Jodwasserstoff (NaJ) reduziert ist, die blaue Farbe sofort in farblos um. Diese Reaktion zählt zu den empfindlichsten der analytischen Chemie. Ist also eine Natriumthiosulfatlösung von bekannter Stärke gegeben, so haben wir nicht nur ein Mittel, um freies Jod, sondern auch um alle diejenigen Körper zu bestimmen, welche mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Chlor entwickeln. Die Jodometrie ist nicht nur eine der exaktesten analytischen Methoden, sondern auch eine von allgemeiner Anwendbarkeit. Wir bedürfen hiezu einer  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, einer  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung<sup>3)</sup> und als Indikator einer Stärkelösung.

### Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

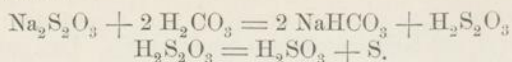
Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß 1 G.-At. J = 1 G.-Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 1 G.-At. H ist. Wir müssen daher genau  $\frac{1}{10}$  G.-Mol. des kristallisierten Natriumthiosulfats ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) zum Liter lösen. Eine derartige Lösung würde aber sehr rasch ihren Titer verändern, wegen der zersetzenden

<sup>1)</sup> 20 g kristallisiertes Ferrosulfat löst man in ein Gemisch von 800 *ccm* Wasser und 200 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure.

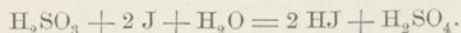
<sup>2)</sup> Sollte der Niederschlag sich nicht vollständig lösen, so fügt man noch etwas Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, bis die braune Farbe vollständig verschwindet.

<sup>3)</sup> In einigen wenigen Fällen wendet man  $\frac{1}{100}$  n. Lösungen an.

Wirkung der im destillierten Wasser enthaltenen Kohlensäure:



und zwar würde der Titer stetig wachsen, weil die entstandene schweflige Säure mehr Jod verbraucht als die Menge Thioschwefelsäure, aus der sie entstanden ist:



Nachdem alle in dem destillierten Wasser vorhandene Kohlensäure verbraucht ist, hält sich die Lösung monatelang ohne nennenswerte Veränderung (vgl. weiter unten).

Man bereitet sich daher eine größere Menge (ca. 5 l) Natriumthiosulfatlösung durch rohes Abwiegen der erforderlichen Menge des käuflichen Salzes, und zwar löst man ca. 125 g des kristallisierten Salzes<sup>1)</sup> zu 5 l und stellt nach 8—14tägigem Stehen den Titer dieser Lösung nach einer der folgenden Methoden.

#### Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung.

##### a) Mit reinem Jod.

Das im Handel vorkommende Jod ist durch Chlor, Brom, Wasser und manchmal durch Cyan verunreinigt und muß daher gereinigt werden. Zu diesem Zwecke verreibt man 5—6 g des käuflichen Jods mit 2 g Jodkalium, wobei sich Chlor und Brom, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge, zu Chlor- und Bromkalium umsetzen. Man bringt nun das verriebene Gemisch in ein trockenes Becherglas B, von ca. 300 *ccm* Inhalt, Fig. 82, setzt das einerseits zugeschmolzene Kugelrohr K, das man mit Wasser von Zimmertemperatur füllt, auf, umgibt das Glas mit einem Asbestzylinder und erhitzt auf einem Drahtnetze über ganz kleiner Flamme. Das Jod sublimiert rasch und setzt sich als kristallinische Kruste vollständig an das untere Ende des Kugelrohres an. Es geht hierbei fast kein Jod verloren. Sobald keine oder nur noch ganz wenig violette Dämpfe im Becherglase vorhanden sind, ist die Sublimation beendet. Man entfernt die Flamme, läßt erkalten und hebt das Rohr K mit der festhaftenden Jodkruste heraus. Um letztere von dem Rohre zu entfernen, leitet man bei a kaltes Wasser ein; dadurch zieht sich

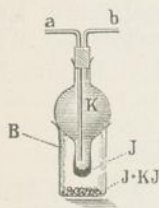


Fig. 82.

Man entfernt die Flamme, läßt erkalten und hebt das Rohr K mit der festhaftenden Jodkruste heraus. Um letztere von dem Rohre zu entfernen, leitet man bei a kaltes Wasser ein; dadurch zieht sich

<sup>1)</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  hat das Mol.-Gew. 248.3. Für 1 l  $\frac{1}{10}$  n. Lösung sind 24.83, rund 25 g, für 5 l  $5 \cdot 25 = 125$  g erforderlich.



die Röhre etwas zusammen und die Jodkruste läßt sich nun leicht, als zusammenhängendes Stück, durch leichtes Schieben mit einem reinen Glasstabe entfernen. Man fängt sie auf einem Uhrglase auf, zerdrückt zu groben Stücken und wiederholt die Sublimation, diesmal ohne Jodkaliumzusatz, bei möglichst niedriger Temperatur, um das Jod vollständig frei von Jodkalium zu erhalten. Das so erhaltene Jod zerdrückt man im Achatmörser, bringt es auf ein Uhrglas und läßt es bis zum völligen Trocknen 24 Stunden über Chlorkalzium (nicht Schwefelsäure<sup>1)</sup> in einem Exsikkator mit nicht eingefettetem Deckel<sup>2)</sup> stehen.

Das Abwägen des Jods für die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung. Man beschickt 2—3 kleine Wäggläser mit tadellos eingeschliflenen Stöpseln, mit je 2—2·5 g reinem, jodafreiem Jodkalium und  $\frac{1}{2}$  ccm Wasser (nicht mehr), verschließt und wägt nach der Schwingungsmethode genau. Nun öffnet man<sup>3)</sup> die Gläschen, wirft ca. 0·4—0·5 g reines Jod hinein, verschließt sofort und wägt. Gewichts Differenz = Jod. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast momentan auf. Hierauf schiebt man das verschlossene Gläschen durch den Hals eines schräg gehaltenen, mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten, 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens, entfernt im Moment des Herunterfallens den Stöpsel und wirft diesen nach. Auf diese Weise geht kein Jod verloren, was in meßbarer Menge der Fall wäre, wenn man den Inhalt des Wäggläschens in ein Becherglas spülen würde.<sup>4)</sup> Die so erhaltene Jodlösung von bekanntem Gehalt versetzt man unter beständigem Umschwenken mit der Natriumthiosulfatlösung aus der Mohrschen Bürette, bis sie nur noch ganz schwach gelb erscheint, setzt 2—3 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sorgfältig weiter bis auf farblos. Aus dem Mittel von 2 oder 3 Bestimmungen wird der Titer der Natriumthiosulfatlösung berechnet. Es wurde so gefunden:

0·5839 g Jod verbrauchten	50·07 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
	1 ccm = 0·011661 g Jod
0·5774 g Jod verbrauchten	49·42 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	1 ccm = 0·011683 g Jod.

---

Im Mittel zeigt also 1 ccm = 0·011672 g Jod an.

<sup>1)</sup> Ich konnte wiederholt in Jod, das 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatte, Schwefelsäure nachweisen.

<sup>2)</sup> Fett wird leicht von Joddämpfen angegriffen, unter Bildung von Jodwasserstoff, der zu einer nachträglichen Verunreinigung des Jods beitragen kann.

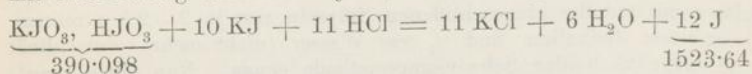
<sup>3)</sup> Da das Lösen des Jodkaliums im Wasser unter starker Temperaturerniedrigung vor sich geht, so beschlägt sich das Wäggläschen außen mit Feuchtigkeit, was bei sofortigem Wägen Fehler bedingen würde. Man entfernt daher die Feuchtigkeit mittels Filtrierpapiere, stellt das Gläschen  $\frac{1}{4}$  Stunde in die Wage, wischt dann mit Hirschleder oder einen leinenen Lappen ab und wägt nach fünf Minuten.

<sup>4)</sup> Wagner machte zuerst auf diese Tatsache aufmerksam, eine Beobachtung, die in diesem Laboratorium bestätigt wurde.

Dividiert man diese Zahl durch die Menge Jod, welche in 1 *ccm* einer wirklichen  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung enthalten sein sollte, also durch 0·012697, so erhält man:  $\frac{0\cdot011672}{0\cdot012697} = 0\cdot9193 =$  dem Faktor, womit jedes Kubikzentimeter der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung multipliziert werden muß, um in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n.-Lösung verwandelt zu werden.

**b) Mit Kaliumbijdodat nach C. Than.<sup>1)</sup>**

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung mit einer Lösung von Kaliumbijdodat, so findet folgende Reaktion statt:



Löst man daher 3·2508 *g* des reinen Kaliumbijdodats zu 1 *l* Wasser auf, so scheiden 10 *ccm* dieser Lösung, beim Versetzen mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure, genau so viel Jod aus als in 10 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung vorhanden ist. Man kann sich also mit Hilfe dieser Lösung zu jeder Zeit eine bekannte Jodlösung verschaffen und somit die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung vornehmen. Das Kaliumbijdodat kommt jetzt in hohem Grade von Reinheit in den Handel, aber selten so rein, daß man es ohne weiteres zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Lösung verwenden kann. Man bereitet vielmehr eine Bijdodatlösung durch Abwiegen von 3·2508 *g* und Lösen zum Liter, bestimmt den Titer dieser Lösung mit auf Jod frisch eingestellter Natriumthiosulfatlösung und benützt sie dann, da sie sich vorzüglich hält, zur späteren Kontrolle der Thiosulfatlösung oder zur Titerstellung einer neuen Thiosulfatlösung.

**Ausführung der Titration.** Man bringt in ein Becherglas 1—2 *g* reines Jodkalium, löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5 *ccm* Salzsäure (1 : 5) hinzu und hierauf 20—25 *ccm* der Bijdatlösung (nicht umgekehrt). Es scheidet sich sofort das Jod quantitativ aus. Man verdünnt auf ca. 200 *ccm* mit destilliertem Wasser und titriert wie sub *a* angegeben.

**c) Mit Kaliumpermanganat nach Volhard.<sup>2)</sup>**

Gießt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Kaliumpermanganat, so wird das Permanganat, unter Abscheidung einer äquivalenten Jodmenge, glatt zu Manganosalz reduziert:

$$2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{KJ} + 16 \text{HCl} = 12 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{J}.$$

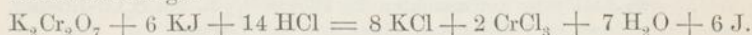
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XVI. (1877), S. 477.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 242, S. 98.

Ist man im Besitze einer genau eingestellten Kaliumpermanganatlösung, so kann man sie sehr gut zur Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung verwenden. Man verfährt dabei genau so, wie mit der Kaliumbijdodatlösung.

#### d) Mit Kaliumbichromat.

Versetzt man eine saure Jodkaliumlösung (1 : 10)<sup>1)</sup> mit Kaliumbichromat, so wird die Chromsäure in der Kälte quantitativ zu grünem Chromisalz reduziert, unter Freisetzung einer äquivalenten Jodmenge:



Man stellt durch Abwägen von 4.9083 g des gereinigten und bei 130° getrockneten Kaliumdichromats (vgl. S. 33) eine  $\frac{1}{10}$  n. Lösung her und verfährt bei der Titerstellung genau wie sub c angegeben, mit dem Unterschiede, daß man, nach dem Versetzen der sauren Jodkaliumlösung mit der gemessenen Probe der Dichromatlösung auf 5—600 ccm mit Wasser verdünnt, weil der Endpunkt nicht durch einen Umschlag von blau<sup>2)</sup> in farblos, sondern von blau in hellgrün angezeigt wird. Bei zu konzentrierter Lösung ist der Umschlag undeutlich, daher die vorgeschriebene starke Verdünnung.

#### Haltbarkeit der $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung.

Eine 2 Monate alte Natriumthiosulfatlösung wurde im Juni 1899 mit reinem Jod gestellt und der Titer gefunden zu:

$$1 \text{ ccm} = 0.011672 \text{ g Jod.}$$

Im März 1900, also ca. 8 Monate später, wurde der Titer derselben Thiosulfatlösung gefunden zu: 1 ccm = 0.011672 g J.

Die Lösung hatte sich in 8 Monaten praktisch nicht verändert. Der oft empfohlene Zusatz von Ammonkarbonat, um die Lösung haltbarer zu machen, ist ganz zu verwerfen; sie wird dadurch eher verdorben.

#### Bereitung der $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung.

Es hat keinen Zweck, die Lösung durch Auflösen der theoretisch erforderlichen Menge sublimierten Jods zu bereiten, da sie nicht lange unverändert haltbar ist. Man löst vielmehr 20—25 g reines

<sup>1)</sup> In sehr verdünnter mit Schwefelsäure angesäuertes Jodkaliumlösung wird die Chromsäure unvollständig oder gar nicht reduziert.

<sup>2)</sup> Man setzt bei allen diesen Titrationen gegen Schluß Stärke zu (vgl. S. 497).

Jodkalium in möglichst wenig Wasser im Literkolben, fügt ca. 12·7 g des gewöhnlichen Handelsjods, das man auf einem Uhrglase mittels der Handwage abwägt, dazu und schüttelt so lange um, bis sich alles Jod löst. Dann erst verdünnt man die Lösung mit Wasser bis zur Marke und stellt sie nach einer der folgenden Methoden genau ein.

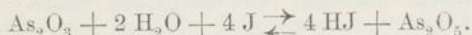
**a) Mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.**

Von der gut durchmischten Jodlösung titriert man 25 ccm mit der  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

25 ccm Jodlösung verbrauchen 25·16 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daher ist 1 ccm = 1·0064 ccm einer  $\frac{1}{10}$  n. Lösung.

**b) Mit  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung.**

Läßt man auf eine saure Lösung von arseniger Säure Jod einwirken, so wird wohl Jod verbraucht, aber bei verschiedener Verdünnung stets verschiedene Mengen Jod, weil die Reaktion eine umkehrbare ist:



Entfernt man die Jodwasserstoffsäure sofort bei ihrer Bildung, so gelingt es leicht, die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts in der Kälte quantitativ zu leiten. Dies geschieht, indem man der Lösung einfach ein Alkali hinzufügt, und zwar ein solches, welches selbst kein Jod verbraucht. Alkalihydroxyde kommen selbstverständlich nicht in Betracht, auch normale Alkalkarbonate dürfen, weil sie meßbare Mengen von Jod verbrauchen, nicht verwendet werden. Nur die Bikarbonate der Alkalien sind ohne Wirkung auf Jod, weshalb man Natriumbikarbonat zur Neutralisierung der bei obiger Reaktion sich bildenden Jodwasserstoffsäure benützt.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß

$$1 \text{ G.-At. J} = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{198}{4} = 49\cdot5 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

entspricht;  $\frac{1}{10}$  G.-At. J entspricht daher 4·95 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 1000 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Lösung.

Man verwendet zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung das porzellanartige  $\text{As}_2\text{O}_3$  des Handels, welches durch Sublimation aus einem Porzellanschälchen auf ein Uhrglas gereinigt wird. Bei Anwesenheit von Arsentrisulfid (es entsteht zuerst ein gelbes Sublimat) muß das Präparat vor der Sublimation gereinigt werden. Man löst es in heißer Salzsäure (1 : 2), filtriert von ungelöstem Arsentrisulfid ab und bringt das gelöste Arsenitrioxyd durch Abkühlung des

Filtrats zur Abscheidung. Die Kristalle wäscht man, nach Abgießen der Mutterlauge, mehrmals mit Wasser und trocknet im Wasserbade, worauf durch Sublimation ein reines Material erhalten wird. Nach 12stündigem Verweilen im Exsikkator über Chlorkalzium, wägt man genau 4.95 g davon ab und löst in einer Porzellanschale in möglichst wenig starker reiner Natronlauge in der Hitze. In 2—3 Minuten ist alles gelöst. Nun gießt man die Lösung mittels eines Trichters in den Literkolben und spült die Schale sorgfältig aus, fügt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung der Lösung. Dann löst man ca. 20 g Natriumbikarbonat in 500 *ccm* kaltem Wasser, filtriert und fügt diese Lösung hinzu. Sollte die Lösung noch rot erscheinen, so setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure zu und füllt schließlich bis zur Marke auf. Nach gehörigem Durchmischen der Lösung füllt man sie in eine Bürette und titriert eine abgemessene Probe der Jodlösung, wie sub *a* angegeben.

#### Die Stärkelösung.

5 g Stärke verreibt man aufs feinste, rührt mit ganz wenig kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Breie an und gießt diesen langsam zu 1 l, in einer Porzellanschale befindlichen, kochenden Wassers. Das Kochen setzt man noch 1—2 Minuten fort, bis eine fast klare Lösung entsteht. Nun kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser, läßt über Nacht ruhig stehen und filtriert in kleine, ca. 50 *ccm* fassende Arzneiflaschen. Diese stellt man bis zum Halse in ein Wasserbad, erhitzt zwei Stunden lang und verschließt mit weichen Korken, die man zuvor durch die Flamme gezogen hat. Die so sterilisierte Stärke hält sich in verschlossener Flasche, ohne die mindeste Spur von Schimmelbildung zu zeigen, fast unbegrenzt lang. Stärkelösung, welche H. N. Stockes nach obiger Vorschrift in diesem Laboratorium bereitete, war nach 1 $\frac{1}{2}$  Jahren vollkommen klar und ebenso empfindlich wie frisch bereitete. Nach dem Öffnen der Flasche tritt nach einer Woche Schimmelbildung ein; deshalb füllt man die Lösung in kleine Flaschen, so daß sie verbraucht wird, ehe sie verdirbt.

Weit bequemer ist die Zulkowskysche wasserlösliche Stärke, welche als Brei im Handel vorkommt. Das Reagenz bereitet man durch Lösen einer kleinen Probe des Breies in kaltem Wasser.

#### Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion.

Wie schon Bd. I, 4. Aufl., Seite 258, auseinandergesetzt, erzeugt Jod mit Stärke nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden eine Blaufärbung, und zwar ist die Entstehung der Blau-

färbung nicht nur von der Anwesenheit des Jodids, sondern in hohem Maße von der Konzentration der Jodidlösung abhängig. Bei der gleichen Menge Jodid und verschiedenen Flüssigkeitsmengen können unter Umständen ganz verschiedene Jodmengen zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderlich sein. Es geht daraus hervor, daß man bei der Analyse, so weit als möglich, für dieselbe Konzentration wie bei der Titerstellung sorgen muß. Bei Verwendung von  $\frac{1}{10}$  n. Lösung ist der durch Nichteinhaltung dieser Regel bedingte Fehler meist so klein, daß er vernachlässigt werden kann; bei  $\frac{1}{100}$  n. bedingt er ganz enorme Fehler.

Als Belege hiefür diene das Folgende: Es wurde zu verschiedenen Wassermengen je 1·5 *ccm* Stärkelösung gefügt und  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung bis zur eben sichtbaren Blaufärbung zugesetzt

<i>ccm</i> Wasser	$\frac{1}{100}$ n. Jodlösung
50 . . . . .	0·15 <i>ccm</i>
100 . . . . .	0·30 <i>ccm</i>
150 . . . . .	0·47 <i>ccm</i>
200 . . . . .	0·64 <i>ccm</i>

Derselbe Versuch, mit 3 *ccm* Stärkelösung ausgeführt, gab fast dasselbe Resultat. Als aber der Lösung 1 g Jodkalium zugesetzt wurde, gestalteten sich die Resultate wie folgt:

<i>ccm</i> Wasser	$\frac{1}{100}$ Jodlösung
1. 50 <i>ccm</i> + 1 g KJ . . . . .	0·04 <i>ccm</i>
2. 100 <i>ccm</i> + 1 g KJ . . . . .	0·04 <i>ccm</i>
3. 150 <i>ccm</i> + 1 g KJ . . . . .	0·04 <i>ccm</i>
4. 200 <i>ccm</i> + 1 g KJ . . . . .	0·14 <i>ccm</i>
5. 500 <i>ccm</i> + 1 g KJ . . . . .	0·32 <i>ccm</i>
6. 500 <i>ccm</i> + 3 g KJ . . . . .	0·32 <i>ccm</i>
7. 620 <i>ccm</i> + 3 g KJ . . . . .	0·32 <i>ccm</i>

Wie ersichtlich, ist die zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderliche Jodmenge ohne Zusatz von Jodkalium <sup>1)</sup> direkt proportional der Verdünnung. Enthält die Lösung 1 g Jodkalium, so wird, um Blaufärbung hervorzurufen, die gleiche Jodmenge verbraucht, einerlei, ob 50, 100 oder 150 *ccm* vorliegen; von da an wird mehr Jod verbraucht, gleichgültig, ob die Lösung 1 oder mehrere Gramme Jodkalium enthält. Vgl. Versuch 5 und 6.

Um die Wirkung des Jodids noch deutlicher zu zeigen, wurden 50 *ccm* Wasser mit ganz schwachem Jodwasser, also bei völliger Abwesenheit von Jodid, bis zur Blaufärbung titriert und dann der Versuch unter Anwendung von 1 g Jodkalium wiederholt. Es waren im ersteren Falle 15 *ccm*, im letzteren nur 1·5 *ccm* Jodwasser zur Erzeugung der Blaufärbung erforderlich.

<sup>1)</sup> Bei der  $\frac{1}{100}$  n. Lösung war nur die zur Herstellung der Lösung nötige Jodkaliummenge vorhanden. (100 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung wurden auf 1 l verdünnt.)

Bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  n. Lösungen ohne Zusatz von Jodkalium, waren bis zu 300 *ccm* stets die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung ( $0.03 \text{ ccm}^1$ ) zur Hervorrufung einer deutlichen Blaufärbung erforderlich. Bei Anwendung von 600 *ccm* Flüssigkeit waren 0.06 *ccm*, bei 800 *ccm* 0.12 *ccm* und bei 1000 *ccm* 0.15 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung nötig. Auf Zusatz von 1 g Jodkalium trat bei Anwendung von 1000 *ccm* Flüssigkeit, auf Zusatz von 0.06 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung, Blaufärbung ein.

### Aufgaben, die mittels Jodometrie gelöst werden können.

#### 1. Bestimmung von freiem Jod.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 12.697 g J.

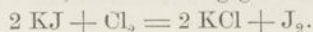
Das Jod sei in einer Jodkaliumlösung gelöst.

Man titriert die Lösung entweder mit Natriumthiosulfat oder mit arseniger Säure, genau wie bei der Titerstellung der Jodlösung (Vgl. S. 500).

#### 2. Bestimmung des Chlorgehaltes eines Chlorwassers.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 3.545 g Cl.

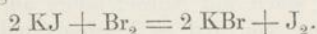
Man läßt ein bekanntes Volumen des Chlorwassers zu einer Lösung von überschüssigem Jodkalium fließen <sup>2)</sup> und titriert das durch das Chlor freigesetzte Jod, wie oben angegeben.



#### 3. Bestimmung des Bromgehaltes eines Bromwassers.

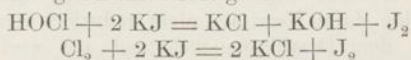
1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 7.996 g Br.

Man verfährt genau so wie sub 2.



#### 4. Bestimmung von freier unterchloriger Säure neben Chlor nach Lunge.

Die Bestimmung beruht auf folgenden Reaktionen:



1 G.-Mol. unterchlorige Säure setzt 1 G.-Mol. Jod in Freiheit, erzeugt aber daneben 1 G.-Mol. KOH, während 1 G.-Mol.

<sup>1)</sup> 0.03 *ccm* = 1 Tropfen.

<sup>2)</sup> Dabei hält man die Spitze der Pipette dicht oberhalb der Oberfläche der Jodkaliumlösung, die sich in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel befindet, verschließt hierauf die Flasche, schüttelt kräftig durch und titriert erst dann das ausgeschiedene Jod.

Chlor die gleiche Menge Jod in Freiheit setzt, unter Erzeugung von neutralem Kaliumchlorid; die Lösung reagiert nach der Titration des Jods mit Natriumthiosulfat neutral. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte Kaliumhydroxyd dient als Maß für diese Säure.

**Ausführung:** Man versetzt eine Jodkaliumlösung mit einer gemessenen Probe  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure, läßt zu dieser Lösung eine abgemessene Probe des Gemisches von Chlor und unterchloriger Säure fließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Thiosulfatlösung. Die nun farblos gewordene Lösung versetzt man mit Methylorange und titriert den Überschuß der zugesetzten Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. NaOH zurück. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte KOH erfordert halb so viel  $\frac{1}{10}$  n. Lauge zur Neutralisation, als  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zur Reduktion des durch die unterchlorige Säure freigesetzten Jods.

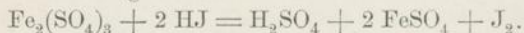
**Beispiel:** Angewandt  $V$  *ccm* Chlor + unterchlorige Säure. Vorgelegte  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure =  $t$  *ccm*. Zur Bestimmung des Gesamtjods seien  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat und zur Zurücktitrierung des Säureüberschusses  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge verbraucht worden. Die zur Neutralisation des von der unterchlorigen Säure erzeugten Kaliumhydroxyds =  $t - t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Säure =  $2(t - t_1)$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung.

Daher ist  $(t - t_1) \cdot 0.005246^1$  = Gramm HOCl in  $V$  *ccm* Lösung und  $T \cdot 2(t - t_1) \cdot 0.003545$  = Gramm Cl in  $V$  *ccm* Lösung.

### 5. Bestimmung von Jod in löslichen<sup>2)</sup> Jodiden.

#### a) Durch Zersetzen mit Ferrisalzen.

Versetzt man ein lösliches Jodid mit einem Überschuß an Eisenammoniumalaun und säuert mit Schwefelsäure an, so wird das Ferrisalz unter Abscheidung von Jod zu Ferrosalz reduziert:



Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so geht das Jod mit den Wasserdämpfen fort und kann in Jodkalium aufgefangen und titriert werden. Diese Methode eignet sich zur Trennung des Jods von Brom, da Bromide durch Ferrisalz nicht reduziert werden. Das Brom befindet sich in dem Destillationsrückstand und wird am besten auf gravimetrischem Wege bestimmt.

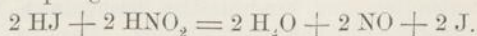
<sup>1)</sup> HOCl = 52.458; 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung = 0.0052458 g HOCl.

<sup>2)</sup> Unlösliche Jodide lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. Will man das Jod in diesem Falle auf volumetrischem Wege ermitteln, so müssen vorerst die schweren Metalle entfernt werden, was nach der Methode von Mensel (Zeitschr. f. anal. Ch. 12. S. 137) geschehen kann. Die volumetrische Methode bietet jedoch gegenüber der gravimetrischen keine Vorteile.



b) Durch Zersetzen mit salpetriger Säure nach Fresenius.

Diese elegante Methode, welche sich besonders dazu eignet, kleine Mengen von Jod neben Brom und Chlor in Mineralwässern zu bestimmen, beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des Jodwasserstoffes durch salpetrige Säure:



Chlor- und Bromwasserstoffsäure werden durch die salpetrige Säure nicht angegriffen.

Ausführung: In den kleinen Apparat (Fig. 83) bringt man die neutrale oder schwach alkalische jodidhaltige Lösung, säuert mittels verdünnter Schwefelsäure ganz schwach an und gießt etwas frisch destillierten farblosen Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) hinzu, so daß dieser nicht ganz bis zum Ablaßhahn reicht. Hierauf setzt man 2 oder höchstens 3 Tropfen Nitrose<sup>1)</sup> hinzu, verschließt, schüttelt kräftig durch und läßt den Schwefelkohlenstoff sich absetzen. Die an der Wandung hängengebliebenen Schwefelkohlenstofftropfen bringt man durch geschicktes Drehen und Neigen des Apparats zum Abfließen. An der Oberfläche der wässerigen Lösung bleiben einige wenige Schwefelkohlenstofftröpfchen haften, die ebenfalls noch gewonnen werden müssen. Man stellt unter den Hahn einen Trichter, der ein mit Wasser benetztes Filter trägt, entfernt den Stöpsel vom Zylinder und läßt die wässrige Lösung abfließen, wodurch die Schwefelkohlenstofftropfen auf dem Filter zurückbleiben. Der im Zersetzungsapparat verbleibende Schwefelkohlenstoff wird durch dreimaliges Aufgießen und Schütteln mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Wasser läßt man jedesmal durch das zuerst benützte Filter fließen. Hierauf stellt man den Trichter auf den Zersetzungsapparat, durchsticht das Filter mit einem zugespitzten Glasstabe, spült mit ca. 5 *ccm* Wasser die noch am Filter anhängenden Schwefelkohlenstofftropfen in den Apparat zu der Hauptmenge der Schwefelkohlenstoffjodlösung, fügt 1—2 Tropfen Natriumbikarbonatlösung hinzu und läßt unter kräftigem Schütteln, tropfenweise titriertes Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des rot-violett gefärbten Schwefelkohlenstoffes zufließen.

Den Titer der Natriumthiosulfatlösung stellt man nicht wie gewöhnlich mittels sublimierten Jods etc., sondern mit einer Jod-



Fig. 83.

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 276.

kaliumlösung von bekanntem Gehalt, ganz in der oben geschilderten Weise.

Bemerkung: Die Methode dient zur Bestimmung von geringen Mengen Jod, neben relativ viel Chlor und Brom, wie es in Mineralwässern vorkommt. Man trachtet darnach, ebensoviel Jodkalium zur Titerstellung zu verwenden, wie in der unbekanntem Lösung vorhanden ist, und erreicht dies leicht durch Vergleichung der Färbung der Schwefelkohlenstoffjodlösung. Das zur Titerstellung zu verwendende Jodkalium muß rein sein, was durch eine gravimetrische Jodbestimmung des bei 170–180° getrockneten Präparats festgestellt wird.

Der Grund, weshalb der Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in der oben geschilderten Weise gestellt werden muß, ist folgender:

Durch Ausschütteln der wässrigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff geht nach dem Teilungsgesetze<sup>1)</sup> nicht alles Jod, wohl

<sup>1)</sup> Schüttelt man die Lösung eines Stoffes mit einem zweiten Lösungsmittel, das sich mit dem ersten nicht mischt, so verteilt sich die ursprüngliche Substanz in die beiden Lösungsmittel, und zwar steht die Konzentration (Gehalt pro 1 *ccm*) der beiden Lösungen, in bezug auf den gelösten Stoff, stets in einem konstanten Verhältnis.

Befinden sich  $x$  *g* Jod in  $V$  *ccm* Wasser gelöst, so bleiben, beim Ausschütteln dieser Lösung mit  $V_1$  *ccm* Schwefelkohlenstoff,  $x_1$  *g* Jod in der wässrigen Lösung zurück und  $x - x_1$  gehen in den Schwefelkohlenstoff über.

Die Menge  $x_1$  ergibt sich aus der Gleichung:

$$1. \frac{x_1}{V} = \frac{x - x_1}{V_1} \cdot k; \text{ woraus } x_1 = x \frac{k \cdot V}{V_1 + V k}$$

$\frac{x_1}{V}$  und  $\frac{x - x_1}{V_1}$  sind die nach der Teilung herrschenden Konzentrationen und  $k$  ist der Teilungskoeffizient. Schüttelt man die zurückgebliebene wässrige Lösung mit  $V_1$  *ccm* frischem Schwefelkohlenstoff von neuem aus, so bleiben  $x_2$  *g* Jod in der wässrigen Lösung zurück, während  $x_1 - x_2$  in den Schwefelkohlenstoff übergehen.

Es ist daher die zurückgebliebene Jodmenge:

$$2. x_2 = x \left( \frac{kV}{V_1 + V k} \right)^2$$

und nach  $n$ -maligem Ausschütteln würden in der wässrigen Jodlösung

$$3. x_n = x \left( \frac{kV}{V_1 + V k} \right)^n \text{ g Jod zurückbleiben.}$$

Der Teilungskoeffizient  $k$  ist nach Berthelot und Jungfleisch<sup>2)</sup>  $\frac{1}{400}$ .

Angenommen nun, wir hätten in 10 *ccm* Wasser 0.005 *g* Jod gelöst und würden diese Lösung mit 1 *ccm* Schwefelkohlenstoff einmal ausschütteln, so blieben in der wässrigen Lösung nach Gleichung 1:

$$x_1 = 0.005 \frac{\frac{1}{400} \cdot 10}{1 + \frac{10}{400}} = 0.005 \cdot \frac{1}{41} = 0.0001 \text{ g, und nach dem zweiten Aus-}$$

schütteln (Gleichung 2) nur noch 0.003 *mg* Jod übrig, also eine zu vernachlässigende Menge.

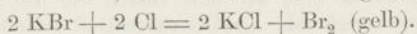
<sup>2)</sup> C. r 69, S. 338.

aber der größte Teil des Jods in den Schwefelkohlenstoff über. Indem wir aber die Analyse und die Titerstellung in gleicher Weise ausführen, wird der hiedurch entstandene Fehler kompensiert.

Sollte nach einmaligem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff die überstehende Lösung gelblich gefärbt erscheinen, so muß sie ein zweites, eventuell ein drittes Mal mit einer neuen Menge Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden.

#### 6. Bestimmung des Broms in löslichen Bromiden nach Bunsen.

Versetzt man eine farblose Bromidlösung in einer Porzellanschale mit titriertem Chlorwasser, so findet Gelbfärbung der Lösung statt:



Erhitzt man nun die Lösung zum Sieden, so entweicht das freigesetzte Brom und die Lösung wird wieder farblos. Man fährt so lange mit dem Zusatz des Chlorwassers fort, bis keine Gelbfärbung mehr eintritt.

Bereitung und Titerstellung des Chlorwassers. Man verdünnt 100 *ccm* gesättigten Chlorwassers auf 500 *ccm* und stellt den Titer mit bei 170° getrocknetem, reinem Bromkalium, wie oben angegeben. Für die Titerstellung des Chlorwassers verwendet man dieselbe Menge Brom wie zur Analyse. Bei der Titrierung schützt man das Chlorwasser durch Umhüllen der Bürette mit schwarzem Papier, vor dem Lichte. Außerdem hält man beim Einfließenlassen des Chlorwassers in die heiße Bromidlösung die Ausflußspitze dicht oberhalb der Flüssigkeit, damit möglichst wenig Chlor durch Verdunstung verloren geht.

#### Bestimmung des Jods und Broms in Mineralwässern.

Je nach dem Gehalt des Wassers an Halogenen, verwendet man 5—60 Liter Wasser zur Bestimmung.

Die Menge des Jods und Broms ist gegenüber der des Chlors stets sehr klein, so daß man den Eindampfdruckstand einer größeren Wassermenge nicht direkt zur Bestimmung von Jod und Brom verwenden kann, sondern durch ein Konzentrationsverfahren eine jod- und bromreiche Mutterlauge herstellen muß.

Ausführung: Man bringt das Wasser literweise in eine große berliner Porzellanschale, versetzt es, falls es nicht alkalisch <sup>1)</sup> ist, mit reiner Natriumkarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion und verdampft auf ca.  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens. Dabei scheiden sich Kalzium- und Magnesiumkarbonat, nebst Eisen-

<sup>1)</sup> Alkalisch ist das Wasser, wenn es auf Zusatz von Phenolphthalein, nach dem Kochen, rot gefärbt wird.

hydroxyd, Manganoxyd etc. aus, während alle Halogensalze in Lösung bleiben. Man filtriert und wäscht den Rückstand gründlich mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und gießt die heiße Lösung in das dreifache Volumen absoluten Alkohols, wodurch der größte Teil des Chlornatriums und andere Salze gefällt werden. Nach 12-stündigem Stehen filtriert man die alkoholische Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand 5—6 mal mit 95%igem Alkohol.

Die alkoholische Lösung, welche alles Jod und Brom und sehr viel Chlor, in Form von Halogensalzen, enthält, versetzt man mit 5 Tropfen konzentrierter Kalilauge und destilliert den Alkohol, indem man gleichzeitig durch eine auf den Boden des die Flüssigkeit enthaltenden Kolbens reichende Kapillarröhre Luft einleitet und dadurch ein Stoßen der Flüssigkeit vermeidet, fast vollständig ab.

Den Destillationsrückstand konzentriert man weiter bis zur beginnenden Salzausscheidung und wiederholt die Fällung mit absolutem Alkohol und das Abdestillieren des letzteren nach Zusatz von 1—2 Tropfen Kalilauge. Diese Operation ist je nach dem Salzgehalte des Wassers 3—6mal zu wiederholen. Der schließlich erhaltene Rückstand wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft und behufs Zerstörung der organischen Substanzen mit aufgelegtem Uhrglase schwach geglüht. Den Glührückstand löst man in wenig Wasser auf, filtriert von der Kohle ab,<sup>1)</sup> säuert ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt das Jod durch Zusatz von 1—2 Tropfen Nitrose in Freiheit, schüttelt zweimal mit Chloroform aus und titriert mit Natriumthiosulfat nach Fresenius<sup>2)</sup> (vgl. S. 505). In der von der Jodchloroformlösung abgegossenen wässrigen Lösung bestimmt man das Brom. Die saure Flüssigkeit wird nach Zusatz von Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, 2 Tropfen gesättigter Zuckerlösung hinzugefügt, zur Trockene verdampft und mit aufgesetztem Uhrglase schwach geglüht, um den Zucker und die vorhandenen Nitrite<sup>3)</sup> zu zerstören. Man löst den Glührückstand in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert das Brom mit Chlorwasser nach Bunsen (vgl. S. 507).

Bemerkung: Hat man genügend Mineralwasser zur Verfügung, so ist es besser, die schließlich erhaltene chlor- und jodhaltige Mutterlauge in zwei Portionen zu teilen; in der einen be-

<sup>1)</sup> Sollte das Filtrat nicht völlig farblos sein, so verdampft und glüht man wieder etc., bis dies erreicht ist.

<sup>2)</sup> Anstatt das Jod in der Chloroformlösung zu titrieren, bestimmt es Lecco auf kolorimetrischem Wege (Zeitschr. f. anal. Ch. XXXV, S. 318.)

<sup>3)</sup> Die Nitrite durch bloßes Glühen zu zersetzen, geht nicht an, weil stets Bromverlust entsteht. Durch den Zuckersatz werden die Nitrite bei viel niedrigerer Temperatur, ohne Verlust an Brom, zerstört.

stimmt man das Jod, wie oben angegeben, in der anderen das Brom und Jod zusammen mittels Chlorwasser und bringt von dem erhaltenen Resultat das Jod<sup>1)</sup> in Abzug.

### 7. Bestimmung von Peroxyden nach Bunsen.

Alle Peroxyde der schweren Metalle, welche durch Salzsäure Chlor entwickeln, können mit großer Genauigkeit bestimmt werden, indem man das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat- oder Arsenlösung titriert.

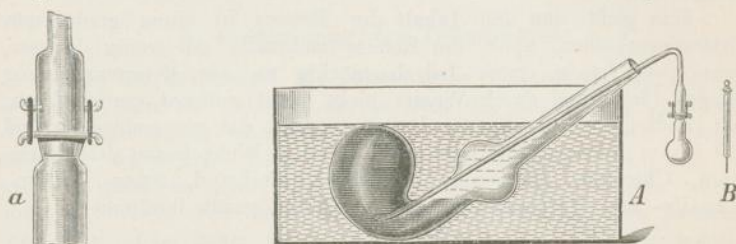


Fig. 84.

Man hat nur Sorge zu tragen, daß das entwickelte Chlor ohne Verlust auf das Jodkalium einwirkt. Bunsen wandte zu allen diesen Bestimmungen den in Figur 84 abgebildeten Apparat an. Das kleine, ca. 40 *cm* fassende Zersetzungskölbchen trägt eine eingeschlifene Gasentbindungsröhre,<sup>2)</sup> welche wie in Fig. 84 *a* ersichtlich, mittels Gummiringen festgehalten wird. Das äußere Ende dieser Röhre verläuft in einer nicht zu engen Kapillare.

#### Ausführung des Versuches:

Die feinpulverisierte Substanz bringt man in das kleine Wäggläschen (Fig. 84 *B*) mit angeschmolzenem Glasstäbchen und eingeschlifnem Stöpsel und wägt. Dann faßt man das Röhrechen an dem angeschmolzenen, dünnen Glasstäbchen,<sup>3)</sup> schiebt es offen durch den Hals des völlig trockenen Zersetzungskolbens und läßt die erforderliche Menge (vgl. Braunsteinanalyse, siehe weiter unten) der Substanz durch geschicktes Drehen des Wäggläschens herausfallen. Durch Zurückwägen des letzteren erfährt man die Menge der abge-

<sup>1)</sup> Da der Titer des Chlorwassers auf Brom gestellt ist, so zieht man die der gefundenen Jodmenge äquivalente Brommenge, von der durch Titration mit Chlorwasser gefundenen Summe des Jods + Broms, in Brom ausgedrückt, ab.

<sup>2)</sup> Bunsen benützte statt der eingeschlifenen Gasentbindungsröhre eine Röhre von derselben Weite wie der Kolbenhals, die er mit diesem durch Überschieben eines Kautschukschlauches verband.

<sup>3)</sup> Durch Anfassen des Röhrechens an dem Glasstäbchen werden Gewichtsschwankungen durch ungleichmäßige Erwärmung vermieden.

wogenen Substanz. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, welche je nach der Substanz von verschiedener Konzentration sein muß, setzt die Gasentbindungsröhre auf <sup>1)</sup> und schiebt diese sofort in die mit der Jodkaliumlösung beschickte Retorte, wie in der Figur ersichtlich. Nun erhitzt man über kleinem Flämmchen zum Sieden und setzt das Erhitzen fort, bis ca.  $\frac{4}{5}$  des Kolbeninhalts in die Retorte überdestilliert ist, entfernt dann das Kölbchen, <sup>2)</sup> indem man, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, so lange erhitzt, bis die Röhre aus der Flüssigkeit entfernt ist, und spült die Röhre in die Retorte ab.

Man gießt nun den Inhalt der Retorte in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, spült die Retorte mehrmals mit wenig Wasser, dann, weil häufig etwas Jod hartnäckig an der Retortenwandung hängen bleibt und durch Wasser nicht leicht entfernt werden kann, mit Jodkaliumlösung aus und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Auf diese Weise lassen sich Braunstein, Chromate, Bleiperoxyd, Mennige, Cerioxyd, Selen-, Tellur-, Vanadin- und Molybdänsäure etc. rasch und genau bestimmen.

a) Bestimmung des Mangandioxydgehaltes eines Braunsteins.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{MnO}_2}{20} = \frac{87}{20} = 4.35 \text{ g MnO}_2.$$

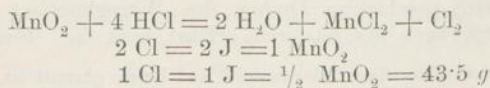
Wieviel Braunstein soll man zur Analyse verwenden?

Womöglich so viel, daß nicht mehr als eine Bürette voll der  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht wird. Wir nehmen an, die Substanz sei  $100 \frac{1}{10}$ ig und berechnen, wieviel nötig wäre, um 50 ccm der  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu verbrauchen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lös.} &= 0.00435 \text{ g MnO}_2 = 50 : x \\ x &= 50 \cdot 0.00435 = 0.2175 \text{ g MnO}_2 \end{aligned}$$

Wir wägen ca. 0.2 g Substanz des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Braunsteins ab, fügen 25 ccm Salzsäure (1 : 2) hinzu, und verfahren wie oben angegeben.

Gestützt auf folgende Gleichung:



<sup>1)</sup> Fig. 84 a zeigt, in größerem Maßstabe, wie der Verschluß der Gasentbindungsröhre mit dem Kolben durch Gummiringe gesichert ist.

<sup>2)</sup> Um sich davon zu überzeugen ob alles Chlor aus dem Destillierkölbchen vertrieben ist, gibt man etwas Wasser hinzu und ein Kriställchen Jodkalium. Ist Chlor vorhanden, so wird Jod ausgeschieden, das mit Natrium Thiosulfat titriert wird.

geschieht die Berechnung. Die angewandte Substanz sei =  $a$  g und die verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung =  $t$  ccm, dann ist:

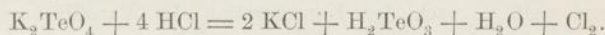
$$a : t \cdot 0.00435 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.435 \cdot t}{a} = \% \text{ MnO}_2$$

Die Bestimmung von Chromaten, Bleiperoxyd und Selen-säure wird in ganz derselben Weise ausgeführt, nur wendet man zur Zersetzung konzentrierte Salzsäure an.

#### b) Bestimmung der Tellursäure.

Liegt die Tellursäure als wasserhaltige Tellursäure ( $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) oder als Tellurat vor, so wird die Bestimmung genau so wie bei Selen- und Chromsäure ausgeführt. Liegt aber die Tellursäure als wasserfreie Tellursäure oder Tellursäureanhydrid vor, so kann die Analyse nicht ohne weiteres nach obiger Methode vorgenommen werden, weil diese beiden Körper durch kochende konzentrierte Salzsäure kaum angegriffen werden. Löst man sie jedoch zuvor in wenig konzentrierter Kalilauge<sup>1)</sup> im Zersetzungskolben auf, fügt konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert, so geht die Reduktion glatt von statten.

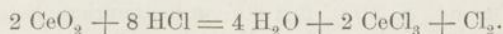


Nach dieser Gleichung entsprechen 1 Cl = 1 J =  $\frac{\text{Te}}{2} = \frac{127.6}{2} = 63.8$  g Te.

#### c) Bestimmung des Cerioxyds.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{CeO}_2}{10} = \frac{172.25}{10} = 17.225 \text{ g CeO}_2.$$

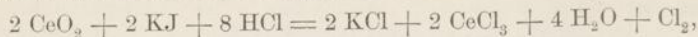
Liegt das Cerioxyd gemischt mit viel Lanthan und Didymoxyd vor, so findet durch Destillation mit starker Salzsäure im Bunsenschen Apparat glatte Reduktion zu Cerosalz statt.



Enthält aber das Gemisch nur wenig Lanthan und Didym oder liegt reines Cerioxyd vor, so ist das Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ohne Wirkung; das Cerioxyd löst sich nicht. Durch Jodwasserstoffsäure aber geht die Reduktion leicht von statten. Zur Ausführung des Versuches bringt man die abgewogene Substanz

<sup>1)</sup> In Natronlauge löst sich die wasserfreie Tellursäure ebensowenig wie das Anhydrid, leicht dagegen in Kalilauge.

(ca. 0·67—0·68 g) in den Zersetzungskolben, Fig. 84, fügt 2 g Jodkalium und konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert,

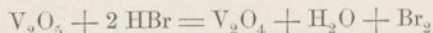


wobei das ausgeschiedene Jod als violetter Dampf mit den Wasserdämpfen in die Retorte übergeht. Bei größeren Jodmengen verstopft sich die Gasentwicklungsröhre leicht, indem sich der Joddampf in der Röhre zu festem Jod kondensiert, wodurch der Kolben oft zertrümmert wird. Man wendet daher nicht eine kapillar ausgezogene Gasentbindungsröhre, sondern eine solche mit ca. 4 mm weiter Öffnung an, muß aber jeden Luftzug bei der Destillation vermeiden, um ein Zurücksteigen der Lösung in den Zersetzungskolben zu verhüten; bei einiger Sorgfalt gelingt die Operation ganz leicht.

#### d) Bestimmung der Vanadinsäure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \frac{182\cdot4}{20} = 9\cdot12 \text{ g V}_2\text{O}_5.$$

Durch Kochen von Vanadinsäure oder deren Salzen mit konzentrierter Salzsäure findet, unter Chlorentwicklung, Reduktion der Vanadinsäure zu niedrigeren Oxydationsstufen statt. Leider kann man dieses Verhalten der Vanadinsäure nicht zu ihrer Bestimmung verwerten, weil, je nach der Konzentration der Vanadinsäurelösung und der Salzsäure, verschiedene Mengen Chlor entwickelt werden. Die Vanadinsäure wird nicht zu einem bestimmten Oxyde reduziert, dagegen wird nach Holverscheidt<sup>1)</sup> die Vanadinsäure durch Bromwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:



zu blauem Vanadylsalz reduziert. Fängt man das freigewordene Brom in Jodkalium auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm = 0·00912 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspricht, so läßt sich das Vanadin mit großer Schärfe bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0·3—0·5 g des Vanadats mit 1·5—2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparats (Fig. 84, S. 509), fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt wie bei der vorigen Methode. Die Zersetzung ist stets beendet, wenn die Lösung rein blau geworden ist.

Wendet man statt Bromwasserstoff, Jodwasserstoff zur Zersetzung der Vanadinsäure an, so wird letztere noch weiter reduziert, fast bis zu  $\text{V}_2\text{O}_3$ .<sup>2)</sup> Vollständig zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  wird die Vanadinsäure reduziert, wenn man sie mit Jodkalium, konzentrierter Salzsäure und 1—2 ccm

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Friedheim und Euler, B. B. 28, 2067 (1895).

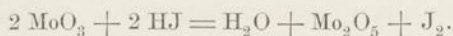


syrupöser Phosphorsäure in dem Bunsenschen Apparat so lange der Destillation unterwirft, bis keine Joddämpfe mehr entweichen, was nach Al. Steffan stets der Fall ist, sobald die Flüssigkeit bis auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens verdampft ist.

e) Bestimmung der Molybdänsäure.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MoO}_3}{10} = \frac{144}{10} = 14.4 \text{ g MoO}_3.$$

Die Bestimmung beruht darauf, daß Molybdänsäure durch Jodwasserstoff, unter Abscheidung von Jod, zu Molybdänpentoxyd reduziert wird:



Bemerkung: Diese Methode hat keine praktische Bedeutung, weil es sehr schwer ist, die Reduktion nach der obigen Gleichung quantitativ zu leiten. Destilliert man eine Lösung von Molybdänsäure mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure in dem Bunsenschen Apparat bis zum Verschwinden der Joddämpfe und zum Hellgrünwerden der Lösung, so erhält man nach Gooch und Fairbanks<sup>2)</sup> zu wenig Jod. Treibt man aber die Destillation noch weiter, so geht die Reduktion weiter, als obiger Gleichung entspricht und man erhält zu viel Jod. Al. Steffan,<sup>3)</sup> welcher die Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, konnte die Angaben von Gooch und Fairbanks vollauf bestätigen. Durch Bromwasserstoffsäure wird die Molybdänsäure nicht reduziert.

f) Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdänsäure.

Nach Al. Steffan lassen sich Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander sehr genau wie folgt bestimmen. Man bestimmt die Vanadinsäure nach Holverseheidt durch Destillation mit Bromkalium und konzentrierter Salzsäure, Auffangen des Broms in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods (vgl. S. 512). Den Inhalt des Destillierkolbens, welcher das Vanadin als Vanadylsalz und das Molybdän als Molybdänsäure enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche, filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiegel, verwandelt, wie auf Seite 212 a angegeben, in  $\text{MoO}_3$  und wägt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

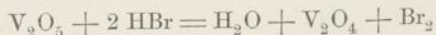
<sup>1)</sup> Friedheim und Euler, B. B. 28 2067 (1895) u. B. B. 29, 2981 (1896).

<sup>2)</sup> Gooch und Fairbanks, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, 101 (1897) und XIV, 317.

<sup>3)</sup> Al. Steffan, Inaug. Dissertation, Zürich 1902.

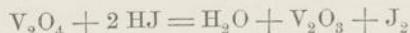
Da Molybdänsäure durch Bromwasserstoff nicht angegriffen, durch Jodwasserstoff dagegen unter Abscheidung von Jod zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert wird, so gaben Friedheim und Euler folgende Methode zur Bestimmung der Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander an.

Zuerst destilliert man das Gemisch beider Säuren nach Holverscheidt mit Bromkalium und Salzsäure, wobei das Vanadintetroxyd zu Tetroxyd reduziert wird:

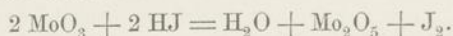


unter Abscheidung von 2 Br, welche jodometrisch bestimmt werden. Hierauf fügt man zu dem erkalteten Destillationsrückstand Jodkalium, Salzsäure und syrupöse Phosphorsäure und destilliert weiter, bis keine Joddämpfe mehr in dem Destillierkolben sichtbar sind und die Lösung hellgrün wird.

Durch diese zweite Destillation soll das Vanadintetroxyd weiter zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert werden:



und dabei eine ebenso große Jodmenge frei werden, als bei der Reduktion des  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Außerdem soll das Molybdän zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert werden:



Zieht man also, von dem nach Zusatz des Jodkaliums erhaltenen Jod das bei der Destillation mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Jod ab, so müßte die Differenz der Molybdänsäure entsprechen. Allein dies ist, wie schon Gooch und Fairbanks<sup>1)</sup> gezeigt haben, nicht der Fall.

Der Fehler der Methode liegt darin, daß die Vanadinsäure nur dann vollständig zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert wird, wenn die Lösung bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestilliert wird. Hierbei wird aber die Molybdänsäure weiter als bis zu  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  reduziert; es wird zu viel Jod ausgeschieden und man erhält zu hohe Werte für die Molybdänsäure. Treibt man jedoch die Destillation, nach Zusatz des Jodkaliums, nur bis zum Verschwinden der Joddämpfe und bis zur hellgrünen Lösung, so wird das Vanadin nicht zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert und man erhält zu niedrige Werte für Molybdänsäure.

#### g) Die Bestimmung von Chloraten.

läßt sich in ähnlicher Weise wie die des Braunsteins (vgl. S. 510) ausführen:



<sup>1)</sup> Die Angaben von Gooch und Fairbanks sind von Al. Steffan in diesem Laboratorium in jeder Beziehung bestätigt worden.

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} \text{ G.-At. Jod} &= 1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{KClO}_3}{60} \\ &= \frac{122.6}{60} = 2.0433 \text{ g KClO}_3. \end{aligned}$$

Viele oxydierende Substanzen lassen sich ohne vorhergehende Destillation mit Salzsäure auf jodometrischem Wege bestimmen.

#### 8. Bestimmung von löslichen Chromaten.

Man versetzt eine saure konzentrierte Jodkaliumlösung mit der Lösung des abgewogenen Chromats, verdünnt mit Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod. Vgl. Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung mit Kaliumdichromat (S. 499).

#### 9. Bestimmung von unterchloriger Säure.

Diese Bestimmung findet bei der Analyse von Chlorkalk Anwendung.

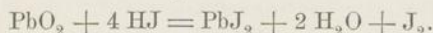
**Ausführung:** Man tariert ein Wäagegläschen, bringt ca. 5 g Chlorkalk hinein, verschließt und wägt. Dann wird der Inhalt des Gläschens mit Wasser in eine Porzellanschale gespült, mittels eines Pistills zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und durch einen Trichter ohne Verlust in einen 500 ccm Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von der trüben Lösung läßt man 20 ccm zu 10 ccm zehnpromzentiger Jodkaliumlösung fließen, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Man drückt das Resultat in Prozenten Chlor aus.

**Bemerkung:** Enthält der Chlorkalk Kalziumchlorat, so wird letzteres bei der Behandlung mit KJ und Salzsäure zum Teil unter Freisetzung von Jod reduziert, das natürlich mit titriert und als Hypochloritchlor (bleichendes Chlor) in Rechnung gebracht wird. Die Bestimmung des Hypochloritchlors neben Chloratchlor geschieht am besten auf chlorimetrischem Wege mit arseniger Säure. Vgl. S. 531.

#### 10. Bestimmung des Bleiperoxyds.

Nach der von Topf modifizierten Diehlschen Methode.<sup>1)</sup>

Die Methode beruht darauf, daß Bleiperoxyd mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Alkaliazetat unter Abscheidung von Jod zu Bleijodid reduziert wird.



<sup>1)</sup> Diehl, Dingl. polyt. Journ. 242, S. 196 und Topf, Zeitsch. f. analyt. Ch. XXVI (1887), S. 296.

Das ausgeschiedene Jod wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittels  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Ausführung: Ca. 0.5 g Substanz werden mit 1.2 g Jodkalium, 10 g kristallisiertem Natriumazetat und 5 ccm 5%iger Essigsäure in einen Erlenmeyerkolben gebracht und so lange geschüttelt, bis keine dunklen Partikelchen von unzersetztem Bleiperoxyd mehr vorhanden sind. Dann verdünnt man mit Wasser auf 25 ccm und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Bemerkung: Feuchtes Bleiperoxyd wird bei der obigen Behandlung fast momentan zersetzt, scharf getrocknetes Material dagegen erfordert mehrere Minuten, bis zur Lösung, sofern es äußerst fein pulverisiert und gebeutelt ist. Ist es aber grob pulverisiert, so kann es unter Umständen mehrere Stunden dauern, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, oder das Bleiperoxyd wird überhaupt nicht vollständig zersetzt.

Ferner darf man nicht zu viel Jodkalium anwenden, weil sich sonst Bleijodid ausscheidet. Geschieht dies, so fehlt es an Natriumazetat. Man fügt in diesem Falle noch 3—5 g, eventuell noch mehr Natriumazetat, sowie einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, schüttelt, bis sich das Bleijodid vollständig gelöst hat und verdünnt erst dann mit Wasser auf 25 ccm. Dabei muß eine vollständig klare Lösung resultieren; es darf keine Spur von Bleijodid ungelöst bleiben.

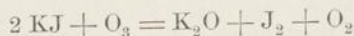
Nach dieser Methode läßt sich auch Mennige analysieren.

#### 11. Bestimmung des Ozongehaltes von ozonisiertem Sauerstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4 \text{ g O}_3.$$

a) Nach Schönbein.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Ozons besteht darin, daß man den ozonisierten Sauerstoff auf Jodkaliumlösung einwirken läßt, wobei sich Jod ausscheidet.



das nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Hiebei ist es nicht einerlei, ob man das Ozon auf neutrale oder saure Kaliumjodidlösung einwirken läßt. In letzterem Falle wird viel zu viel Jod ausgeschieden, im ersteren dagegen genau die richtige Jodmenge gefunden, worauf schon 1872 Sir B. C. Brodie in einer geradezu klassischen Arbeit<sup>1)</sup> aufmerksam machte. Brodie

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 162 (1872). S. 435—484.

kontrollierte seine volumetrischen Bestimmungen durch Wägung des verwendeten Ozons. Diese Arbeit Brodies scheint übersehen worden zu sein,<sup>1)</sup> denn viele Chemiker beschäftigen sich seither mit der Bestimmung des Ozons auf jodometrischem Wege, wobei die einen das Gas auf saure, die anderen auf neutrale Kaliumjodidlösung einwirken lassen, keiner aber dachte daran die erhaltenen Resultate durch Wägung des Verwendeten Ozons zu kontrollieren. Erst 1901

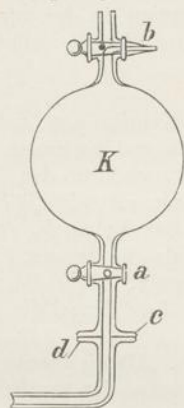


Fig. 85.



Fig. 86.

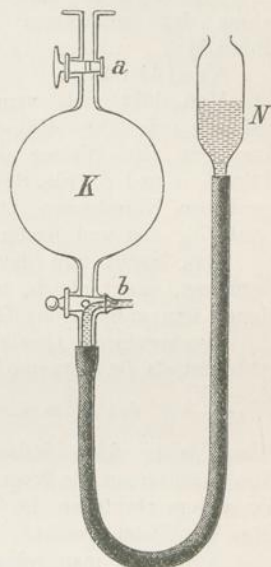


Fig. 87.

ist dies von R. Ladenburg und R. Quasig<sup>2)</sup> ohne Kenntniß der Brodischen Arbeit in einfachster Weise geschehen. Ihre Methode besteht darin, daß man kleine ca. 300—400 *ccm* fassende Kugeln, die mit Glashähnen abgeschlossen werden können, zuerst mit trockenem Sauerstoffe füllt und wägt, dann bei derselben Temperatur und demselben Druck den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff verdrängt und wieder wägt. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert gibt die Menge Ozon an.

Um nun das Ozon zu titrieren, verdrängen Ladenburg und Quasig das Gas aus der Kugel durch destilliertes Wasser und leiten

<sup>1)</sup> R. Luther und J. K. H. Inglis, Z. f. physikal. Ch. 48 (1903) S. 203.

<sup>2)</sup> B. B. 34 (1901) S. 1184.

es in langsamem Tempo durch eine neutrale Jodkaliumlösung, welche nachher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Ich habe die Versuche Ladenburgs und Quasigs mit E. Anneler<sup>1)</sup> auf das sorgfältigste nachgeprüft und kann die Angaben vollauf bestätigen. Wir haben aber meines Erachtens die Methode dadurch etwas verbessert, daß wir das ozonisierte Gas nicht durch die Jodkaliumlösung leiten, sondern die Absorption in der zur Aufnahme des ozonisierten Sauerstoffes bestimmten Kugel selbst ausführen.<sup>2)</sup>

Ausführung:

Man läßt sich vom Glasbläser zwei Kugeln von möglichst gleichem (ca. 300—400 *ccm*) Inhalt herstellen und bestimmt durch Auswägen mit Wasser den genauen Inhalt zwischen den beiden Hähnen *a* und *b* (Fig. 85) unter Anbringung der auf Seite 397 ff. angegebenen Korrekturen. Die eine Kugel habe das Volum  $V_1$  *ccm*, die zweite  $V_2$  *ccm* und letztere sei etwas größer als die erstere.

Man macht nun das Volum beider Kugeln, nach Bunsens Verfahren, exakt gleich, indem man in die größere Kugel die nötige Menge fein ausgezogene Glasstäbe gibt.

Das spezifische Gewicht des Glases sei 2.5. Da die zweite Kugel größer ist als die erste um  $V_2 - V_1$  *ccm*, so muß man der zweiten Kugel  $\frac{V_2 - V_1}{2.5}$  *g* des Glases zusetzen. Man schiebt also diese Menge Glas, das in feine Stäbe ausgezogen ist, in die Kugel *K* hinein. Nun macht man die Kugeln gleich schwer. Man hängt die eine links, die andere rechts an die Wage und bringt sie durch Auflegen von Glas ins Gleichgewicht.

Nun leitet man reinen trockenen Sauerstoff<sup>3)</sup> von unten nach oben durch beide Kugeln,<sup>4)</sup> schließt zuerst den unteren, dann den oberen Hahn und überzeugt sich, durch Aufhängen an der Wage, von deren Gleichgewicht. Sollte dies nicht zutreffen, so leitet man wieder kurze Zeit Sauerstoff durch etc., bis das Gleichgewicht erreicht ist.<sup>5)</sup>

Hierauf verdrängt man aus der ersten Kugel den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff,<sup>6)</sup> hängt beide Kugeln in die Wage

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell und E. Anneler, Z. f. anorg. Ch. 48 (1905) S. 86.

<sup>2)</sup> Ähnlich verfahren Nic. Teclu (Zeitschr. f. analyt. Ch., 39 (1900), S. 103) und O. Brunck (Zeitschr. f. angew. Ch. 16 (1903), S. 894).

<sup>3)</sup> Man führt diese Operation in einem Zimmer von konstanter Temperatur aus.

<sup>4)</sup> Um die Kugeln gasdicht mit der Einleitungsröhre zu verbinden, versieht man beide mit Baboschen Tellerschleifen (Fig. 85 *d* und *c*), die man mittels mit Korkstücken versehenem Stahlbügel (Fig. 86) gegeneinander drückt.

<sup>5)</sup> Dies kann bis auf 0.0001—0.0002 *g* genau leicht geschehen.

<sup>6)</sup> Als Ozonisorator benützt man vorteilhaft den von Berthelot, unter Anwendung eines Wehneltschen Stromunterbrechers.

und stellt durch Auflegen von Gewichten Gleichgewicht her. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert, gibt die Menge des Ozons an.

Zur titrimetrischen Bestimmung der abgewogenen Menge Ozon verfährt man nun wie folgt. Man verbindet die Kugel, wie in Fig. 87, mittels eines Schlauches mit dem Glasreservoir *N*, füllt dieses mit doppelt normaler Kaliumjodidlösung, läßt die eingesackte Luft durch den Dreiweghahn *b* entweichen, preßt durch Hochheben von *N* und passende Drehung von *b* etwa 20—30 *ccm* der Lösung in die Kugel *K*, schließt sofort den Hahn *b* und entfernt das Rohr *R* samt Schlauch. Beim Eindringen der Lösung bräunt sie sich sofort und der Raum oberhalb der Flüssigkeit füllt sich mit weißem Nebel, bestehend aus  $J_2O_5$  an. Man schüttelt kräftig und läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, nach welcher Zeit die Nebel verschwunden sind und die Absorption des Ozons fertig ist.

Es folgt nun die Titration des ausgeschiedenen Jods. Zu diesem Zwecke stellt man einen Erlenmeyerkolben unter das Ausflußrohr des Hahnes *b*, öffnet diesen und hierauf den oberen Hahn *a*. Ist die Flüssigkeit abgeflossen, so spült man die Kugel zuerst durch Eingießen von Jodkaliumlösung bei *a*,<sup>1)</sup> dann mit Wasser. Den Inhalt des Erlenmeyerkolbens säuert man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an<sup>2)</sup> und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Beispiel: Der Inhalt beider Kugeln war 385.3 *ccm* und die Gewichtszunahme der einen Kugel nach Füllung mit ozonisiertem Sauerstoff, betrug 0.0040 *g* (bei 19.9° C und 726.0 *mm* Druck) folglich befanden sich in dieser Kugel  $3 \cdot 0.0040 = 0.0120$  *g* Ozon. Diese Ozonmenge setzte aus Jodkalium eine Menge Jod frei, entsprechend 4.87 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Da nun 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung 0.0024 *g* Ozon entspricht, so entsprechen die verbrauchten 4.87 *ccm* Thiosulfatlösung:  $4.87 \cdot 0.0024$  *g* = 0.0117 *g* Ozon, statt 0.0120 *g* durch Wägung gefundenen. Wieviel Prozent des vorhandenen Sauerstoffes ist in Ozon verwandelt worden?

Die Kugel faßte bei 0° und 760 *mm* Druck  $V_0$  *ccm* Sauerstoff:

$$V_0 = \frac{385.3 \cdot 726 \cdot 273}{760 \cdot 292.9} = 343.1 \text{ ccm}$$

<sup>1)</sup> Zum Eingießen der KJ-Lösung setzt man auf das obere Ende der Kugel ein kurzes Rohr mit Tellerschiff und verbindet dieses mittels eines Gummischlauches mit einem kleinen Trichter.

<sup>2)</sup> Ladenburg und Quasig empfehlen eine genau dem vorhandenen Jodkalium äquivalente Schwefelsäuremenge zuzusetzen, keinen Überschuß an Säure. Wir erhielten stets dieselben Resultate, einerlei, ob wir genau die berechnete Menge der Schwefelsäure oder einen großen Überschuß derselben zusetzten.

und diese wiegen:  $22391 : 32 = 343 \cdot 1 : x$

$$x = \frac{32 \cdot 343 \cdot 1}{22391} = 0.4903 \text{ g.}$$

Die Gewichtszunahme der Kugel betrug nach dem Ozonisieren  $0.0040 \text{ g}$ , folglich wog der Sauerstoff + Ozon  $0.4903 + 0.0040 = 0.4943 \text{ g}$  und es verhält sich:

$$0.4943 : 0.0120 = 100 : x$$

$$x = \frac{1.2}{0.4943} = 2.42\% \text{ Ozon.}$$

Durch Titration wurde  $0.0117 \text{ g}$  Ozon gefunden, entsprechend  $2.37\%$  Ozon, also fast dieselbe Zahl.

In einem ozonreicheren Gase wurde durch Wägung  $8.92\%$  und durch Titration  $8.96\%$  Ozon gefunden.

Die Methode läßt, wie Ladenburg und Quasig dargetan haben, nichts zu wünschen übrig.

Die Bestimmung des Ozons durch Wägung ist für die Praxis viel zu umständlich, besonders deshalb, weil die Abmessung und Wägung des Gases in einem Raume von konstanter Temperatur stattfinden muß, eine Bedingung, die in Fabriken kaum zu erfüllen ist. Da aber die Titration ebenso vorzügliche Resultate liefert, so ergibt sich die folgende

#### Praktische Methode zur Bestimmung des Ozons:

Man füllt eine der oben beschriebenen Kugeln von bekanntem Inhalt mit destilliertem Wasser, verbindet sie mittels des Teller-schliffes mit der Gasentbindungsröhre des Ozonisators, verdrängt das Wasser, das übrigens fast gar kein Ozon absorbiert,<sup>1)</sup> durch den ozonisierten Sauerstoff und schließt zuerst den unteren Hahn und einige Sekunden später den oberen. Hierauf entfernt man die Kugel von der Gasentbindungsröhre, öffnet rasch den oberen Hahn um atmosphärischen Druck herzustellen, führt die Absorption des Ozons mittels neutraler Jodkaliumlösung aus und titriert wie oben angegeben.

Die Berechnung gestaltet sich wie folgt:

Inhalt der Kugel =  $V \text{ cm}$ .

Gefunden Ozon durch Titration  $p \text{ g}$ .

Temperatur =  $t^{\circ} \text{ C}$ , Barometerstand =  $B$  und Wassertension =  $w$

$$\text{Sauerstoff ist vorhanden: } V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

$$\text{und wiegt: } \frac{32 \cdot V_0}{32391} \text{ g}$$

$$\text{Sauerstoff + Ozon ist vorhanden: } \frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}$$

<sup>1)</sup> Nach R. Luther und J. K. H. Inglis (loc. cit.) wird Ozon erheblich, aber sehr langsam durch Wasser absorbiert.



und der Prozentgehalt des Gemisches am Ozon ist:

$$\left[ \frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3} \right] : p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot p}{\frac{32 \cdot V_0}{22391} + \frac{p}{3}} = \frac{6717300 \cdot p}{96 V_0 + 22391 p} = \% \text{ Ozon.}$$

b) Nach Soret-Thénard.<sup>1)</sup>

Durch Arsenigesäurelösung wird Ozon quantitativ absorbiert nach der Gleichung:

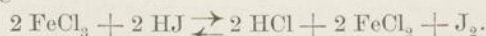


nur findet nach A. Ladenburg<sup>2)</sup> die Absorption viel langsamer statt als durch Jodkaliumlösung, so daß man, beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoffe durch eine solche Lösung, meistens zu niedrige Resultate bekommt. Führt man dagegen die Absorption in Kugeln aus, so sind die Resultate sehr gute. So fand E. Anneler nach einstündiger Einwirkung eines 7·98% Ozon haltenden ozonisierten Sauerstoffes auf  $\frac{1}{10}$  n. Arsenigesäurelösung und Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung 7·94% Ozon und in einem ozonärmeren Gasgemische 2·83% Ozon, statt des durch Wägung ermittelten richtigen Wertes von 2·61% Ozon.

Ozon wird auch durch Alkalibisulfit<sup>3)</sup> absorbiert und läßt sich auch auf diese Weise bestimmen, indem man es mittels einer titrierten Lösung dieses Salzes absorbiert und den Überschuß an Bisulfit mit Jod zurücktitriert. Die Methode ist jedoch nach A. Ladenburg<sup>4)</sup> nicht so genau wie die Jodkaliummethode, weshalb ich die genaue Schilderung derselben hier unterlasse und mich mit der Erwähnung begnügen will.

## 12. Bestimmung des Eisens.

Diese zuerst von Karl Mohr<sup>5)</sup> empfohlene Methode gründet sich auf folgende Reaktion:



Da diese Reaktion unkehrbar ist, muß, damit sie im Sinne von links nach rechts quantitativ verläuft, stets ein großer Überschuß an Jodwasserstoff vorhanden sein.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 38 (1854), S. 445 und ebenda. 75 (1872), S. 174.

<sup>2)</sup> B. B. 36 (1903), S. 115.

<sup>3)</sup> Neutrales Alkalibisulfit eignet sich hiezu nicht, weil es durch reinen Sauerstoff allein rasch oxydiert wird.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

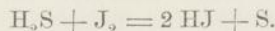
<sup>5)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 105, S. 53.

Ausführung: Man bringt die salzsaure Lösung des abgewogenen Ferrisalzes in eine ca. 300 *ccm* fassende Flasche mit eingeschlifftem Stöpsel, neutralisiert den größten Teil der Säure durch Natronlauge und verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd. Nun setzt man ca. 5 *g* Jodkalium zu, verschließt die Flasche, schüttelt und läßt dann 20 Minuten in der Kälte stehen. Hierauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Sobald die Blaufärbung <sup>1)</sup> verschwunden ist, leitet man noch CO<sub>2</sub> ein, verschließt und beobachtet, ob nach einigen Minuten eine Nachbläuung stattfindet. Zeigt sich eine solche, so entfärbt man durch weiteren Zusatz von Thiosulfatlösung, verschließt die Flasche und beobachtet von neuem, ob die Blaufärbung zurückkehrt. Wenn dies der Fall ist, so enthält die Lösung zu wenig Jodkalium. Man wiederholt den Versuch unter Anwendung von 1—2 *g* mehr von diesem Salze. Bei genügend Jodkalium und nur wenig freier Salzsäure ist die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nach 20 Minuten sicher fertig. Resultate sehr gut.

### 13. Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{\text{H}_2\text{S}}{20} = \frac{34 \cdot 076}{20} = 1 \cdot 7038 \text{ g H}_2\text{S}.$$

Versetzt man Schwefelwasserstoffwasser mit Jodlösung, so wird der H<sub>2</sub>S, unter Abscheidung von Schwefel, oxydiert:



Handelt es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Schwefelwasserstoffwassers, so läßt man mittels einer Pipette eine gemessene Probe davon zu überschüssiger  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung fließen und titriert den Überschuß des Jods mit Thiosulfat zurück.

Ist die Menge des Schwefelwasserstoffes nicht sehr groß, so erhält man ohne weiteres richtige Resultate. Ist dagegen viel H<sub>2</sub>S vorhanden, so hüllt der ausgeschiedene Schwefel leicht einen Teil des Jods ein, was man übrigens an der braunen Farbe des Schwefels erkennt; dieses Jod entgeht der Titrierung mittels Thiosulfat. Nach der Titrierung der Lösung mit Thiosulfat hebt man den Schwefel, der, wenn in größerer Menge vorhanden, als Haut auf der Flüssigkeit schwimmt, mit einem Glasstabe heraus, bringt ihn in einen kleinen Zylinder mit eingeriebenem Glasstöpsel, fügt 1—2 *ccm* Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt, wodurch das Jod mit violetter Farbe in den Schwefelkohlenstoff übergeht. Nun fügt man tropfen-

<sup>1)</sup> Man setzt immer Stärke zu.

weise  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung hinzu und schüttelt, bis die violette Farbe verschwindet.<sup>1)</sup> Zieht man die Gesamtmenge der verbrauchten Thiosulfatlösung von der angewandten Jodlösung ab, so berechnet sich aus der Differenz die richtige Menge  $H_2S$ .<sup>2)</sup>

Bemerkung: Man kann diese Methode mit Vorteil benützen, um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen. Die Sulfide werden, wie auf Seite 260, 3 angegeben, durch Säure zersetzt, der entwickelte  $H_2S$  in eine gemessene Probe  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung eingeleitet und wie oben das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert. Handelt es sich um die Bestimmung von Alkalisulfiden, so verdünnt man die Lösung derselben stark mit ausgekochtem Wasser, säuert schwach mit Essigsäure an, versetzt mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung im Überschusse und titriert das nicht verbrauchte Jod wie oben zurück.

#### Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern.

Man bringt in einen hohen Literzylinder eine abgemessene Menge  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung und 2 g Jodkalium, fügt 1000 ccm des Wassers hinzu, schüttelt um und titriert den Überschuß des Jods mit  $\frac{1}{100}$  n. Thiosulfat zurück. Den Titer der Jodlösung stellt man, indem man 10 ccm  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung abmißt, mit ausgekochtem Wasser auf 1 l verdünnt, 2 g Jodkalium zusetzt und mit  $\frac{1}{100}$  n. Thiosulfatlösung titriert.

#### 14. Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Titration geschieht, wie bei der Titerstellung der  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung angegeben (vgl. Seite 500), also in alkalischer Lösung.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Die Ausscheidung des Schwefels als zusammenhängende Haut kann auch bei großen Mengen Schwefelwasserstoffs dadurch vermeiden, daß man die Jodlösung entsprechend mit luftfreiem Wasser verdünnt. O. Brunk (Z. f. analyt. Ch. 45 (1906), S. 541) empfiehlt daher zur Titration von Schwefelwasserstoff statt  $\frac{1}{10}$  normale  $\frac{1}{100}$  normale Jodlösung anzuwenden, was sicherlich zu empfehlen ist, wenn geringe Mengen von Schwefelwasserstoff bestimmt werden sollen z. B. in Mineralwässern etc. Handelt es sich aber um die Bestimmung von größeren Mengen Schwefelwasserstoff in durch Säuren zersetzbaren Sulfiden, wobei das  $H_2S$ -Gas in die Jodlösung geleitet werden soll (vergl. Seite 260), so ist es vorteilhafter mit der  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zu arbeiten, weil man sonst sehr große Flüssigkeitsmengen zur Absorption des Schwefelwasserstoffs anwenden, oder aber von sehr kleinen Mengen Substanz ausgehen müßte, was nur auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung geschehen könnte.

<sup>2)</sup> Durch direktes Titrieren von Schwefelwasserstoff mit Jod erhält man stets falsche Resultate. Vergl. O. Brunck, loc. cit.

<sup>3)</sup> Für die Titration der arsenigen Säure in saurer Lösung vgl. Györy, Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 415.

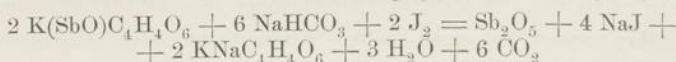
Bestimmung von Antimontrioxydverbindungen.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{40} = 7.21 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 = \\ = \frac{\text{Sb}}{20} = 6.01 \text{ g. Sb.}$$

Die Titration wird genau wie bei der arsenigen Säure ausgeführt (vgl. S. 523), nur muß man der Lösung Seignettesalz zusetzen, damit keine Fällung von antimoniger Säure entsteht.

Beispiel: Bestimmung des Antimons im Brechweinstein ( $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Stärkelösung und läßt  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zutropfen, so bewirkt der erste Tropfen eine bleibende Blaufärbung. Fügt man aber der Lösung Natriumbikarbonat zu, so wird das  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  glatt zu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  oxydiert:



$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}{20} = \\ = \frac{332.390}{20} = 16.6195 \text{ g.}$$

Man löst 8.3098 g Brechweinstein zu 500 ccm, pipetiert 20 ccm in ein Becherglas, verdünnt auf 100 ccm mit Wasser, fügt 20 ccm Natriumbikarbonatlösung (20 g zu 1 l gelöst) hinzu, dann etwas Stärkelösung und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung auf Blau; es seien hiezu t ccm verbraucht worden. Der Prozentgehalt des Salzes an reinem Brechweinstein berechnet sich zu:

$$x = \frac{1.66195 \cdot 25 \cdot t}{8.3098} = 5 \cdot t = \% \text{ Brechweinstein, und}$$

der Prozentgehalt des Salzes an Antimon ist =  $1.809 \cdot t = \% \text{ Antimon.}$

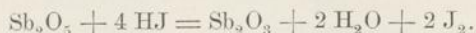
Liegt eine saure Lösung von Antimontrichlorid vor, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthalein und hierauf Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt dann durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, fügt für je 100 ccm 20 ccm Natriumbikarbonatlösung zu und titriert wie oben angegeben.

15. Bestimmung von Antimonpentoxydverbindungen nach A. Weller.<sup>1)</sup>

Erhitzt man eine fünfwertige Antimonverbindung in Bunsens Apparat (Fig. 84, S. 509) mit Jodkalium und konzentrierter Salz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 213, S. 264.

säure, so wird die Antimonensäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert.

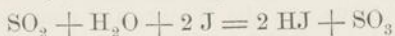


Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Methode gut.

#### 16. Bestimmung der schwefligen Säure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{SO}_2}{20} = \frac{64 \cdot 06}{20} = 3 \cdot 203 \text{ g SO}_2.$$

Die Bestimmung beruht auf folgender Reaktion:



also auf der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Jod. Versetzt man eine Lösung von schwefliger Säure mit Stärke und läßt eine titrierte Jodlösung zufließen, so tritt erst nach der vollständigen Umwandlung des  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  Blaufärbung auf. Diese zuerst von Dupasquier zur Bestimmung des Jods verwendete Reaktion verläuft aber, wie Bunsen (1854) zeigte, nur dann quantitativ nach obiger Gleichung, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0·04 Gewichtsprocente  $\text{SO}_2$  enthält. Bei größerer Konzentration der schwefligen Säure erhält man ganz schwankende Zahlen. Diese Ungleichmäßigkeit schrieb man der Umkehrbarkeit obiger Reaktion zu und suchte sie zu beseitigen, indem man die Titration in alkalischer <sup>1)</sup> Lösung ausführte und so den gebildeten Jodwasserstoff sofort bei seiner Entstehung entfernte. Aber auch so erhält man falsche Resultate. <sup>2)</sup> Finkener <sup>3)</sup> gibt nun an, daß man richtige Resultate erhält, wenn man die schweflige Säure zu der Jodlösung fließen läßt.

J. Volhard <sup>4)</sup> bestätigte die Angabe Finkeners und wies nach, daß die Anomalien bei der Titration der schwefligen Säure mit Jodlösung nicht auf einer Umkehrbarkeit der Reaktion beruhen können, da ein direkter Zusatz von 20% Schwefelsäure ohne Einfluß auf die Reaktion ist; die unvollständige Oxydation des Schwefeldioxyds rührt vielmehr daher, daß Jodwasserstoff einen Teil des

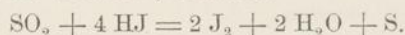
<sup>1)</sup> Zusatz von Magnesiumkarbonat und Natriumbikarbonat (Fordos und Gelis).

<sup>2)</sup> Nach E. Rupp (B. B. 35 [1902], S. 3694) ist es doch möglich nach der Methode von Fordos und Gelis richtige Resultate zu erhalten, wenn man die schweflige Säure bei Gegenwart von Natriumbikarbonat mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde auf überschüssige Jodlösung einwirken läßt und dann den Überschuß des Jods mit Natriumthiosulfat zurückmißt.

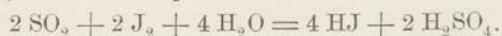
<sup>3)</sup> Finkener-Rose: Quantitative Analyse, VI. Aufl., S. 937 (1871).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 242, 94.

Schwefeldioxyds zu Schwefel<sup>1)</sup> reduziert:



Läßt man die schweflige Säure (verdünnt oder konzentriert) unter beständigem Umrühren zu der Jodlösung fließen, so findet vollständige Oxydation des  $\text{SO}_2$  statt:



Läßt man dagegen die Jodlösung zu der schwefligen Säure fließen, so spielen sich beide Vorgänge ab:



Aber auch diese Erklärung Volhards ist nach Raschig<sup>3)</sup> ebensowenig stichhaltig wie die Bunsens, denn es findet bei der Einwirkung von Jod auf Schwefeldioxyd in verdünnter Lösung niemals Ausscheidung von Schwefel statt. Raschig führt vielmehr die beim Zufließenlassen von Jodlösung zu schwefliger Säure entstehenden Unregelmäßigkeiten auf einen Verlust an  $\text{SO}_2$  durch Verdunstung zurück.

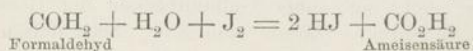
Richtige Resultate erhält man immer, wenn man die schweflige Säure, unter beständigem Umrühren, zu der Jodlösung bis zur Entfärbung fließen läßt.

Bei der Analyse von Sulfiten läßt man die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fließen.

#### 17. Bestimmung des Formaldehyds (Formalin) nach G. Romijn.<sup>4)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{1} \text{ n. Jodlösung} = \frac{\text{COH}_2}{2} = \frac{30 \cdot 016}{2} = 15 \cdot 008 \text{ g}$$

Prinzip: Formaldehyd wird durch Jod in alkalischer Lösung, nach kurzem Stehen, quantitativ zu Ameisensäure oxydiert:



Ausführung. Die wässrige Lösung des Formaldehyds kommt im Handel als Formalin, mit einem Gehalte von ca. 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Formaldehyd, vor. Zur Analyse verdünnt man 10 ccm des Formalins auf 400 ccm und verwendet von dieser ca. 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Lösung 5 ccm

<sup>1)</sup> Setzt man Jodlösung langsam zu einer nicht zu verdünnten  $\text{SO}_2$ -Lösung, so tritt sehr bald eine deutliche Schwefelaustragung auf.

<sup>2)</sup> Der HJ wirkt nach Volhard hier katalytisch.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 580.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 19.

(= 0.125 *ccm* der ursprünglichen Lösung). Man versetzt die 5 *ccm* der verdünnten Formalinlösung mit 40 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung und gleich darauf tropfenweise mit starker Natronlauge, bis die Farbe in Hellgelb umschlägt, und stellt 10 Minuten lang beiseite. Hierauf säuert man mit Salzsäure an und titriert das nichtverbrauchte Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung zurück.

1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung = 0.0015008 *g* Formaldehyd.

### Reduktionsanalysen.

#### Bestimmung von Ferrieisen nach Fresenius.<sup>1)</sup>

Nach den bisher beschriebenen Methoden mußte das Ferrieisen, bevor wir es bestimmen konnten, zu Ferroeisen reduziert werden. Nach der folgenden, zuerst von Penny und Wallace<sup>2)</sup> angedeuteten Methode, die aber erst durch Fresenius zu einer praktisch ausführbaren gestaltet wurde, läßt sich das Eisen in der Ferriform mit großer Schärfe und Schnelligkeit bestimmen.

Man versetzt die salzsaure Ferrichloridlösung in der Hitze mit titrierter Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Es wird dabei das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert:



Da es aber nicht leicht ist, den Endpunkt ohne weiteres zu erkennen, weil die Reduktion der letzten Anteile des Ferrisalzes langsam verläuft, so überstürzt man meistens die Titration etwas und setzt unwillkürlich etwas zu viel Zinnchlorür hinzu. Um nun den Endpunkt ganz scharf festzustellen, titriert Fresenius den geringen Überschuß des Zinnchlorürs mit Jodlösung zurück.

#### Erfordernisse:

1. Eine empirische Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalte. Sie wird dargestellt, indem man genau 10.03 *g* blank geriebenen Blumendraht in einem langhalsigen, schrägliegenden Kolben in Salzsäure löst, mit Kaliumchlorat oxydiert und den Chlorüberschuß durch längeres Kochen vollständig vertreibt. Das so erhaltene Ferrichlorid spült man in einen Literkolben und füllt genau bis zur Marke mit Wasser auf. 50 *ccm* dieser Lösung enthalten 0.5 *g* reines Eisen.

2. Eine Zinnchlorürlösung. Man erhitzt 25 *g* Stanniol, unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, mit 50 *ccm* Salzsäure, vom spezifischen Gewichte 1.134, in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale zwei Stunden lang im Wasserbade, fügt 150 *ccm* Salzsäure und ebensoviel Wasser hinzu, filtriert

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. I, S. 26, und Lehrbuch, VI. Aufl., Bd. II, S. 288.

<sup>2)</sup> Dingt. polyt. Journ. 149, S. 440.

und verdünnt auf 1 l. Da sich die Zinnchlorürlösung an der Luft nicht hält, so bewahrt man sie in einer Flasche auf, welche einerseits, wie in Fig. 78, Seite 433 mit einer Bürette, andererseits mit einem Kippschen Kohlendioxydapparat in Verbindung steht.

3. Jodlösung. Eine ungefähr  $\frac{1}{10}$  n. Lösung, die nicht genau gestellt sein muß.

Ausführung der Bestimmung.

Zunächst stellt man den Wirkungswert zwischen Zinnchlorür und Jodlösung fest. Man mißt 2 ccm der Zinnchlorürlösung aus der Bürette ab, verdünnt auf ca. 60—70 ccm, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung auf Blau.

Titerstellung der Zinnchlorürlösung. 50 ccm der Eisenchloridlösung (= 0.5 g Eisen) erhitzt man in einem 200 ccm fassenden Kolben zum Sieden, fügt Zinnchlorür bis zur Entfärbung der Lösung hinzu, kühlt die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab, fügt etwas Stärke und hierauf Jodlösung bis zur Blaufärbung hinzu.

Die Eisenbestimmung.

Nun werden 50 ccm der salzsauren Ferrichloridlösung, von unbekanntem Eisengehalte, mit der Zinnchlorürlösung titriert.

Beispiel: Bestimmung des Eisengehaltes eines Roteisensteines. 5 g des feingepulverten Erzes werden geglüht, um etwa vorhandene organische Substanzen zu zerstören, dann in einem langhalsigen Kolben, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, so lange mit konzentrierter Salzsäure gelinde gekocht, bis alles Eisenoxyd in Lösung geht und nur reinweißer Sand zurückbleibt. Hierauf werden 20 ccm Salzsäure zugefügt und das Kochen fortgesetzt, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, bis alles Chlor vertrieben ist und die Dämpfe Jodkaliumstärke nicht mehr bläuen. Die so erhaltene Flüssigkeit wird genau auf 500 ccm verdünnt und 50 ccm davon zur Analyse verwendet.

Beispiel.

1. Titerstellung der Zinnchlorürlösung.

A. 2 ccm Zinnchlorürlösung erforderten 7.2 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung.

1 ccm Jodlösung = 0.278 ccm SnCl<sub>2</sub>.

B. 50 ccm Ferrichloridlösung = 0.5 g Eisen	
erforderten bis zur Entfärbung . . . . .	30.34 ccm SnCl <sub>2</sub>
und zum Zurücktitrieren 0.51 ccm Jodlösung =	
= 0.51 . 0.28 =	0.14 ccm SnCl <sub>2</sub>
50 ccm Ferrichloridlös. = 0.5 g Eisen entspr. =	30.20 ccm SnCl <sub>2</sub>

1 ccm SnCl<sub>2</sub> =  $\frac{0.5}{30.20}$  = 0.01656 g Eisen





### Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen nach der Titanmethode.

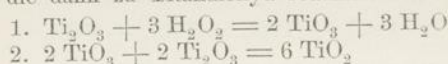
Zunächst titriert man das Ferroeisen mit Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von Mangansulfat (vgl. S. 473) und dann das Gesamteisen, wie oben beschrieben mit Titanchlorid.

Diese Methode läßt sich sehr rasch ausführen und liefert genaue Resultate, weshalb ich sie warm empfehlen möchte.

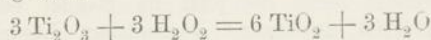
#### Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.\*<sup>1)</sup>

Läßt man zu einer sauren Lösung von Wasserstoffperoxyd Titanochloridlösung fließen, so färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann tief orange, und sobald die Farbe ein Maximum erreicht hat, findet auf weiteren Zusatz von Titanochlorid Abblässung und endlich vollständige Entfärbung der Lösung statt, was die beendete Reduktion anzeigt.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich Pertitansäure, die dann zu Titandioxyd reduziert wird:



oder zusammengefaßt:



oder



Wegen der Veränderlichkeit des Titors der Titanochloridlösung stellt man sie vor jedem Versuche wie oben angegeben auf eine Ferrichloridlösung ein und drückt den Titer in Eisen aus.

Angenommen man habe zur Reduktion von 1 *ccm* Wasserstoffperoxyd *t ccm* Titanochlorid, wovon 1 *ccm* =  $\alpha$  g Eisen, verbraucht, so ist:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 &= \alpha t : x \\ 55.9 : 17.008 &= \alpha t : x \\ x &= \frac{17.008 \cdot \alpha t}{55.9} \text{ g. H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$30.407 \cdot \alpha t = \% \text{ H}_2\text{O}_2.$$

Will man das Resultat in Volumprozent aktiven Sauerstoffs ausdrücken (vgl. S. 483), so hat man:

$$10013.86 \cdot \alpha t = \text{Vol. } \% \text{ Sauerstoff.}$$

Auch läßt sich nach Knecht und Hibbert die Perschwefelsäure<sup>2)</sup> mittels Titanochlorid bestimmen. Man versetzt die Lösung

<sup>1)</sup> Knecht und Hibbert, B. B. 38 (1905), S. 3324.

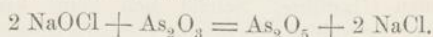
<sup>2)</sup> Knecht und Hibbert, ebenda.

des Persulfats mit einem Überschusse an Titanochlorid und titriert den Überschuß desselben unter Einleiten von Kohlendioxyd mit Ferrichloridlösung zurück.

### Bestimmung der unterchlorigen Säure mittels arseniger Säure.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{As}_2\text{O}_3 = 3.545$  *g* Chlor.

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit arseniger Säure, so wird letztere zu Arsensäure oxydiert, während das Hypochlorit zu Chlorid reduziert wird:



Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt.

Nach dieser Methode werden Alkalihypochlorite und Chlorkalk analysiert, und zwar sind die Resultate zuverlässiger, als bei der auf Seite 515 beschriebenen jodometrischen Methode, weil die Anwesenheit von Chloraten das Resultat in keiner Weise beeinträchtigt, was bei der jodometrischen Methode der Fall ist.

## C. Fällungsanalysen.

### 1. Bestimmung des Silbers nach Gay Lussac.

Diese äußerst genaue Methode, welche hauptsächlich für das Probieren von Silberlegierungen eine sehr verbreitete Anwendung findet, beruht auf der Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung als Chlorsilber. Als Fällungsflüssigkeit wendet man eine Kochsalzlösung an.

#### Erfordernisse.

1. Eine empirische Normalkochsalzlösung. 1000 *ccm* der Lösung sollen genau 5 *g* Silber entsprechen und sollten daher genau eine dieser Menge äquivalente Kochsalzmenge, also 2.710 *g*, gelöst enthalten. Es ist aber praktischer, wie wir weiter unten sehen werden, die Kochsalzlösung etwas schwächer herzustellen, so etwa, daß 1001 *ccm* 5 *g* Silber entsprechen. Man löst daher 2.700 *g* chemisch reines Kochsalz zu einem Liter in destilliertem Wasser auf.

2. Eine Zehntelkochsalzlösung. 100 *ccm* der obigen Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 1 *l* verdünnt.

Beide Kochsalzlösungen stellt man in Laboratorien, in denen häufig Silberbestimmungen vorgenommen werden, in größerer Menge dar und bewahrt sie in Standflaschen, ähnlich wie sie in Fig. 78, Seite 433, abgebildet sind, auf. Die Standflasche mit der Normal-

lösung steht mit einer 100 *ccm* Pipette, die der Zehntelkochsalzlösung mit einer Bürette in Verbindung.

Die Titerstellung der Kochsalzlösung. Man wägt genau 0·5 *g* Feinsilber<sup>1)</sup> ( $= \frac{1000}{1000}$ ) ab, bringt dieses in eine 200 *ccm* Flasche mit gut eingeriebenem, spitz zulaufendem Glasstöpsel, und löst in 10 *ccm* chlorfreier Salpetersäure von spez. Gew. 1·2. Die Auflösung wird befördert durch Erhitzen im Sandbade. Hat sich das Silber gelöst, so erhitzt man zum Sieden, um die gebildete salpetrige Säure zu zerstören. Die in der Flasche sich ansammelnden braunen Dämpfe entfernt man durch Hineinblasen mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre. Sobald sich keine braunen Dämpfe mehr bilden (was die völlige Zerstörung der salpetrigen Säure anzeigt), entfernt man die Flasche von dem Sandbade und läßt erkalten. Jetzt setzt man genau 100 *ccm* der Normalkochsalzlösung hinzu, setzt den Stöpsel auf und schüttelt kräftig, bis sich das Chlorsilber zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Da die Normalkochsalzlösung etwas zu schwach bereitet wurde, so ist die Ausfällung des Silbers nicht ganz vollständig und wird mit Zehntelkochsalzlösung beendet. Zu diesem Zwecke läßt man aus der mit der Zehntelkochsalzlösung gefüllten Bürette, längs der Wandung der Flasche,  $\frac{1}{2}$  *ccm* auf die Oberfläche der Flüssigkeit fließen, wobei eine deutliche Wolke von Chlorsilber entstehen muß. Man schüttelt die Flüssigkeit wieder, fügt, nachdem sie klar geworden ist, abermals  $\frac{1}{2}$  *ccm* der Zehntelkochsalzlösung hinzu und beobachtet, ob an der Oberfläche wiederum eine Wolke von Chlorsilber entsteht. Entsteht eine solche, so fügt man nach dem Schütteln und Klarwerden der Flüssigkeit abermals  $\frac{1}{2}$  *ccm* der Zehntellösung hinzu, bis schließlich keine Fällung von Chlorsilber mehr entsteht. Das letzte  $\frac{1}{2}$  *ccm* wird nicht mitgerechnet.

Beispiel: 0·5 *g* ( $= 1000$ ) Feinsilber erforderten zur Ausfällung 100 *ccm* Normalkochsalzlösung + 1 *ccm* Zehntelkochsalzlösung, d. h. 100·1 *ccm* Normalkochsalzlösung entsprechen 1000 Silber;<sup>2)</sup> dies ist der Titer der Lösung.

Ausführung der Silberbestimmung. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, eine Menge der Legierung zur Analyse zu verwenden, die fast ebensoviel Silber enthält, als zur Titerstellung verwendet wurde, also 0·5 *g*. Es muß daher stets

<sup>1)</sup> Feinsilber kann von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. in Blechform bezogen werden. Um genau 0·5 *g* Silber abzuwägen, scheidet man mittels einer Blechschere ein Stück von etwas über 0·5 *g* ab und bringt es durch sorgfältiges Abfeilen der Kanten genau auf 0·5 *g*.

<sup>2)</sup> Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, bezeichnet der Probierer den Gewichtsstein von 0·5 *g* mit 1000, den von 0·25 *g* 500, den von 0·1 *g* mit 200 etc.

durch einen Vorversuch der ungefähre Silbergehalt ermittelt werden, woraus sich die abzuwägende Menge der Legierung berechnen läßt. Die Ermittlung des ungefähren Silbergehaltes kann durch Kupellation oder maßanalytisch nach der unten angegebenen Methode von Volhard geschehen.

Beispiel: Man habe durch Kupellation gefunden, daß die zu untersuchende Legierung  $\frac{800}{1000}$  Feinsilber enthält; es muß also für die Titration eine Menge der Legierung abgewogen werden, die 0·5 g Silber enthält; wir haben daher:

$$1 : 0\cdot8 = x : 0\cdot5$$

$$x = 0\cdot625 \text{ g.}$$

Wir wägen daher 0·625 g (= 1250)<sup>1)</sup> der Legierung ab und verfahren genau so, wie bei der Titerstellung.

1250 Legierung erforderten zur Ausfällung des Silbers: 100 *ccm* Normalkochsalzlösung + 3 *ccm* Zehntellösung, d. h. das in 1250 Teilen Legierung enthaltene Silber wurde durch 100·3 *ccm* Normalkochsalzlösung gefällt. Da nun nach der Titerstellung 100·1 *ccm* Normalkochsalzlösung 1000 Teile Silber anzeigen, so haben wir:

$$100\cdot1 : 1000 = 100\cdot3 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot 100\cdot3}{100\cdot1} = 1002\cdot0 \text{ Teile Silber}$$

in 1250 Teilen Legierung, folglich enthalten 1000 Teile der Legierung:

$$1250 : 1002\cdot0 = 1000 : x$$

$$x = 801\cdot6 \text{ Teile Feinsilber}$$

Diese Verfahrungsweise nennt man die französische, im Gegensatz zu der deutschen oder holländischen Methode, nach welcher man stets 0·5 g (= 1000) der Legierung abwägt und das an 1000 fehlende Silber hinzufügt. Nach letzterer Methode hat man wohl eine Wägung mehr auszuführen, dafür aber eine einfachere Rechnung.

Beispiel: Eine Legierung ergibt durch Kupellation einen Silbergehalt von  $\frac{800}{1000}$ . Um die Silbermenge auf 1000 zu ergänzen, muß man noch 200 Feinsilber hinzufügen. Wir wägen daher 0·5 g der Legierung und 0·1 g Feinsilber (= 200) ab, lösen in Salpetersäure und titrieren mit Kochsalzlösung.

Man habe zur Titration 100·25 *ccm* Normalkochsalzlösung . . . . . = 1002·5 *ccm*  
 Zehntelnormalkochsalzlösung verbraucht und zur  
 Titration von 1000 Feinsilber (= 0·5 g) . . . 1001·0 *ccm*  
 Differenz = 1·5 *ccm*

<sup>1)</sup> Da 0·5 g = 1000, so ist:  
 $0\cdot5 : 1000 = 0\cdot625 : x$   
 $x = 1250$



Umrühren, zur Flüssigkeit fließen, bis eine bleibende Rosafärbung auftritt.

#### Bestimmung des Silbergehaltes einer Silberlegierung.

Man löst ca. 0.5 g der blank geputzten Legierung in Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 auf, kocht bis zur Zerstörung der salpetrigen Säure, verdünnt mit kaltem Wasser auf ca. 50 ccm, fügt 1—2 ccm Eisenammoniumalaun hinzu und verfährt genau wie bei der Titerstellung. Die Anwesenheit von Metallen, deren Salze farblos sind, beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht. Nur Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, weil die Quecksilberrhodanate unlöslich sind. Auch bei Gegenwart von Metallen, deren Salze gefärbt sind, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, leidet die Silberbestimmung nach dieser Methode nicht, vorausgesetzt, daß der Kupfergehalt der Legierung 60% nicht übersteigt. Aber auch in kupferreichen Legierungen läßt sich das Silber wie folgt bestimmen: Man fällt dasselbe mit einem geringen Überschusse von Alkalirhodanat, filtriert, wäscht vollständig mit Wasser aus, stellt den Trichter auf einen Erlenmeyerkolben, durchsticht das Filter, spült den Inhalt mit konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) in den Kolben und erhitzt  $\frac{3}{4}$  Stunde zum leichten Sieden. Da die gebildete Schwefelsäure die Titration des Silbers etwas beeinträchtigt, so fügt man der Lösung, nach Verdünnung mit Wasser auf ca. 100 ccm, tropfenweise eine konzentrierte Baryumnitratlösung zu, bis zur vollständigen Fällung der Schwefelsäure, und titriert nun das Silber, ohne das Baryumsulfat abzufiltrieren, wie oben angegeben.

Bemerkung: Die nach der Methode von Volhard erhaltenen Resultate fallen stets etwas, um etwa 0.4%, zu hoch aus. Die Methode eignet sich daher nicht zum Probieren von Silberlegierungen.

Als Beleg hierfür diene folgendes. Schweizerische Zweifrankentücke wurden von Osann in diesem Laboratorium auf das Genaueste auf ihren Silbergehalt geprüft, und zwar sowohl nach der Gay-Lussacschen, als auch nach der Volhardschen und nach der Kupellationsmethode.

Die Legierung enthält in tausend Teilen nach

Gay-Lusac Mittel von 113 Versuchen	Kupellation Mittel von 59 Versuchen	Volhard <sup>1)</sup> Mittel von 182 Versuchen
835.6	834.9	839.2

<sup>1)</sup> Hervorheben möchte ich, daß die drei Parallelbestimmungen stets mit derselben Münze vorgenommen wurden.

Ich will noch erwähnen, daß bei der Ausführung der Silberbestimmung nach der Volhardschen Methode genau so wie bei der Gay-Lussacschen Methode (vgl. S. 531) geschildert, verfahren wurde, d. h. man ging stets von 1000 Teilen Silber aus, fällte die Hauptmenge des Silbers mit 100 *ccm* empirisch-normaler Rhodankaliumlösung und beendete die Titration mit der Zehntel-Normalrhodankaliumlösung.

Der Verbrauch an Rhodankalium ist stets zu groß. Es scheint, nach den Versuchen von C. Hoitsema,<sup>1)</sup> daß das frisch gefällte Silberrhodanat die Fähigkeit besitzt, erhebliche Mengen Kaliumrhodanat zu absorbieren.

### 3. Bestimmung des Chlors.

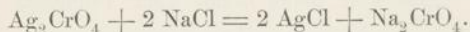
#### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  Cl. = 3.545 g Chlor.

Man versetzt die Lösung des Chlorids mit einem Überschuß an  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung und titriert den Überschuß des Silbers, nach Zusatz von Eisenammoniumalaun und Salpetersäure, mit Rhodankaliumlösung zurück. Aus dem Verbrauch des Silbers berechnet sich das Chlor.

#### b) Nach Fr. Mohr.

Versetzt man die neutrale Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung<sup>2)</sup> und läßt dann Silberlösung zufließen, so entsteht an der Einfallsstelle eine rote Fällung von Silberchromat, die beim Umrühren sofort verschwindet, weil sich das Silberchromat mit dem Alkalichlorid zu Silberchlorid und Alkalichromat umsetzt:



Ist aber alles Chlor in Chlorsilber übergeführt, so erzeugt der nächste Tropfen Silberlösung eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit. Für geringe Chlormengen in konzentrierter Lösung liefert diese Methode sehr scharfe Resultate. Ist dagegen die zu titrierende Flüssigkeitsmenge sehr groß, so sind die Resultate nicht sehr scharf. In allen Fällen muß man durch einen blinden Versuch ermitteln, wieviel von der Silberlösung erforderlich ist, um die rote Nuance zu erzeugen und die so gefundene Menge von der eigentlichen Probe in Abzug bringen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 647.

<sup>2)</sup> Lunge empfiehlt Natriumarseniat als Indikator zu verwenden, was sehr zu empfehlen ist, da der Umschlag von farblos in braun sehr leicht wahrgenommen wird.



#### 4. Bestimmung des Broms.

##### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  Br. = 7.996 *g* Brom.

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung des Chlors.

##### b) Nach Fr. Mohr.

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung des Chlors.

#### 5. Bestimmung des Jods nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  J = 12.697 *g* Jod.

Erzeugt man in der Lösung eines Jodids durch Zusatz von Silbernitrat Silberjodid, so umhüllt das letztere stets eine meßbare Menge des löslichen Jodids oder des Silbernitrats, so daß man die Titration nicht ohne weiteres wie bei Chlor und Brom ausführen kann.

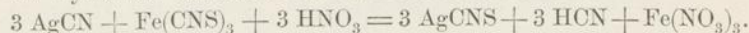
Dagegen erhält man nach Volhard ganz genaue Resultate, wie folgt. Man bringt die Lösung des Jodids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, verdünnt auf 200–300 *ccm* und fügt unter heftigem Umschütteln Silberlösung hinzu, bis der gelbe Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. So lange die Lösung milchig trüb erscheint, ist die Fällung des Jods nicht vollendet. Nun fügt man noch ein wenig Silbernitrat hinzu und schüttelt wieder, um eventuell mitgerissenes Jodid zu zersetzen. Dann erst setzt man Eisenammonalaun<sup>1)</sup> hinzu, titriert das überschüssige Silber mit Rhodankalium zurück und berechnet das Jod aus dem Verbrauche an Silber.

#### 6. Bestimmung des Cyans.

##### a) Nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  CN = 2.601 *g* CN.

Versetzt man eine Cyankaliumlösung mit einem Überschusse an Silberlösung und versucht dann das nicht verbrauchte Silber mittels Rhodankalium und Anwendung von Ferrisalz als Indikator zurückzutitrieren, so wird man keinen deutlichen Endpunkt erhalten, weil das Cyansilber zersetzend auf das Ferrirhodanid wirkt:



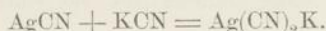
<sup>1)</sup> Vor der völligen Ausfällung des Jods als Jodsilber darf das Ferrisalz der Lösung nicht zugesetzt werden, weil dieses in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod oxydierend auf den Jodwasserstoff wirkt. Das Jodsilber aber ist ohne Wirkung auf Ferrisalze.

Die rote Farbe wird immer nach einigem Umrühren verschwinden. Versetzt man die neutrale Cyanidlösung mit einem Überschusse an Silberlösung, säuert mit Salpetersäure schwach an, füllt in einem Meßkolben von passender Größe mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter, so kann man in einem gemessenen Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium zurücktitrieren.

**b) Nach Liebig.<sup>1)</sup>**

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{5}$  CN = 5·202 *g* CN.

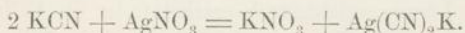
Versetzt man eine neutrale oder alkalische Alkalicyanidlösung tropfenweise mit Silbernitratlösung, so entsteht an der Einfallsstelle eine weiße Fällung von Cyansilber, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, indem das Cyansilber sich in dem überschüssig vorhandenen Alkalicyanid unter Bildung von Kaliumsilbercyanid löst:



Sobald alles Cyan in das Silberkaliumcyanid umgewandelt ist, erzeugt der nächste Tropfen der Silberlösung eine bleibende Trübung:



Die Gesamtreaktion ist daher:



1 Ag zeigt daher 2 CN an und der Endpunkt der Reaktion wird durch die erste bleibende Trübung angezeigt. Zur Ausführung der Titration bringt man die Alkalicyanidlösung in ein Becherglas, fügt etwas Kalilauge hinzu und verdünnt auf ca. 100 *ccm*. Man stellt das Glas auf ein Stück schwarzes Glanzpapier und titriert unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Trübung.

Handelt es sich um die Titration von freier Blausäure, so übersättigt man die Lösung mit Kalilauge und verfährt wie oben angegeben.

**Bestimmung von Chlor neben Cyan.**

Zunächst ermittelt man nach Liebig den Cyangehalt, fügt dann genügend Silberlösung hinzu, um alles Cyan und Chlor in Silbersalz zu verwandeln, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt mit Wasser in einem Meßkolben von passender Größe auf ein bestimmtes Volumen, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium,

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 77, S. 102.

nach Volhard zurück. Die Berechnung des Cyans und Chlors ergibt sich aus folgendem Beispiel:

10 *ccm* Lösung verbrauchten, um das Cyan nach Liebig zu titrieren,  $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung. Hierauf wurde ein Überschuß  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zugesetzt (es seien im ganzen  $T$  *ccm* Silberlösung zugesetzt worden), mit Salpetersäure angesäuert, die Lösung auf 200 *ccm* verdünnt,<sup>1)</sup> durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 *ccm* des Filtrats der Überschuß des Silbers mit  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung zurückgemessen. Cyan ist demnach vorhanden:  $t \cdot 0.005202$  g, und Chlor ist vorhanden  $[T - 2(t + t_1)] \cdot 0.003545$  g.

#### 7. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure nach Volhard.

1000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung =  $\frac{1}{10}$  HCNS = 5.9078 g HCNS.

Es ist dies die umgekehrte Silberbestimmung (vgl. S. 534). Man versetzt die Lösung mit einem Überschuß an  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, fügt Eisenammoniumalaun hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankaliumlösung den Überschuß des Silbers zurück.

#### Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure.

Man versetzt die Lösung mit wenig Kalilauge, verdünnt auf ca. 100 *ccm* und titriert das Cyan nach Liebig (S. 538). Hierauf fügt man einen Überschuß an Silberlösung hinzu, säuert mit Salpetersäure an, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium nach Volhard zurück.

#### Bestimmung von Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoff nebeneinander.

Man bestimmt in einer Probe das Cyan nach Liebig. Eine zweite Probe versetzt man mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser und bestimmt den Überschuß des Silbers im Filtrat nach Volhard. Der gewaschene Niederschlag wird nun, nach Durchstechung des Filters, mit konzentrierter Salpetersäure in einen Kolben gespült und  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht. Hierbei geht das Rhodan- und Cyansilber in Lösung, während das Chlorsilber ungelöst bleibt. Nun

<sup>1)</sup> Diese Operation nimmt man in einem Meßkolben vor. Nach dem Ansäuern der Lösung füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, mischt und filtriert.

verdünnt man die Lösung auf ca. 100 *ccm*, fügt Baryumnitrat in genügender Menge hinzu, um die Schwefelsäure zu fällen, und titriert das Cyan- und Rhodansilber, ohne das Chlorsilber und Baryumsulfat abzufiltrieren, mit  $\frac{1}{10}$  n. Rhodankalium, nach Volhard.

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

Es seien  $t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zur Titrierung des Cyans in alkalischer Lösung verbraucht worden und zur Fällung derselben Cyanmenge in saurer Lösung würden  $2 t$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung erforderlich sein.

Es seien  $T$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Silberlösung zur Fällung des Chlors + Cyan + Rhodan in saurer Lösung verwendet worden.

Es seien  $t_1$  *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. KCNS-Lösung verbraucht worden, um Cyan + Rhodansilber zu fällen.

So ist:

$$\text{Cyan} = t \cdot 0.005202 \text{ g CN.}$$

$$\text{Rhodan} = (t_1 - 2 t) \cdot 0.00581 \text{ g CNS.}$$

$$\text{Chlor} = (T - t_1) \cdot 0.003545 \text{ g Cl.}$$

#### Bestimmung der Schwefelsäure nach Raschig.\*<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{20} = \frac{98.076}{20} = 4.9038 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Diese, aus der Wolf Müllerschen<sup>2)</sup> hervorgegangene Methode beruht auf den folgenden Tatsachen:

1. Auf der sehr geringen Löslichkeit des Benzidinsulfats  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und

2. Auf dem Umstand, daß Benzidin als schwache Base, mit den starken Säuren Salze bildet, die in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch in freie Säure und gegen Phenolphthalein neutral reagierendes Benzidin zersetzt werden. So zerfällt z. B. das Benzidinchlorhydrat nach der Gleichung

$$\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2, 2 \text{ HCl} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ HCl} + \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2, (\text{HOH})_2$$

in Salzsäure und Benzidinhydrat, das als sehr schwache Base weiter in Wasser und Benzidin zerfällt:

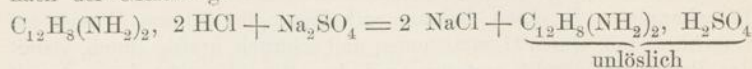


Eine wässrige Lösung von Benzidinchlorhydrat verhält sich daher wie eine Lösung von Salzsäure und Benzidin, und da letzteres gegen Phenolphthalein sich neutral verhält, so läßt sich die Gesamtmenge der Salzsäure, unter Anwendung dieses Indikators, glatt mit Säure titrieren.

<sup>1)</sup> F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 617 u. 818.

<sup>2)</sup> Wolf Müller, B. B. 35 (1902), S. 1587 und Wolf Müller & Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 477.

Versetzt man nun eine Lösung von Benzidinchlorhydrat von bekanntem Titer<sup>1)</sup> mit einem neutralen Alkalisulfat, so bildet sich nach der Gleichung:



unter Abscheidung von Benzidinsulfat, Natriumchlorid; d. h. es verschwindet eine der Schwefelsäure äquivalente Menge Salzsäure, und diese mißt Wolf Müller nach dem Abfiltrieren des Niederschlages, indem er die übriggebliebene Säure titriert und von der anfangs vorhandenen abzieht.

Bei den Sulfaten der schweren Metalle, muß man diese vor der Titrierung der übriggebliebenen Säure entfernen. Raschig nun erspart sich dadurch diese Mühe, daß er das Benzidinsulfat abfiltriert, wäscht, in Wasser suspendiert und bei 50° direkt mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge titriert.

Das zur Fällung der Schwefelsäure dienende Reagenz wird nach Raschig wie folgt bereitet: 40 g Benzidin werden mit 40 ccm Wasser gut verrieben; den Brei spült man mit ca.  $\frac{3}{4}$  l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure (d = 1.19) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. In kurzer Zeit löst sich alles zu einer braunen Flüssigkeit, die, wenn nötig, filtriert wird. Durch Verdünnen dieser Lösung auf das Zwanzigfache erhält man das Reagenz zur Fällung der Schwefelsäure.

#### Ausführung:

Man läßt die neutrale oder ganz schwach saure Sulfatlösung zu der Benzidinlösung in der Kälte unter Umschütteln fließen, und zwar wendet man zur Fällung von je 0.1 g Schwefelsäure 150 ccm der verdünnten Benzidinchlorhydratlösung an. Sofort scheidet sich das Benzidinsulfat als kristallinischer Niederschlag aus, der nach 5 Minuten wie folgt filtriert wird.

In einen Trichter von 200 ccm Inhalt, der im Gummistopfen einer Saugflasche sitzt, legt man eine Wittsche perforierte Porzellanplatte von 40 mm oberem, und 35 mm unterem Durchmesser. Auf diese Platte kommen zwei feuchte Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man das Papier mit der Saugpumpe glatt ansaugt, drückt man ringsherum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammen. Durch dieses Filter gießt man die überstehende Flüssigkeit, spült dann den Niederschlag mit der Mutterlauge auf das Filter und saugt die Mutterlauge soweit als möglich ab; nun wäscht man mit 10—15 ccm

<sup>1)</sup> Eine klare Lösung von Benzidinchlorhydrat in Wasser kann, wegen der Abspaltung von unlöslichem Benzidin, nicht erhalten werden; man fügt daher etwas Salzsäure hinzu, bis zum Klarwerden der Lösung.

Wasser, die man in kleinen Portionen aufgießt und jedesmal möglichst vollständig absaugt.

Hierauf bringt man den Niederschlag samt Filter, aber ohne Porzellanplatte, in einen Erlenmeyerkolben, gibt 50 *ccm* Wasser zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch, damit das Papier vollständig zerfasert und das Benzidinsulfat fein verteilt wird. Nun entfernt man den Stopfen, spült ihn und den Kolbenhals ab, fügt 1 Tropfen Phenolphthalein hinzu, erwärmt auf ca. 50° und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge. Sobald bleibende Rötung eintritt, erhitzt man zum Sieden, um ganz sicher zu sein, daß nicht etwa noch kleine Teilehen von Benzidinsulfat unzersetzt vorhanden sind, und titriert, wenn Entfärbung eintritt, mit Natronlauge weiter.

Bemerkung. Nach dieser Methode kann man die freie und gebundene Schwefelsäure genau bestimmen, vorausgesetzt, daß kein Ferrieisen zugegen ist. Ferrisulfat wird von Benzidinsulfat okkludiert, was eine genaue Titrierung unmöglich macht. Da nun Ferroeisen ohne Belang ist, so reduziert Raschig etwa vorhandenes Ferrieisen mittels Hydrazinchlorhydrat und führt dann die Fällung und Titrierung wie oben angegeben aus. Für genaue Details verweise ich auf Raschigs Originalabhandlung.

#### 8. Bestimmung der Schwefelsäure nach Andrews, <sup>1)</sup>

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{30} = \frac{98 \cdot 076}{30} = 3 \cdot 2692 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einer salzsauren Lösung von Baryumchromat im Überschusse, wobei Baryumsulfat fällt, während eine, der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Neutralisiert man hierauf die Lösung mit Ammoniak oder Kalziumkarbonat, so fällt das überschüssige Baryumchromat aus, welches mit dem Baryumsulfat abfiltriert wird. In dem Filtrat bestimmt man die von der Schwefelsäure freigesetzte Chromsäure auf jodometrischem Wege, indem man mit Salzsäure ansäuert, Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Das zu dieser Methode zu verwendende Baryumchromat muß frei von löslichen Chromaten sein und darf weder lösliche Baryumsalze noch Baryumkarbonat enthalten; ein Gehalt an Baryumsulfat ist ohne Belang.

Am besten stellt man das Baryumchromat selbst dar durch Fällen von Baryumchlorid mit Kaliumchromat bei Siedehitze. Das so erhaltene Salz wird zuerst mit essigsäurehaltigem kochenden

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ. 2, S. 567.

Wasser und hierauf mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Die zur Fällung der Schwefelsäure dienende salzsaure Baryumchromatlösung erhält man durch Lösen von 2—4 g des trockenen Salzes in 1 l Normalsalzsäure.

**Ausführung der Bestimmung:**

Die Lösung des Sulfats, welche höchstens 2% SO<sub>3</sub> enthalten darf, wird, falls sie sauer reagiert, mit Kalilauge annähernd neutralisiert, bei Siedehitze mit überschüssiger salzsaurer Baryumchromatlösung gefällt und 1 Minute im Sieden erhalten. Waren ursprünglich Karbonate in der Lösung vorhanden, so setzt man das Kochen 5 Minuten lang fort. Das gefällte Baryumsulfat reißt stets etwas Baryumchromat mit nieder und erscheint deshalb gelb gefärbt.

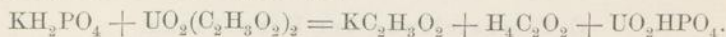
Nun trägt man in die siedende Flüssigkeit alkalikarbonatfreies Kaliumkarbonat in kleinen Mengen ein, bis keine weitere Kohlendioxydentwicklung mehr konstatiert werden kann, filtriert die noch heiße Flüssigkeit und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser.

Nach dem Erkalten fügt man genügend Jodkalium und für je 100 ccm Flüssigkeit 5 ccm rauchende Salzsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod nach Seite 499.

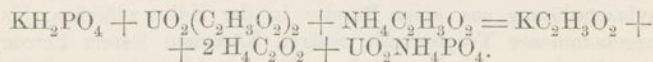
**Bemerkung:** Bei Anwesenheit von Eisen, Nickel oder Zinksalzen darf die Neutralisation der sauren Lösung nicht mit Kaliumkarbonat geschehen, weil Ferri-, Nickel- und Zinksalze, mit einem löslichen Chromat und Kaliumkarbonat gekocht, unlösliche basische Chromate bilden, so daß man im Filtrat zu wenig Chromsäure und daher zu wenig Schwefelsäure finden würde. Die Neutralisation wird in diesem Falle mit Ammoniak vorgenommen, und zwar setzt man einen deutlichen Überschuß an Ammoniak zu, kocht, bis dieser Überschuß fast ganz vertrieben ist, und filtriert erst dann.

**9. Bestimmung der Phosphorsäure nach Pincus.**

**Prinzip.** Versetzt man eine neutrale oder schwach essigsäure Phosphatlösung mit Uranylacetat, so fällt ein grünlichweißer Niederschlag von Uranylphosphat aus:



Sind gleichzeitig Ammonsalze zugegen, so geht noch Ammonium in den Niederschlag hinein.



Die vollständige Ausfällung erkennt man durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium. Sobald alle Phosphorsäure gefällt ist und die Lösung eine Spur überschüssiger Uranylacetatlösung enthält, erzeugt

Ferrocyankalium in einem herausgenommenen Tropfen der Lösung eine braune Färbung.

Zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure als Uranylammoniumphosphat ist es notwendig, die Titrierung bei Siedehitze vorzunehmen. Da aber Kalziumphosphatlösungen sich beim Kochen unter Abscheidung von sekundärem Kalziumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) trüben, so fällt man den größten Teil der Phosphorsäure in der Kälte, erhitzt dann zum Sieden und beendet die Titration in der Hitze, was ohne nennenswerten Fehler geschehen kann.

Erfordernisse.

1. Kaliumphosphatlösung erhält man, indem man 19·18 g (entsprechend 10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) des in reinem Zustand im Handel erhältlichen Monokaliumphosphats ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) zu 1 l löst.

Man überzeugt sich stets von der Richtigkeit der Lösung, einmal durch Eindampfen von 50 *ccm* derselben in einem geräumigen Platintiegel und Glühen des erhaltenen Rückstands über der vollen Flamme des Bunsenbrenners, dann durch Fällern der Phosphorsäure in einer anderen Probe von 50 *ccm* als Magnesiumammoniumphosphat und Wägen des Magnesiumpyrophosphats.

50 <i>ccm</i> der Lösung, entsprechend 0·5 g $\text{P}_2\text{O}_5$	
liefern	0·8320 g $\text{KPO}_3$
und	0·7842 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

2. Kalziumphosphatlösung.

Man löst 5·463 g  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , entsprechend 2·5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in möglichst wenig Salpetersäure, löst in Wasser zu 1 l und prüft die Lösung auf Richtigkeit durch Fällern der Phosphorsäure nach Woys Molybdänmethode (vgl. Seite 330).

3. Uranylazetatlösung. Man löst ca. 35 g Uranylazetat zum Liter.

4. Ammonazetatlösung. 100 g reines Ammonazetat und 100 *ccm* Essigsäure vom spezifischen Gewicht 1·04 werden in Wasser zu 1 l gelöst.

5. Ferrocyankalium. Man wendet das Salz in Pulverform an.  
Ausführung der Bestimmung.

a) Titerstellung der Uranlösung.

50 *ccm* der Kaliumphosphat- oder Kalziumphosphatlösung versetzt man mit 10 *ccm* der Ammonazetatlösung und läßt von der Uranylazetatlösung aus einer Bürette in der Kälte zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen mit einigen Körnchen festem Ferrocyankalium eine braune Färbung zeigt. Dann erhitzt man zum Sieden. Ein nunmehr herausgenommener Tropfen reagiert nicht mehr mit Ferrocyankalium; man läßt daher von neuem Uranlösung zufließen, bis dies der Fall ist.



Werden zur Fällung der in 50 *ccm* Kaliumphosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure (0·5 *g*  $P_2O_5$ ) *T ccm* Uranlösung verbraucht, so ist der Trichter der letzteren =  $\frac{0\cdot5}{T}$ .

Zur Titrierung von Alkaliphosphaten stellt man den Titer der Uranlösung mit der Kaliumphosphatlösung ein, zur Titrierung von Kalziumphosphat mit der Kalziumphosphatlösung.

b) Bestimmung der Phosphorsäure in Alkaliphosphaten.

Man gibt der zu analysierenden Lösung ungefähr dieselbe Stärke an Phosphorsäure wie der zur Titerstellung verwendeten Kaliumphosphatlösung und verfährt dann genau wie oben angegeben. Titrierungen von Phosphatlösungen verschiedener Konzentration geben verschiedene Resultate.

c) Bestimmung der Phosphorsäure im Kalziumphosphat.

Man löst eine abgewogene Probe des Kalziumphosphats in verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak bis zur bleibenden Fällung, die man durch Zusatz von wenig Essigsäure wieder in Lösung bringt, fügt dann 10 *ccm* Ammonacetat hinzu und titriert mit auf Kaliumphosphat eingestellter Uranlösung.

Bemerkung. Bei Gegenwart von Eisen oder Aluminium liefert diese Methode keine genauen Resultate, weil die Phosphate dieser Metalle in Essigsäure unlöslich sind. Man filtriert in einem solchen Falle die trübe essigsäure Lösung und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat durch Titration mit der Uranlösung. Den Niederschlag, bestehend aus Aluminium- und Eisenphosphat, wägt man nach dem Glühen und bringt die Hälfte des Gewichtes als  $P_2O_5$  in Rechnung, wenn die Menge desselben geringer als 0·01 *g* ist; andernfalls muß man die Phosphorsäure darin nach der Molybdatmethode bestimmen. In allen diesen Fällen verzichtet man besser auf die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure überhaupt und wendet die Woytsche Molybdatmethode an.

### III. Teil.

## Gasanalyse.

Die chemische Analyse von Gasgemischen geschieht in der Regel durch Messung, selten durch Wägung der einzelnen Bestandteile, und man pflegt daher das Endresultat der Analyse in Volumprozenten auszudrücken. Da aber das Volumen eines Gases außerordentlich von Druck und Temperatur beeinflusst wird, so ist es notwendig, jedes gemessene Gasvolumen auf den Normalzustand zu reduzieren oder dafür zu sorgen, daß Druck und Temperatur während der ganzen Analyse unverändert bleiben. Ein Gasvolumen  $V$ , feucht gemessen bei  $t^{\circ} \text{C}$  und  $B \text{ mm}$  Barometerstand,<sup>1)</sup> wird auf  $0^{\circ} \text{C}$  und  $760 \text{ mm}$  Druck in trockenem Zustand reduziert, mittels der Formel:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w)}{760(1 + \alpha t)}$$

In dieser Formel bedeutet  $V_0$  das reduzierte,  $V$  das bei  $t^{\circ}$  und  $B_0 \text{ mm}$  Druck beobachtete Volumen,  $w$  die Tension des Wasserdampfes und  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase ( $= 0.003665$ ).

Da aber  $\alpha = \frac{1}{273}$  ist, so kann man die Reduktionsformel auch in folgender Weise schreiben:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w) 273}{760(273 + t)}$$

<sup>1)</sup> Hier ist der auf  $0^{\circ}$  reduzierte Barometerstand zu verstehen. Die Reduktion des Barometerstandes erfolgt nach der Formel:

$$B_0 = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot B$$

wobei  $B_0$  den reduzierten,  $B$  den abgelesenen Barometerstand bei  $t_0$ ,  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers ( $= 0.000181$ ),  $\beta$  den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases ( $= 0.0000085$ ) bedeuten.

Für die meisten Zwecke genügt es vom abgelesenen Barometerstand  $B$  für Temperaturen von:

5°—12° . . . .	1 mm
12°—20° . . . .	2 "
21°—28° . . . .	3 "
29°—35° . . . .	4 "

in Abzug zu bringen.

Anstatt das beobachtete Volumen durch Rechnung auf den Normalzustand zu reduzieren, kann dies nach Lunge auf mechanischem Wege durch Kompression geschehen. (Vgl. S. 292).

#### Das Auffangen und Aufbewahren von Gasproben.

Da alle Gase sehr rasch ineinander diffundieren, auch wenn sie durch poröse feste Körper oder selbst Flüssigkeiten getrennt sind, so ist es einleuchtend, daß das Auffangen und Aufbewahren von Gasproben mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Sperrt man ein Gas in einer Glasglocke über Wasser von der äußeren Luft ab und analysiert von Zeit zu Zeit eine Probe desselben, so wird man von Tag zu Tag verschiedene Resultate finden, weil die Luft allmählich durch das Wasser in die Glocke hinein- und das Gas aus der Glocke hinausdiffundiert. Dieser Prozeß wird so lange unterhalten, bis die Zusammensetzung des inneren und äußeren Gases dieselbe ist. Die Schnelligkeit der Diffusion hängt ab von der Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit den Gasen gegenüber. Diejenigen Flüssigkeiten, welche eine große Absorptionsfähigkeit für die Gase besitzen, lassen die Gase rasch hindurch und eignen sich deshalb nicht als Sperrflüssigkeit. Die beste Sperrflüssigkeit ist das Quecksilber, denn es absorbiert nur minimale Mengen der verschiedenen Gase.

Gase, die sich mit Quecksilber chemisch verbinden, wie Chlor, Bromdampf, Schwefelwasserstoff u. a. dürfen selbstverständlich nicht über Quecksilber abgesperrt werden; man fängt sie in trockenen Glasröhren auf und schmilzt sie, falls die Untersuchung nicht an Ort und Stelle stattfinden soll, ein. Durch Glas findet keine Diffusion statt; daher kann man Gasproben jahrelang ohne Veränderung in zugschmolzenen Glasgefäßen aufbewahren.

Soll das Gas wenige Tage nach dem Fassen untersucht werden, so kann man dasselbe unbesorgt in pipettenförmigen Röhren, deren Enden mit dicken Kautschukschläuchen mit eingeschobenen, abgerundeten Glasstäben verschlossen und mit Drahtligaturen versehen sind, auffangen und aufbewahren. Ganz unstatthaft aber ist es, Gase längere Zeit in Röhren mit Kautschukverschlüssen aufzubewahren, weil sie durch Gummi, besonders wenn dieses hart geworden ist, in geringem Maße diffundieren.

Für weniger genaue Analysen kann man oft Wasser als Sperrflüssigkeit verwenden, es muß aber vorher mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt und die Analyse sofort nach dem Auffangen ausgeführt werden.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß man beim Auffangen und Aufbewahren der Gasproben mit der größten Vorsicht zu Werke gehen muß. Wir wollen nun die häufigsten, in der Praxis vorkommenden Fälle kurz besprechen.

### Auffangen von Gasen in zugänglichen Räumen.

Man verjüngt den Hals eines ca. 200 *ccm* fassenden Kolbens und saugt die darin befindliche Luft mit Hilfe eines eingeschobenen Glasrohres (Fig. 88) mehrmals aus, verschließt mit einer Gummikappe und schmilzt zu.

### Auffangen von Gasen aus unzugänglichen Räumen.

Man verbindet den Gummischlauch *G*, Fig. 89, einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit dem 30—40 *l* fassenden Aspirator *A*, schließt Hahn *H*, und läßt Wasser in raschem Tempo aus dem Aspirator fließen. Nachdem 5—6 *l* abgeflossen sind, ist in der Mehrzahl der Fälle die in der Schlauchverbindung ursprünglich vorhandene Luft vollständig durch das zu untersuchende Gas

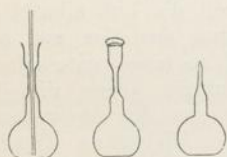


Fig. 88.

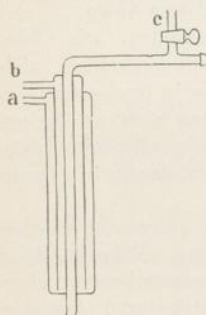


Fig. 90.

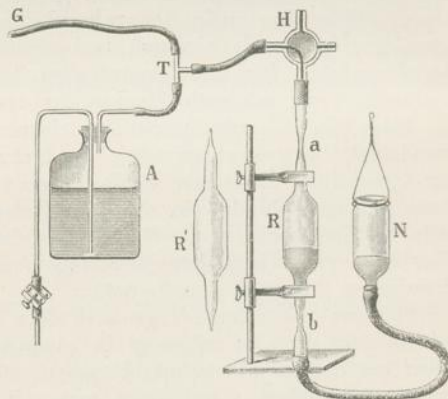


Fig. 89.

verdrängt und man kann nunmehr zur Fassung der Gasprobe schreiten. Zu diesem Zwecke dreht man Hahn *H* um  $90^\circ$  nach rechts, so daß der 200—300 *ccm* fassende Rezipient *R* mit der äußeren Luft kommuniziert, und verdrängt die Luft aus *R* durch Heben des Quecksilberreservoirs *N*. Hierauf dreht man Hahn *H* in die in der Figur angegebene Stellung zurück und füllt *R* durch Senken von *N* mit dem zu untersuchenden Gase. Da aber der Schlauch zwischen *T*-Rohr und Hahn *H* noch unreines Gas enthält, so treibt man die erste Füllung des Rezipienten durch passende Drehung von *H* und Heben von *N* in die Luft hinaus. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation

füllt man den Rezipienten *R* endgültig, erzeugt in letzterem durch Schließen von *H* und Senken von *N* einen geringen Minderdruck und schmilzt zuerst bei *a*, dann bei *b* zu. Dabei entfernt man den Rezipienten von dem Stativ, damit man beim Erhitzen von *a* und *b* demselben bequem eine drehende Bewegung erteilen kann.

Beim Zuschmelzen zieht man die Spitzen kapillar aus, wie in Figur 89 *R'* ersichtlich.

Handelt es sich darum, Gase aus Räumen, in denen eine sehr hohe Temperatur herrscht, z. B. aus Hochöfen, Generatoren etc., zu entnehmen, so würden Glasröhren schmelzen und eiserne Röhren, wenn sie nicht schmelzen, zersetzend auf das Gas einwirken. In diesem Falle wendet man am besten die St. Claire Devillsche kaltwarme Röhre (Fig. 90) an. Es ist dies eine eiserne Kühlröhre. Man läßt kaltes Wasser bei *a* ein und bei *b* ausfließen und entnimmt das Gas, wie oben geschildert, bei Hahn *c*. Diese Röhren funktionieren ganz vorzüglich und gestatten mit Leichtigkeit, Gasproben aus verschiedenen Höhen der glühenden Kohlschicht von Generatoren und Hochöfen zu entnehmen. Man muß nur sorgen, daß das Wasser die Röhre rasch genug passiert, um bei *b* kühl abzuffließen.

#### Auffangen von frei aus Mineralquellen emporsteigenden Gasen.

Man verbindet den Rezipienten *R* mittels des Schlauches *q* mit dem Trichter *T*, Fig. 91, füllt alle diese Teile mit Quellwasser und läßt dann das Gas, wie aus der Figur ersichtlich, in den Trichter emporsteigen. Um nun das Gas von dem Trichter nach dem Rezipienten überzuführen, hebt man *R* so weit, daß Schlauch *p* noch im Wasser verbleibt und drückt den Trichter möglichst tief unter das Wasser, wodurch dieses sofort nach *R* hinübergeht. Dann klemmt man den Schlauch dicht oberhalb *a* mit einem Schraubensquetschhahn zu, stellt ein mit Quellwasser gefülltes Becherglas unter *p*, entfernt von der Quelle und schmilzt bei *a* und *b* mit dem Lötrohre zu.

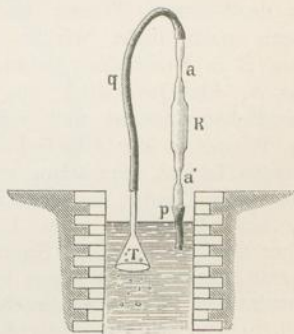


Fig. 91.

Soll die Analyse zwei bis drei Tage nach dem Fassen geschehen, so kann man ohne Gefahr Rezipienten benützen, welche nicht zugeschmolzen, sondern mittels kurzer Kautschukschläuche mit eingeschobenen, rund geschmolzenen Glasstäben verschlossen sind. Alle Verschlüsse

müssen durch Drahtligaturen gesichert werden. Nach der obigen Methode wurde das Gas der Termalquellen von Baden in der Schweiz gefaßt und analysiert.<sup>1)</sup> Es zeigte sich dabei, daß man dieselben Resultate erhielt, einerlei, ob das Gas eingeschmolzen oder mittels Kautschukverschlüssen abgesperrt war.

Beleg: 100 *ccm* Quellgas enthalten:

	I	II
Stickstoff . . . . .	69·13	69·15
Kohlendioxyd . . . . .	30·82	30·90
Schwefelwasserstoff . . . . .	0·05	0·05
Sauerstoff . . . . .	0·00	0·00
	100·00	100·00

Probe I war eingeschmolzen, Probe II mit Kautschukverschluß abgesperrt und fünf Tage nach der Fassung analysiert.

#### Auffangen von in Quellwasser absorbiertem Gase.

Von den vielen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der absorbierten Gase gab mir die folgende die besten Resultate.

Kolben *A* (Fig. 92) wird mit Quellwasser bis zum obersten Rande gefüllt, der Gummipfropfen mit dem unten zugeschmolzenen Rohre *L*, das unten eine seitliche Öffnung *l* trägt, sofort bis zur Marke in den Hals des Kolbens eingedrückt und das Rohr *L* so weit in die Höhe gezogen, bis das seitliche Loch *l* sich innerhalb des Pfropfens befindet, wodurch das Wasser luftdicht abgesperrt ist. Nun setzt man die ca. 80 *ccm* fassende Kugel *K* auf, füllt zur Hälfte mit destilliertem Wasser und verbindet mit der Kapillare *C*, die jedoch noch nicht, wie in der Figur angegeben, mit der Meßröhre *B* in Verbindung gebracht wird. Dann hebt man das Niveaurohr *N*, bis Quecksilber aus der rechtwinklig gebogenen Kapillare auszufießen beginnt und schließt Hahn *H*. Hierauf erhitzt man das Wasser in der schiefe gehaltenen Kugel *K* zum Sieden, das drei Minuten lebhaft unterhalten wird; dabei wärmt man mit dem ausströmenden Dampfe die Kapillare des Meßgefäßes allmählich sorgfältig an, eine Vorsicht, deren Unterlassung besonders im Winter fast sicher das Springen der Kapillare zur Folge hat. Nach drei Minuten langem Sieden des Wassers verbindet man, unter gleichzeitiger Entfernung der Flamme, *C* rasch mit dem Meßgefäße und sichert unverzüglich den Kautschukverschluß mit Drahtligaturen. Durch das Auskochen des Wassers in *K* herrscht nun in der Kugel eine völlige Gasleere und man kann sofort mit dem Auskochen der Wasserprobe beginnen. Zu diesem Zwecke drückt man die Röhre *L* so weit in

<sup>1)</sup> Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden (Kanton Aargau) von F. P. Treadwell 1896, Druck von H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1897.

*A* hinein, bis die seitliche Öffnung *l* eben unter dem Propfen zum Vorschein kommt, senkt das Niveaurohr *N* und öffnet Hahn *H*. Sofort beginnt in *A* eine lebhafte Gasentwicklung, die man durch Erwärmung unterstützt. Sobald das Meßgefäß gefüllt ist, schließt man Hahn *H* und liest, nachdem man das Quecksilberniveau innen und außen auf gleiche Höhe gebracht hat, das Volumen des Gases in *B* ab.

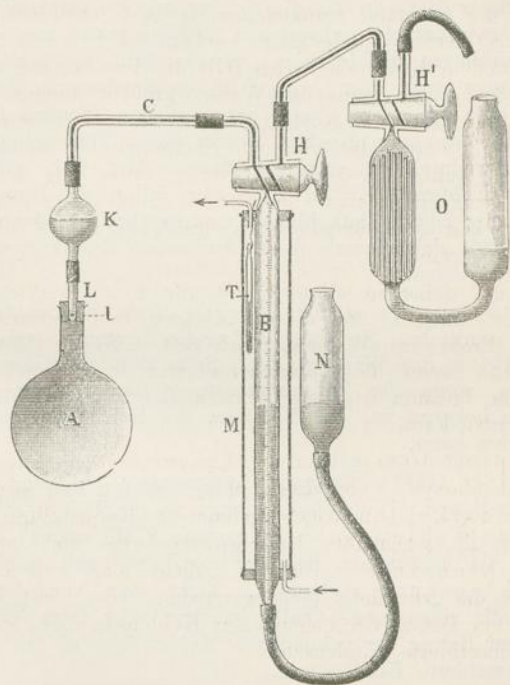


Fig. 92.

Ebenso notiert man die Temperatur des Kühlwassers am Thermometer *T* und den Barometerstand, treibt dann das Gas in die mit Kalilauge (1 : 2) beschickte Orsatröhre *O* und läßt es darin verweilen. Unterdessen fährt man fort mit dem Auskochen des Wassers in *A*, Messen des Volumens etc., bis schließlich kein Gas mehr entwickelt wird. Alle so abgelesenen Gasvolumina treibt man in die Orsatröhre hinüber, in welcher das Kohlendioxyd quantitativ absorbiert wird. Den nicht absorbierten Gasrest führt man in das Meß-

gefäß zurück und bestimmt dessen Volum. Bei richtiger Regulierung der Geschwindigkeit des Kühlwassers gelingt es leicht, während des ganzen Versuches die Temperatur konstant zu erhalten. Der so erhaltene Gasrest, meistens bestehend aus Stickstoff, Edelgasen, Sauerstoff, selten Methan, wird, nach Entfernung der Orsatröhre zum Zwecke der exakten Analyse in den Hempelschen Apparat übergeführt und nach später zu erörternden Methoden analysiert.

Nach dieser Methode fällt die Bestimmung des Stickstoffes, Sauerstoffes und des eventuell vorhandenen Methans genau aus, nicht aber die der absorbierten Kohlensäure, welche bald zu hoch, bald zu niedrig gefunden wird. Zu hoch fällt die Bestimmung der freien Kohlensäure aus, wenn das Wasser größere Mengen Bikarbonat gelöst enthält, das beim Kochen immer einen Teil seiner Kohlensäure abgibt, wodurch die erhaltene Summe des  $\text{CO}_2$  größer wird als die freie Kohlensäure. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn nur wenig Bikarbonatkohlensäure vorhanden ist; denn die freie Kohlensäure läßt sich niemals durch Auskochen des Wassers in vacuo vollständig austreiben.

Man muß daher in allen Fällen die freie Kohlensäure durch Berechnung ermitteln. Zu diesem Zwecke bestimmt man in einer besonderen Probe des Wassers, nach Seite 296 die Gesamtkohlensäure, woraus, wenn die Zusammensetzung des Wassers an festen Bestandteilen bekannt ist, das Volumen der freien Kohlensäure berechnet werden kann.

Beispiel: 1000 *g* Tarasper Luciuswasser enthalten 7.8767 *g* Gesamtkohlendioxyd. Von dieser Menge ist ein Teil in dem Wasser als Karbonatkohlensäure (gebundene Kohlensäure) ein ebenso großer Teil als sogenannte halbgebundene und der Rest als freie Kohlensäure vorhanden. Zieht man von der Gesamtkohlensäure die gebundene + halbgebundene oder, was dasselbe ist, den doppelten Betrag der gebundenen Kohlensäure ab, so erhält man die freie, absorbierte Kohlensäure.

#### Berechnung der gebundenen Kohlensäure.

Diese ergibt sich aus der Differenz der Kationen und Anionen durch Multiplikation mit dem Molekulargewichte der Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) und Division durch 2; denn die Zahl der Kationen ist in jeder „Salzlösung“ gleich der der Anionen, beide in einwertigen Ionen ausgedrückt.

Die einwertigen Ionen erhält man durch Division der Grammmzahlen durch die Atom- respektive Molekulargewichte und Multiplikation mit der Wertigkeit.



a) Berechnung der Kationen.

1000 g Luciuswasser (Tarasp) enthalten:

	Verb.	Grammen	Gewicht	Wertigkeit	Einwertige Ionen
Natrium . . . . .		3·90610	: 23·05 =	0·169462 · 1 =	0·169462
Kalium . . . . .		0·16603	: 39·15 =	0·004241 · 1 =	0·004241
Lithium . . . . .		0·00914	: 7·03 =	0·001300 · 1 =	0·001300
Ammonium . . . . .		0·01298	: 18·07 =	0·000718 · 1 =	0·000718
Kalzium . . . . .		0·62691	: 40·10 =	0·015634 · 2 =	0·031268
Strontium . . . . .		0·00879	: 87·60 =	0·000100 · 2 =	0·000200
Magnesium . . . . .		0·19040	: 24·36 =	0·007816 · 2 =	0·015632
Eisen . . . . .		0·00603	: 55·90 =	0·000108 · 2 =	0·000216
Mangan . . . . .		0·00021	: 55·00 =	0·000004 · 2 =	0·000008
Aluminium . . . . .		0·00064	: 27·10 =	0·000024 · 3 =	0·000072
Summe der Kationen =					0·223117

b) Berechnung der Anionen.

Chlor (Cl) . . . . .	2·40000	: 35·45 =	0·067701 · 1 =	0·067701	
Brom (Br) . . . . .	0·02890	: 79·96 =	0·000361 · 1 =	0·000361	
Jod (J) . . . . .	0·00086	: 126·97 =	0·000007 · 1 =	0·000007	
Schwefelsäure (SO <sub>4</sub> ) . . . . .	1·72098	: 96·06 =	0·017916 · 2 =	0·035832	
Borsäure (BO <sub>2</sub> ) . . . . .	0·57600	: 43·00 =	0·013395 · 1 =	0·013395	
Phosphorsäure(PO <sub>4</sub> ) . . . . .	0·00008	: 95·00 =	0·000001 · 3 =	0·000003	
Kieselsäure (SiO <sub>3</sub> ) . . . . .	0·01421	: 76·40 =	0·000186 · 2 =	0·000372	
Summe der Anionen =					0·117671

Summe der Kationen = 0·223117

Summe der Anionen = 0·117671

bleiben CO<sub>3</sub>-Anionen = 0·105446, ausgedrückt in einwertigen Ionen.

Da CO<sub>3</sub> ein zweiwertiges Ion ist, so ist die Hälfte dieser Zahl gleich den vorhandenen CO<sub>3</sub>-Anionen.

$$\frac{0·105446}{2} = 0·052723$$

Diese entsprechen: 0·052723 · 60 = 3·16338 g CO<sub>3</sub> ‰  
 oder gebundene Kohlensäure = 2·31981 g CO<sub>2</sub> ‰

Berechnung der freien Kohlensäure.

Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) ist im ganzen vorhanden:	7·8767 g ‰
davon ab gebundene Kohlensäure . . . . .	2·3198 g
bleibt freie + halbgebundene Kohlensäure . . . . .	5·5569 g CO <sub>2</sub> ‰
davon ab halbgebundene Kohlensäure . . . . .	2·3198 g
bleibt freie Kohlensäure . . . . .	3·2371 g CO <sub>2</sub> ‰
Diese nehmen bei 0° und 760 mm . . . . .	1647·3 ccm ein.

Durch Auskochen von 828.3 g Wasser wurden bei 8.4 C und 651 mm Druck 1868.9 ccm CO<sub>2</sub> und nur Spuren Stickstoff erhalten. Diese entsprechen 1851.4 ccm bei 0° und 760 mm pro 1 kg Wasser, also bedeutend mehr als oben berechnet, weil das ausgekochte Gas aus freier + einem Teile der halbgebundenen Kohlensäure bestand.

In Fällen, in denen die Menge der Bikarbonatkohlensäure sehr gering ist, erhält man durch Auskochen nicht einmal die Gesamtmenge der freien Kohlensäure.

In dem Badener Thermalwasser wurden durch Auskochen gefunden:

Stickstoff	=	14.43 ccm	$\frac{0}{100}$
Kohlendioxyd	=	112.12 ccm	$\frac{0}{100}$
		126.55 ccm	$\frac{0}{100}$

während aus der Analyse sich das freie Kohlendioxyd zu 180.52 ccm berechnet. Das absorbierte Gas im Badener Thermalwasser ist daher:

Stickstoff	=	14.43 ccm	$\frac{0}{100}$
Kohlendioxyd	=	180.52 ccm	$\frac{0}{100}$
		194.95 ccm	$\frac{0}{100}$

Bemerkung: Bei der soeben geschilderten Methode ist es schwer zu vermeiden, daß Wasser in das Meßrohr *B* gelangt, wodurch nachträglich wieder etwas von dem darüber befindlichen Gase absorbiert wird. Dieser Übelstand wird ganz gehoben, wenn man sich des in Fig. 93 abgebildeten Zersetzungskolbens bedient.

Dieser Zersetzungskolben trägt eine seitliche Ansatzröhre, die mittels eines dickwandigen Schlauches mit dem Quecksilberreservoir *R* in Verbindung steht. Um den Kolben zu eichen, versieht man das Ansatzrohr, etwa 4 cm vom Kolbenhals entfernt, mit einem Teilstriche, treibt das Quecksilber bis zu dieser Marke und klemmt den Schlauch mittels des Schraubenquetschhahnes zu, leert das Quecksilberreservoir und wägt den Kolben samt Pfropfen, Glasröhre *L*, Schlauch und dem oberhalb des Hahnes *Q* befindlichen Quecksilber. Hierauf füllt man den Kolben vollständig mit destilliertem Wasser, drückt den Pfropfen bis zu der am Halse angebrachten Marke ein, zieht die Röhre *L* so weit in die Höhe, bis die untere seitliche Öffnung innerhalb des Pfropfens zu stehen kommt, trocknet das Rohr *L* durch Auswischen mit Fließpapier und wägt.

Zur Bestimmung der in einer Flüssigkeit absorbierten Gase füllt man den Kolben *A* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz so wie bei der Eichung, setzt das Kugelrohr *K*, das zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt ist, auf, verbindet wie in Fig. 92 ersichtlich, mit einer Kapillare, verdrängt, wie auf Seite 550 angegeben, durch Kochen des in *K* befindlichen Wassers die Luft

aus *K* und Kapillare und verbindet sofort mit dem Meßgefäß *B* (Fig. 92). Hierauf verbindet man den Schlauch mit dem Quecksilberreservoir *R*, füllt dieses mit Quecksilber und bewirkt durch Hochhalten und Drücken des Schlauches, daß die in letzterem verbliebene Luft ganz ausgetrieben wird, und stellt dann das Reservoir, wie in Fig. 93 ersichtlich, in ein Becherglas mit heißem Wasser. Nun drückt man das Rohr *L* herunter, bis die seitliche Öffnung eben unterhalb des Pfropfens zum Vorschein kommt, und kocht aus, wie auf Seite 550 geschildert, läßt aber die Flüssigkeit nicht so hoch in *K* steigen. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunde ist alles Gas aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Die letzten Gasreste bringt man in das Meßgefäß, indem man das Niveauröhr *N* (Fig. 92) senkt, das Quecksilberreservoir *R* (Fig. 93) hebt und den Quetschhahn *Q* sorgfältig öffnet, wodurch angewärmtes Quecksilber in *A* strömt und das Gas in das Meßgefäß verdrängt. Sobald die in *A* befindliche Flüssigkeit den Hahn *H* des Meßgefäßes erreicht, wird dieser geschlossen. Im übrigen verfährt man nach Seite 550.

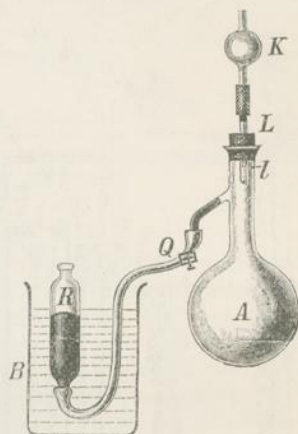


Fig. 93.

Um ein Bild von der Genauigkeit dieser Methode zu geben, führe ich einige Sauerstoffbestimmungen des Züricher Seewassers an, und daneben Resultate, die nach L. Winklers titrimetrischer Methode (vgl. S. 565) von E. Martz in diesem Laboratorium erhalten wurden:

1 Liter Züricher Seewasser gab:

nach der modifizierten Pettersson'schen Methode		nach L. Winklers titrimetrischer Methode	
I.	II.	I.	II.
7.66 ccm	7.74 ccm	7.67 ccm	7.75 ccm Sauerstoff

#### Die Überführung von eingeschmolzenen Gasproben in das zur Analyse dienende Meßgefäß.

Das Gas sei in dem Rezipienten *R* (Fig. 94, S. 556) eingeschmolzen. Man schiebt über das Ansatzrohr des Hahnes *H* einen dickwandigen

Kautschuckschlauch, in welchem ein kurzes dickwandiges Glasrohr *r* sitzt, und kehrt hierauf den Hahn um, so daß der soeben erwähnte Schlauch nach oben zu stehen kommt. Nun füllt man den Schlauch ganz mit Quecksilber an, dreht den Hahn *H* um  $180^\circ$  nach links, so daß linkes und oberes Ansatzrohr miteinander kommunizieren. Sobald das Quecksilber auszufießen beginnt, wird der Hahn geschlossen. Dann schiebt man das eine Ende des Rezipienten *R* so

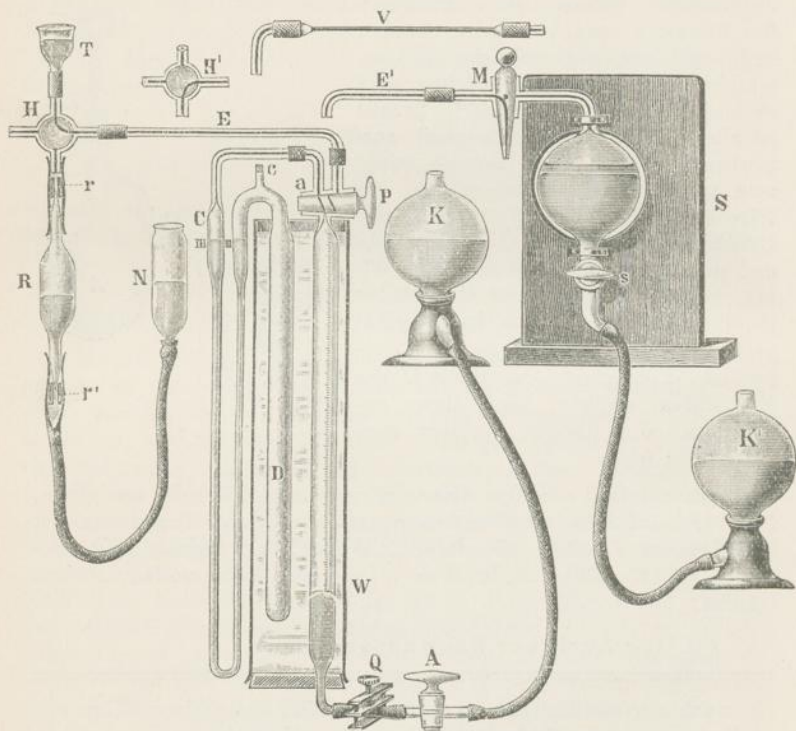


Fig. 94.

weit in den mit Quecksilber gefüllten Schlauch, daß die feine ausgezogene Spitze innerhalb des Glasrohres *r* zu liegen kommt, und versieht den Schlauch mit Drahtligaturen.<sup>1)</sup> In ganz ähnlicher Weise verbindet man das untere Ende des Rezipienten mit dem, mit

<sup>1)</sup> Man verwendet hierzu dünnen ausgeglühten Eisendraht, nicht aber Kupfer- oder Messingdraht, weil das Quecksilber sich damit amalgamiert und daher leicht verunreinigt wird.

Quecksilber gefüllten Schlauch des Niveaurohres  $N$  und hierauf Hahn  $H$  mittels der Kapillare  $E$  mit dem Meßgefäße  $W$ . Durch Heben der Niveaukugel  $K$  verdrängt man die Luft aus dem Meßgefäße  $W$  und der Kapillare  $E$  mittels Quecksilber, das man bis in den Trichter  $T$  steigen läßt. Jetzt stellt man durch passende Drehung des Hahnes  $H$  Kommunikation zwischen Meßgefäß und Rezipient her und bricht durch geschicktes Neigen des Rezipienten gegen die innere Wandung der Glasröhren  $r$  und  $r'$  die Spitzen desselben ab, worauf durch Heben von  $N$  und Senken von  $K$  das Gas mit Leichtigkeit in das Meßgefäß  $W$  hinüber getrieben werden kann.

### Einteilung der Gasanalyse.

Je nach der Art der Gasbestimmung unterscheidet man:

Absorptiometrische,  
Verbrennungs-, und  
Gasvolumetrische Methoden.

Bei den absorptiometrischen Methoden behandelt man das Gasgemisch der Reihe nach mit geeigneten Absorptionsmitteln. Die Differenz vor und nach der Behandlung gibt die Menge des absorbierten Gases an. Die Absorption eines Gases kann in dem Meßgefäße selbst oder, was weit vorzuziehen ist, außerhalb des Meßgefäßes in geeigneten Absorptionsgefäßen vorgenommen werden.

Auf diese Art lassen sich in Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas und Dowsongas Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Benzol, Azetylen etc.), Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmen.

Nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile bleibt ein Gasrest, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehen kann; die beiden ersten Bestandteile werden durch Verbrennungsanalyse bestimmt, während der Stickstoff sich stets aus der Differenz von 100 ergibt.

Zur Ausführung der Verbrennungsanalyse mischt man, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, den von absorbierbaren Bestandteilen befreiten Gasrest mit Luft oder Sauerstoff in mehr als genügender Menge, verbrennt in geeigneten Apparaten, mißt die dabei entstehende Volumänderung (Kontraktion), das sich bildende Kohlendioxyd und eventuell auch noch den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff. Aus diesen Daten können die brennbaren Bestandteile berechnet werden. (Vgl. Seite 582.)

Mißt man das bei einem chemischen Prozeß sich entwickelnde Gas und berechnet aus dem Volumen des letzteren das Gewicht des das Gas erzeugenden Körpers, so nennt man dies eine gasvolumetrische Bestimmung. (Vgl. Bestimmung der Kohlensäure und Salpetersäure Seite 289 und 344.)

Bestimmung der Gase.

1. Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$ ; Mol.-Gew. = 44.00.

Dichte = 1.52904<sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.97674 g.  
Molarvolum = 22.26 l.

Kritische Temperatur = + 31.5° C.

Durch Wasser wird Kohlendioxyd in erheblicher Menge absorbiert, und zwar löst 1 *ccm* Wasser

bei 0° C . . . .	1.7967 <i>ccm</i> $\text{CO}_2$
" 15° C . . . .	1.0003 "
" 25° C . . . .	0.8843 "

oder allgemein:

$$\alpha = 1.7967 - 0.07761.t + 0.0016424.t^2.$$

Absorptionsmittel: Kalilauge 1:2.

1 *ccm* dieser Lauge absorbiert sicher 40 *ccm*  $\text{CO}_2$ . Natronlauge wird nicht angewendet, wegen der Schwerlöslichkeit des sich bildenden Natriumkarbonats.

Bei geringen Mengen  $\text{CO}_2$  führt man die Absorption mittels titrierten Barytwassers aus und titriert den Überschuß des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl, unter Anwendung von Phenolphthalein. (Vgl. Seite 461.)

2. Die schweren Kohlenwasserstoffe.

Äthylen =  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Benzol =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Azetylen =  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

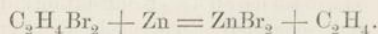
Äthylen =  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; Mol.-Gew. = 28.032.

Dichte = 0.9852 (Luft = 1). Litergewicht = 1.27372 g.  
Molarvolum = 22.008.

Kritische Temperatur = + 9° C.

Darstellung des Äthylens.

Man verfährt am besten nach der Methode von Gladstone und Tribe,<sup>2)</sup> indem man eine alkoholische Lösung von Äthylenbromid auf Zinkstaub einwirken läßt:



Hiezu verwendet man einen ca. 200 *ccm* fassenden Rundkolben mit kurzem weiten Halse und dreifach durchbohrten Gummistopfen,

<sup>1)</sup> Diese Zahl ist der Mittelwert aus den Bestimmungen von Lord Rayleigh (1897) = 1.52909, Leduc (1898) = 1.52874 und Christie (1905) Diss. Basel = 1.52930.

<sup>2)</sup> B. B. 7 (1874), S. 364.

Letzterer trägt eine mit Quecksilberschluß versehene Sicherheitsröhre, eine Gasentbindungsröhre und einen Tropftrichter.

Man beschickt den Kolben mit einer genügenden Menge Zinkstaub, den man mit absolutem Alkohol befeuchtet und durch Einstellen des Kolbens in Wasser von ca. 50° anfangs schwach anwärmt. Jetzt bringt man in den Tropftrichter ein Gemisch von 1 Teil Äthylenbromid und 20 Teilen absolutem Alkohol und läßt dieses Gemisch langsam zu dem Zinkstaub tropfen. Das entweichende Gas wäscht man zuerst mit Olivenöl,<sup>1)</sup> dann mit Kalilauge und schließlich mit Wasser und bewahrt es über Quecksilber auf z. B. in einer Drehschmidtschen Pipette, vergl. Fig. 94, Seite 556. Das so erhaltene Gas ist, namentlich wenn man das Gemisch von Äthylenbromid und Alkohol eine Zeitlang über wasserfreier Soda stehen läßt, wodurch etwa vorhandene Bromwasserstoffsäure neutralisiert wird, fast rein.

Gas nach dieser Methode dargestellt hatte nach einer Analyse von W. Misteli die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_4 = 98.84\% \\ \text{H}_2 = 1.00\% \\ \text{N}_2 = 0.16\% \\ \hline 100.00 \end{array}$$

Absorptionskoeffizient für Wasser:

1 Vol. Wasser absorbiert bei:

0° . . . . .	0.256 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
15° . . . . .	0.161 " "
20° . . . . .	0.149 " "

oder allgemein:

$$\alpha = 0.25629 - 0.00913631.t + 0.000188108.t^2.$$

Durch Alkohol wird das Äthylen noch stärker als durch Wasser absorbiert:

$$\alpha = 3.594984 - 0.077162.t + 0.0006812.t^2.$$

Absorptionsmittel: 1. Rauchende Schwefelsäure<sup>2)</sup> (mit 20—25% SO<sub>3</sub>), 1 ccm absorbiert 8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 2. Bromwasser.<sup>3)</sup>

Auch durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird das Äthylen absorbiert.

Durch Brom wird das Äthylen unter Bildung von Äthylenbromid, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, absorbiert. Geschieht die Absorption des Äthylens mit titriertem Bromwasser, so kann man durch Zurücktitrieren des überschüssigen Broms das Äthylen aus dem verbrauchten Brom sehr

<sup>1)</sup> Um etwa mitgerissenes Äthylenbromid zurückzuhalten.

<sup>2)</sup> Dabei bildet sich Äthionsäure, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<sup>3)</sup> Treadwell & Stokes, B. B. 21, S. 3131 (1888).

genau bestimmen. Diese elegante Methode von Haber<sup>1)</sup> ist bis jetzt die beste zur Bestimmung des Äthylens neben Benzol. Siehe Seite 610.

**Benzol =  $C_6H_6$ ; Mol.-Gew. = 78.048.**

Benzol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Kautschuk, Äthylenbromid, Brom und rauchender Schwefelsäure.

Absorptionsmittel: Rauchende Schwefelsäure<sup>2)</sup> und Bromwasser, das etwas überschüssiges Brom enthält.

Durch Bromwasser wird das Benzol vollständig absorbiert. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß das Benzol durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur weder bromiert noch oxydiert wird, und es war schwer verständlich, warum die Absorption des Benzols durch Schütteln mit Bromwasser wirklich quantitativ vor sich geht. Berthelot<sup>3)</sup> und Cl. Winkler<sup>4)</sup> bestritten dies zwar, Haber hat jedoch neuerdings die Versuche von Treadwell<sup>5)</sup> und Stokes bestätigt. Der Vorgang der Absorption des Benzols durch Bromwasser ist, wie Haber vermutete, ein rein physikalischer, wie dies M. Korbuly<sup>6)</sup> nunmehr bewiesen hat. Wie man Brom aus einer wässerigen Lösung, durch Ausschütteln mit Benzol entfernen kann, so kann man umgekehrt das Benzol durch Ausschütteln mit Brom entfernen, und zwar nicht nur durch Brom, sondern auch durch Äthylenbromid u. a. m.

Durch höchst konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52) wird Benzol absorbiert; es ist aber unstatthaft, in kohlenoxydhaltigen Gasgemischen Salpetersäure als Absorbens für Benzol anzuwenden, da das Kohlenoxyd dabei quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert und bei der Entfernung der Säuredämpfe durch Kalilauge mit dem Benzol entfernt wird.<sup>7)</sup>

#### Verhalten des Benzols zu Wasser.

Benzoldampf wird ganz erheblich von Wasser und allen wässerigen Salzlösungen absorbiert, ein Umstand, der bei genauen Gasanalysen wohl beachtet werden muß.

<sup>1)</sup> Haber und Oechelhäuser, Schill. Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1896, S. 804, und B. B. 29, S. 2700, ferner Schill. Journ. 1900, S. 1.

<sup>2)</sup> Dabei bildet sich Benzolsulfonsäure,  $C_6H_5SO_3$ .

<sup>3)</sup> Compt. rend. 83, S. 1255.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1889, S. 281.

<sup>5)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.

<sup>6)</sup> M. Korbuly, Inaug. Dissertation, Zürich 1902.

<sup>7)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.



Um die Absorptionsfähigkeit des Wassers gegenüber Benzol kennen zu lernen, führte M. Korbuly folgende Versuchsreihe aus.

Er schüttelte Benzolluft mit 3·16<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoldampf in einer Drehschmidtschen Pipette mit demselben Wasserquantum (5 ccm) drei Minuten lang, bis kein Benzol mehr aufgenommen wurde, und erhielt folgendes Resultat:

Versuch	Angewendetes Gas ccm	Benzolgehalt des Gases, Vol.-Proz.	Es wurde Benzoldampf nach 3 Minuten absorbiert <sup>1)</sup>
1	58·92	3·16	1·28 ccm = 2·17 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
2	61·14	3·16	0·80 ccm = 1·31 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
3	58·32	3·16	0·52 ccm = 0·89 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
4	59·86	3·16	0·44 ccm = 0·73 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
5	60·78	3·16	0·28 ccm = 0·46 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
6	59·88	3·16	0·08 ccm = 0·01 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
7	60·20	3·16	0·02 ccm = 0·00 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Ganz ähnlich verhält sich Kalilauge.

Bei der Analyse eines Kohlendioxyd und Benzol enthaltenden Gases absorbiert man immer zuerst das Kohlendioxyd mit Kalilauge und hierauf den Benzoldampf mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser. Aus obigen Belegzahlen ist es klar, daß sowohl die Kohlendioxyd- als auch die Benzolbestimmung falsch ausfallen muß, wenn eine frische Kalilauge zur Absorption des Kohlendioxyds verwendet wird, denn durch diese wird nicht nur die ganze Menge des vorhandenen Kohlendioxyds, sondern auch fast die Gesamtmenge des Benzols absorbiert. Die Resultate fallen erst dann richtig aus, wenn die Kalilauge mit Benzol gesättigt ist, also nach häufigem Gebrauche.

Azetylen = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; Mol.-Gew. = 26·016.

Dichte = 0·92<sup>2)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1·1894 g.

Molarvolum = 21·873 l.

Kritische Temperatur = + 37° C.

Azetylen ist beträchtlich in Wasser löslich: 1 Volum Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ein gleiches Volum Azetylen. In Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Azeton ist es bedeutend löslicher: 1 Vol. Azeton löst 31 Vol. Azetylen auf.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte im Jahre 1900 E. Sainte-Claire Deville (Compagnie Parisienne d'Eclairage et de Chauffage par le gaz.)

<sup>2)</sup> Die Dichte 0·92 wurde 1860 von Berthelot ermittelt.

<sup>3)</sup> Hempel: Gasanalytische Methoden (1900), S. 206.

Absorptionsmittel: Rauchende Schwefelsäure<sup>1)</sup> und Bromwasser.

Durch ammoniakalisches Kupferchlorür wird das Azetylen unter Bildung von rotem Azetylenkupfer  $[(\text{Cu}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{O}]$  absorbiert. Diese Reaktion ist so charakteristisch, daß man sie zum

qualitativen Nachweise des Azetylens in Gasgemischen verwendet.

Am besten verfährt man nach der Methode von L. Illosva<sup>2)</sup> von Nagy Illosva.<sup>2)</sup>

Bereitung des Reagenz.

Man bringt 1 g Kupfernitrat in einen 50 ccm-Kolben, löst in wenig Wasser, fügt 4 ccm konzentriertes Ammoniak (20—21%  $\text{NH}_3$ ) und dann 3 g salzsaures Hydroxylamin hinzu, schüttelt bis zur Entfärbung der Lösung und verdünnt sofort mit Wasser bis zur Marke. Statt Kupfernitrat kann man auch Kupferchlorid oder Kupfersulfat anwenden.

Ausführung der Probe: In einen 500 ccm-Stöpselzylinder bringt man einige Kubikzentimeter des Reagenz, leitet das auf Azetylen zu prüfende Gas (Leuchtgas) so lange darüber, bis die Farbe des Reagenz in Rosa umschlägt, verschließt dann den Zylinder und schüttelt. Es entsteht sofort ein schön roter Niederschlag. Man kann aber auch das Leuchtgas durch eine kleine Kugelhöhre über Glaswolle, welche mit dem Reagenz getränkt ist, leiten.

Bemerkung: Unter Petroleum aufbewahrt, hält sich das Reagenz ungefähr eine Woche lang. Versetzt man aber die Lösung nach L. Pollak mit Kupferdraht, so hält sie sich unvergleichlich länger. Eine solche Lösung gab nach einem Jahre noch eine deutliche Reaktion; der entstehende Niederschlag war nicht mehr hellrot, wie bei Anwendung von frischer Lösung, sondern mehr ziegelrot. Weit weniger haltbar ist das aus dem Chlorid oder Sulfat hergestellte Reagenz, selbst wenn Kupfer zugesetzt wird. Das Chlorid gab ohne Zusatz von Kupfer nach einer Woche keine Reaktion mehr; nach Zusatz von Kupfer eine hellrote Fällung, nach zwei Wochen aber keine Reaktion mehr. Das Sulfat reagierte ohne Kupferzusatz nach einer Woche noch deutlich, nach zwei Wochen auch auf Zusatz von Kupfer nicht mehr.

#### Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe voneinander.

Zu wiederholten Malen ist die Trennung der schwere<sup>n</sup> Kohlenwasserstoffe, nämlich des Äthylens von Benzol, ohne Erfolg versucht worden. Die Trennung, wie sie Berthelot vorschlug, Ab-

<sup>1)</sup> Dabei bildet sich Azetylschwefelsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ .

<sup>2)</sup> B. B. 32, S. 2698 (1899).

sorption des Äthylens mit Bromwasser und nachherige Entfernung des Benzols mit Salpetersäure ist in jeder Beziehung falsch; <sup>1)</sup> die von Harbeck und Lunge <sup>2)</sup> ist richtig, aber äußerst umständlich. Durchaus genau und in jeder Beziehung empfehlenswert ist die Methode von Haber und Oechelhäuser. <sup>3)</sup> Dagegen liefert die von Pfeiffer <sup>4)</sup> modifizierte Lungesche Methode bei Leuchtgasanalysen stets viel zu hohe Resultate. <sup>5)</sup> Neuerdings hat Pfeiffer seine Methode so verbessert, daß sie nun dieselben Resultate wie die von Harbeck und Lunge liefert. (Vgl. Chem. Ztg. 1904, S. 884.)

Prinzip: In einer Probe des Gases ermittelt man die Summe des Äthylens und Benzols durch Absorption mit Bromwasser oder rauchender Schwefelsäure, absorbiert in einer zweiten Probe das Äthylen und Benzol mit titriertem Bromwasser und bestimmt den Überschuß des Broms auf jodometrischem Wege. Aus dem Verbräuche an Brom berechnet sich das Äthylen, indem

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. J} = 1.11955 \text{ ccm } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

Da die Ausführung dieser Methode in der Buntaschen Bürette geschieht, so wollen wir die genauere Schilderung derselben verschieben, bis wir diesen wichtigen Apparat kennen gelernt haben (vgl. S. 594).

### 3. Sauerstoff = 0 = 16; Mol.-Gew. = 32.

Dichte = 1.10529<sup>6)</sup> (Luft = 1) . Litergewicht = 1.4289 g.

Molarvolum = 22.39 l

Kritische Temperatur = - 119° C.

Sauerstoff ist nur wenig in Wasser absorbierbar; nach den Versuchen von L. W. Winkler, <sup>7)</sup> Otto Pettersson und K. Sonden <sup>8)</sup> absorbiert 1 l Wasser bei 760 mm Druck aus atmosphärischer Luft:

	Luft	O	N	ON 100
bei 0° . . .	29.54	10.01	19.53	33.89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
" 6° . . .	24.62	8.28	16.34	33.63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
" 9.18° . . .	23.49	7.90	15.58	33.63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
" 13.70° . . .	21.30	7.14	14.16	33.52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
" 16.83° . . .	—	6.84	—	—
" 23.64° . . .	—	5.99	—	—
" 24.24° . . .	—	5.92	—	—

<sup>1)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Ch., XVI, S. 26 (1898).

<sup>3)</sup> Schillings Journ. 1899, S. 697.

<sup>4)</sup> Schillings Journ. 1896, S. 804 B. B. 29, S. 2700.

<sup>5)</sup> M. Korbuly, Inaug. Dissert. Zürich 1902.

<sup>6)</sup> Das Mittel aus der Bestimmung von Lord Rayleigh (1897) = 1.10535 und der von Leduc (1898) = 1.10523.

<sup>7)</sup> B. B. 1888, S. 2843.

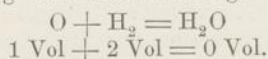
<sup>8)</sup> B. B. 1889, S. 1443.

Hieraus berechnet sich der Absorptionskoeffizient des reinen Sauerstoffes für Wasser von 13·7° C und 760 mm Druck zu

$$0\cdot034162.$$

Sauerstoff kann durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff, als auch durch Absorption bestimmt werden.

Die Bestimmung des Sauerstoffes durch Verbrennung wird entweder nach Bunsen durch Explosion mit Wasserstoff oder durch Leiten des Gemisches beider Gase nach Drehschmidt durch eine glühende Platinkapillare, genau wie bei der Verbrennung des Kohlenoxyds, vgl S. 569. In beiden Fällen verläuft die Verbrennung nach der Gleichung:



Es verschwinden daher bei der Verbrennung von 1 Volum Sauerstoff 3 Volum Gas. Bezeichnet man die bei der Verbrennung eines Sauerstoff-Wasserstoff-Gasgemisches entstehende Kontraktion mit  $V_c$ , so ist der in dem untersuchten Gemische enthaltene Sauerstoff =  $\frac{1}{3} V_c$ .

#### Die Bestimmung des Sauerstoffes durch Absorption.

Die Absorptionsmittel für Sauerstoff sind:

##### 1. Alkalische Pyrogallollösung (Liebig).

Man mischt 1 Volum einer 22%igen Pyrogallollösung mit dem 5—6-fachem Volum konzentrierter Kalilauge (3 : 2).

1 *ccm* dieser Lösung absorbiert 12 *ccm* Sauerstoff.

Die Absorption geht bei Temperaturen von 15° und höher rasch von statten; der in 100 *ccm* Luft enthaltene Sauerstoff wird in drei Minuten sicher absorbiert. Bei abnehmender Temperatur erfolgt die Absorption viel langsamer und bei 0° ist die Absorption oft nach  $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung des Absorbens nicht beendet.

Eine Pyrogallollösung von obiger Konzentration entwickelt kein Kohlenmonoxyd.

##### 2. Phosphor (Lindemann).

Die Absorption des Sauerstoffes durch Phosphor geschieht einfach durch Stehenlassen des sauerstoffhaltigen Gases über feuchtem Phosphor. Die Anwesenheit des Sauerstoffes gibt sich durch Bildung weißer Nebel zu erkennen und das Verschwinden derselben zeigt die vollendete Absorption an, die am besten bei 15°—20° vor sich geht. Bei niedrigen Temperaturen dauert die Absorption unvergleichlich viel länger und kann bei 0° über eine Stunde in Anspruch nehmen. Enthält das Gas mehr als 60% Sauerstoff, so findet bei gewöhnlichem Atmosphärendruck durch feuchten Phosphor keine Absorption statt.

In diesem Falle muß das Gas durch Stickstoff oder Wasserstoff verdünnt werden, bis der Sauerstoffgehalt weniger als 60% beträgt, oder man muß das Gas unter starkem Minderdruck auf den feuchten Phosphor einwirken lassen. Hierbei erhitzt sich aber der Phosphor leicht bis zum Schmelzen. Die Verbrennung erfolgt dann explosionsartig.

Ferner tritt die Absorption des Sauerstoffes durch feuchten Phosphor nicht ein, wenn das Gas Spuren von schweren Kohlenwasserstoffen, ätherischen Ölen, Alkohol und Ammoniak enthält. Nach Hempel<sup>1)</sup> genügt 0.04% Äthylen, nach Haber<sup>2)</sup> 0.17%, um die Absorption des Sauerstoffes vollständig zu verhüten.

3. Chromchlorür.

Vgl. Otto von der Phordten, Ann. d. Ch. u. Ph. 228, S. 112.

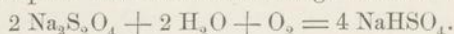
4. Kupfer.

Man leitet das Gas entweder über glühendes Kupfer oder man bringt es nach Hempel in eine Pipette, die Rollen von Kupferdrahtnetz und eine Lösung von Ammonkarbonat und Ammoniak enthält.

5. Natriumhydrosulfit (Franzen).<sup>3)</sup>

Ganz vorzüglich eignet sich eine schwach alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit, das jetzt billig im Handel vorkommt.<sup>4)</sup> Das Reagenz für die Hempelsche Pipette bereitet man nach Franzen durch Lösen von 50 g des Salzes in 250 ccm Wasser und 40 ccm Kalilauge (500 KOH : 700 H<sub>2</sub>O). Für Absorptionen in der Bunte-Bürette ist obige Lösung zu konzentriert; in diesem Falle empfiehlt Franzen eine Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser plus 50 ccm 10%ige Natronlauge zu verwenden.

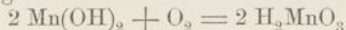
Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt nach der Gleichung:



Vor den anderen Absorptionsmitteln hat das Natriumhydrosulfit den großen Vorteil, daß die Absorption unter allen Umständen in fünf Minuten glatt verläuft.

Bestimmung von in Wasser absorbiertem Sauerstoff nach  
L. W. Winkler.<sup>5)</sup>

Prinzip: Versetzt man Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, in einem geschlossenen Gefäß mit Manganhydroxyd, so wird letzteres nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden, S. 141.

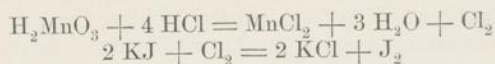
<sup>2)</sup> Experimentaluntersuchung über Zersetzungen und Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift. München (1896), S. 97.

<sup>3)</sup> Hartwig-Franzen, B. B. 39 (1906), S. 2069.

<sup>4)</sup> 2.50 Mark pro 1 kg.

<sup>5)</sup> B. B. 21, (1888) S. 2843.

zu manganiger Säure oxydiert. Den aufgenommenen Sauerstoff bestimmt man auf jodometrischem Wege, indem man die manganige Säure mit Salzsäure und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.



1 Jod zeigt demnach  $8 \text{ g} = 11195.5 \text{ ccm}$  Sauerstoff bei  $0^0$  und  $760 \text{ mm}$  an.

Erfordernisse:

1. Eine ungefähr  $\frac{4}{1}$  n.  $\text{MnCl}_2$ -Lösung, erhalten durch Lösen von  $400 \text{ g MnCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$  in Wasser zu  $1000 \text{ ccm}$ .

Das Manganchlorür muß eisenfrei sein.

2. Natronlauge. Das käufliche  $\text{NaOH}$  ist wegen seines Gehaltes an Nitrit nicht geeignet; man stellt daher die Lauge aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  dar. Nach dem Abhebern der klaren Flüssigkeit konzentriert man diese in einer Silberschale, bis sie ein spezifisches Gewicht von  $1.35$  erlangt hat.

In  $100 \text{ ccm}$  der so gewonnenen Natronlauge löst man  $10 \text{ g}$  Jodkalium auf. Die so erhaltene jodkaliumhaltige Natronlauge darf beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure Stärkelösung nicht sofort bläuen; ebenso dürfen nicht größere Mengen von Karbonat zugegen sein.

3. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Ausführung: Eine ca.  $250 \text{ ccm}$  fassende, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche, deren Inhalt durch Auswägen bestimmt worden ist, füllt man durch bloßes Eingießen des Wassers, im Falle dieses mit Luft gesättigt ist; andernfalls leitet man das Wasser zehn Minuten durch die Flasche hindurch. Nun bringt man mittels einer bis auf den Boden der Flasche reichenden Pipette  $1 \text{ ccm}$  der jodkaliumhaltigen Natronlauge und dann sofort  $1 \text{ ccm}$  der Manganchlorürlösung hinein, verschließt, schüttelt und läßt stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Hierauf trägt man mittels einer langstieligen Pipette ca.  $3 \text{ ccm}$  reine rauchende Salzsäure ein, verschließt und schüttelt von neuem. Der Niederschlag löst sich leicht unter Ausscheidung von Jod, welches in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Bemerkung. Die nach Winklers Methode erhaltenen Resultate stimmen mit denen der Auskochmethode (S. 555) ganz genau überein.

4. Kohlenoxyd = CO; Mol.-Gew. = 28·00.

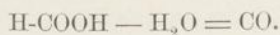
Dichte = 0·96702 (Luft = 1). Litergewicht = 1·25016 g.

Molarvolum = 22·397 l.

Kritische Temperatur = — 136° C.

Darstellung:

Nach W. Allner<sup>1)</sup> läßt man Ameisensäure (spezifisches Gewicht 1·2) tropfenweise in auf 140—160° erhitzte Schwefelsäure<sup>2)</sup> fließen:



Um das entwickelte Gas von Wasserdampf und sauren Dämpfen zu befreien, leitet man zuerst durch eine Liebig'sche Kühlröhre, die in eine leere, zur Aufnahme des kondensierten Wasserdampfes dienende kleine Flasche mündet und von dort durch Kalilauge.

Diese Methode gestattet bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  l konzentrierter Schwefelsäure die Entwicklung von ca. 60 l Kohlenoxyd in  $\frac{1}{2}$  Stunde. Die Methode von Wade und Panting,<sup>3)</sup> nach welcher sehr reines Kohlenoxyd durch Auftropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure auf Cyankalium erhalten wird, eignet sich nach Allner nicht um größere Mengen Kohlenoxyd für gasanalytische Zwecke darzustellen, weil große Mengen Cyankalium unzersetzt bleiben, indem sie von den sich bildenden pyroschwefelsauren Salzen eingehüllt werden, so daß das Entfernen und Unschädlichmachen derselben recht umständlich und gefährlich ist.

Durch Zersetzen von Oxalsäure mittels heißer konzentrierter Schwefelsäure kann man leicht ein Gemenge von gleichen Volum Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd erhalten; die Methode ist aber wegen der Bildung des vielen Kohlendioxyds der Ameisensäure-Methode weit unterlegen.

In Wasser ist das Kohlenoxyd fast unlöslich:

1 Vol. Wasser löst nach Bunsen bei:

5·8° C . . . . .	0·028636 Vol. CO
22·0° „ . . . . .	0·022007 „ „

oder allgemein:

$$\alpha = 0·032874 - 0·00081632 \cdot t + 0·000016421 \cdot t^2.$$

In Alkohol ist das Kohlenoxyd etwa zehnmal leichter löslich als in Wasser.

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Karlsruhe 1905.

<sup>2)</sup> Der Fraktionierkolben, der die Schwefelsäure enthält, stellt man in ein auf 140—160° erhitztes Ölbad.

<sup>3)</sup> Journ. Ch. Soc. Bd. 73, S. 255.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds geschieht durch Absorption und durch Verbrennung.

Absorptionsmittel: Ammoniakalisches Kupferchlorür. 200 g käufliches Kupferchlorür schüttelt man in einer verschlossenen Flasche mit einer Lösung von Chlorammonium (250 g gelöst in 750 ccm Wasser) und fügt hierauf für je 3 Volumen dieser Lösung 1 Volumen Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0.910 hinzu und, um die Lösung wirksam zu erhalten, eine bis an den Stöpsel der Flasche reichende Kupferspirale.

1 ccm dieser Lösung absorbiert 16 ccm Kohlenoxyd.

Früher wandte man zur Absorption des Kohlenoxyds fast ausschließlich eine salzsaure Kupferchlorürlösung an, ist aber jetzt aus folgenden Gründen ganz davon abgekommen. Die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür erfolgt nach der Gleichung:



Nun ist aber die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO}$  äußerst labil und kann nur bestehen, wenn ein gewisser Gegendruck von Kohlenoxyd ausgeübt wird, woraus folgt, daß die Absorption des Kohlenoxyds durch salzsaures Kupferchlorür niemals quantitativ sein kann. Schüttelt man ein kohlenoxydfreies Gas, z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, mit einer häufig benützten salzsauren Kupferchlorürlösung, so wird ein Teil der in der Lösung vorhandenen Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO}$  im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links gespalten, bis der Partialdruck des Kohlendioxyds genügt, um Gleichgewicht herzustellen. Es ist also das Volumen des Gases nach der Behandlung mit Kupferchlorür größer als vor der Behandlung.

Bei Anwendung von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung findet eine fast quantitative Absorption des Kohlenoxyds statt, aber eine häufig gebrauchte ammoniakalische Kupferchlorürlösung gibt auch leicht Kohlenoxyd wieder ab, wenn auch nicht so leicht, als die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure oder in Chlorkalzium;<sup>2)</sup> man führt daher die Bestimmung des Kohlenoxyds am besten nach dem Vorschlag von Drehschmidt aus, indem man zuerst das Gros des Kohlenoxyds mit einer öfters benützten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung und den geringen Rest des Kohlenoxyds mit einer frischen oder wenig gebrauchten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert.

Außer Kohlenoxyd werden durch die ammoniakalische Kupferchlorürlösung noch Azetylen, Äthylen etc. absorbiert, weshalb

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde in fester Form dargestellt. Sie hat nach W. A. Jones (Amer. Ch. J. 22, S. 287) die Formel  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O})$ . Nach C. v. Girsewalds, in diesem Laboratorium ausgeführten Versuchen, hat die Verbindung die Formel  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O})$ .

<sup>2)</sup> Kupferchlorür ist sehr erheblich in einer konzentrierten Kalziumchloridlösung löslich. 1 ccm dieser Lösung absorbiert 12–15 ccm CO.

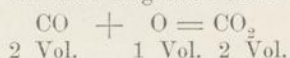


diese Gase stets vor der Bestimmung des Kohlenoxyds durch rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser entfernt werden müssen.

Durch konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.5) wird das Kohlenoxyd nach längerem Schütteln glatt zu  $\text{CO}_2$  oxydiert und durch nachherige Behandlung mit Kalilauge vollständig entfernt.<sup>1)</sup>

#### Bestimmung des Kohlenoxyds durch Verbrennung mit Luft oder Sauerstoff.

Außer durch Absorption läßt sich das Kohlenoxyd durch Verbrennung bestimmen, die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Wir entnehmen daraus folgendes:

1. Die Differenz des Volumens vor und nach der Verbrennung ist für 2 Vol.  $\text{CO} = 3 - 2 = 1$  und für 1 Vol.  $\text{CO} = \frac{1}{2}$ . Diese Differenz pflegt man die Kontraktion zu nennen. Die bei der Verbrennung von Kohlenoxyd entstehende Kontraktion ist also gleich dem halben Volumen des vorhandenen  $\text{CO}$ .

2. Das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds ist gleich dem Volumen des ursprünglich vorhandenen Kohlenoxyds. Bestimmt man also das entstandene  $\text{CO}_2$  durch Absorption mit Kalilauge, so erhält man sofort das Volumen des  $\text{CO}$ , vorausgesetzt, daß kein anderer kohlenstoffhaltiger, brennbarer Bestandteil in dem Gasgemische vorhanden war.

3. Zur Verbrennung von 2 Vol.  $\text{CO}$  ist 1 Vol. Sauerstoff und zur Verbrennung von 1 Vol.  $\text{CO}$   $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff erforderlich. Der verbrauchte Sauerstoff ist gleich dem halben Volumen des Kohlenoxyds.

#### Ausführung der Verbrennung.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds kann in verschiedener Weise ausgeführt werden:

1. Durch Explosion.
2. Durch Leiten über glühendes Palladium, Platin oder Kupferoxyd.

##### 1. Verbrennung durch Explosion.

Man mischt das Gas mit einer genügenden Menge Luft in einem Meßgefäße, wie in Fig. 94, S. 556 abgebildet, verbindet dieses mittels

<sup>1)</sup> Treadwell und Stokes, B. B. 21, S. 3131.

der Kapillare *E* mit der mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Explosionspipette (Fig. 95), treibt das Gas vollständig in die Pipette

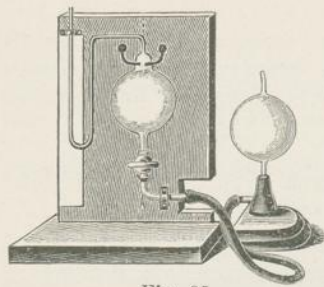


Fig. 95.

hinüber, so daß die Kapillare sich ganz mit Quecksilber anfüllt, schließt den Quetschhahn an der Kapillare und ebenso den Glashahn der Pipette und läßt zwischen den eingeschmolzenen Platinspitzen einen elektrischen Funken überspringen, worauf die Explosion sofort eintritt. Hierauf wird das Gas in das Meßgefäß zurückgetrieben und gemessen. Die Volumendifferenz vor und nach der Explosion gibt die Kontraktion an.

Diese sehr elegante Methode kann unter Umständen zu Fehlern führen. In der Praxis handelt es sich fast immer um die Verbrennung des von absorbierbaren Gasen befreiten stickstoffhaltigen Gasrestes. Ist die Menge des brennbaren gegenüber dem nicht brennbaren Gase zu gering, so tritt überhaupt keine Verbrennung ein; ist aber dieses Verhältnis zu groß, so verbrennt ein Teil des Stickstoffes zu Salpetersäure (Wasserstoff ist meistens in dem Gasreste vorhanden), was eine zu große Kontraktion bedingt. Nach *Bun sen* ist die Verbrennung vollständig, wenn auf 30 Teile brennbares 100 Teile nicht brennbares Gas kommen. Man muß daher, wenn die Explosionsanalyse angewendet werden soll, immer ungefähr die Zusammensetzung des Gases kennen.

## 2. Verbrennung durch Leiten des Gases über glühendes Palladium oder Platin.

Es ist dies die sicherste aller Verbrennungsmethoden, weil sie ganz und gar unabhängig ist von dem Verhältnis des brennbaren zu dem nicht brennbaren Gase;<sup>1)</sup> auch hat man nicht zu befürchten, daß Stickstoff verbrennt. Am besten wird die Verbrennung nach *Drehschmidt* ausgeführt, indem man das Gas durch eine dickwandige Platinkapillare, welche drei Platindrähte enthält, leitet. Man schaltet die Platinkapillare (Fig. 94, *V*, S. 556), zwischen Meßgefäß und die mit Quecksilber gefüllte *Drehschmidtsche* Pipette *S* (Fig. 94) ein und erhitzt mit dem nichtleuchtenden Teile eines Teclubrenners. Leitet man das Gas so oft hin und her durch die glühende Platinkapillare, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet, so ist die Verbrennung vollendet. Explosionen sind nicht zu befürchten, auch dann nicht, wenn reines Knallgas durch die Röhre geleitet wird. Nach dieser Methode verbrennen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{CH}_4$  vollständig.

<sup>1)</sup> Man hat nur für einen großen Überschuß an Sauerstoff zu sorgen (vgl. *W. Hempel*, Zeitschr. f. anorg. Ch., XXXI (1902), S. 447).

Bei der Bestimmung von Gasen, welche nur sehr geringe Mengen CO, H und CH<sub>4</sub> enthalten (Auspuffgase von Gasmotoren), wendet man die sogenannte fraktionierte Verbrennung an, die entweder so geleitet werden kann, daß Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen, Methan aber nicht, oder in der Weise, daß CO allein verbrennt.

#### Fraktionierte Verbrennung.

Leitet man nach Haber<sup>1)</sup> ein völlig trockenes Gasgemenge, bestehend aus viel Stickstoff, Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, bei der Temperatur des siedenden Schwefels in langsamem Tempo (ca. 700—800 ccm pro Stunde) durch eine 3 mm weite Glasröhre (U-Röhre), in welcher sich ein 55 cm langer, dreifach auf 18 cm zusammgelegter Palladiumdraht befindet, so verbrennen Wasserstoff und Kohlenoxyd vollständig, während Methan unverändert aus der Röhre entweicht. Schaltet man hinter der Röhre mit dem Palladiumdrahte eine gewogene Chlorkalziumröhre und hierauf zwei gewogene Natronkalkröhren ein, vgl. S. 286, so ergibt die Zunahme des ersteren die Menge des gebildeten Wassers, woraus sich der Wasserstoff berechnet; die Zunahme des Natronkalkrohres zeigt die Menge des aus dem CO entstandenen CO<sub>2</sub> an. Leitet man das Gas nun nach dem Verlassen der Natronkalkröhren durch eine mit Platinasbest oder Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, die auf dunkle Rotglut erhitzt ist, so verbrennt das Methan quantitativ zu Wasser und Kohlendioxyd, welche beide aufgefangen (ersteres in einem Chlorkalzium, letzteres in zwei Natronkalkröhren) und gewogen werden; man hat so eine doppelte Kontrolle für die Richtigkeit der Methanbestimmung; es muß sich nämlich der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhalten wie 1 : 4.

Die alleinige Verbrennung des Kohlenoxyds aus einem Gemenge, das Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Luft enthält, läßt sich in sehr eleganter Weise wie folgt ausführen:

Man leitet das von Kohlensäure, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf befreite Gas durch eine auf 160° C erhitzte und mit 60—70 g reinem Jodpentoxyd<sup>2)</sup> gefüllte U-Röhre;<sup>3)</sup> dabei wird das Kohlenoxyd allein, unter Abscheidung von Jod, nach der Gleichung:



zu CO<sub>2</sub> oxydiert. Leitet man das Gas nun weiter durch zwei mit Jodkaliumlösung beschickte Péligrötöhren, so wird das Jod absorbiert

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Jodpentoxyd wird dargestellt, indem man Jodsäure im trockenen Luftstrom auf 180° erhitzt, bis zur völligen Vertreibung des Wassers.

<sup>3)</sup> Die U-Röhre erhitzt man in einem kleinen Paraffinbade.

<sup>4)</sup> Niçloux, Compt. rend. 126, S. 746, und Kinnicutt, Journ. of the Am. Ch. Soc., vol. XXII, S. 14.

und man titriert es nach Beendigung des Versuches mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 5·6 *ccm* CO von 0° und 760 *mm* Druck, trocken gemessen.

Leitet man nun das von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreite Gas nach dem Passieren der Péligotröhren durch eine zur Hälfte mit Kupferoxyd und zur Hälfte mit Platinasbest gefüllte und auf dunkle Rotglut erhitzte 60 *cm* lange Verbrennungsröhre, so verbrennen Wasserstoff und Methan vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd, die man wie oben auffängt und wägt und daraus Wasserstoff und Methan berechnet.

#### Qualitativer Nachweis von Spuren von Kohlenmonoxyd in der Luft.

Verdünt man Blut soweit mit Wasser, daß die Lösung nur noch einen Stich ins Rote zeigt, so gibt sie ein charakteristisches Absorptionsspektrum; es treten zwischen der D- und E-Linie zwei dunkle Absorptionsbänder auf. Fügt man zu dieser verdünnten Blutlösung einige Tropfen starken frisch bereiteten Schwefelammoniums, so verschwinden die schwarzen Bänder und es tritt dafür ein einziges breites Band auf, das zwischen den vorigen Bändern liegt. Ganz anders verhält sich kohlenoxydhaltiges Blut. Zunächst schlägt, bei Anwesenheit von Kohlenoxyd, die scharlachrote Farbe des Blutes in Rosa um und diese Lösung gibt fast dasselbe Absorptionsspektrum wie das reine Blut; die beiden Streifen verschwinden aber auf Zusatz von Schwefelammonium nicht.

Zur Nachweisung von Spuren von Kohlenoxyd in der Luft entleert man nach H. W. Vogel eine mit Wasser gefüllte 100 *ccm*-Flasche in den Raum, in dem die Luft auf CO geprüft werden soll, bringt 2—3 *ccm* sehr verdünnte Blutlösung, die bei Reagenzglasdicke das Blutspektrum zeigt, in die Flasche, verschließt und schüttelt, setzt einige Tropfen Schwefelammonium zu und beobachtet im Spektroskop. Verschwinden die beiden Bänder nicht, so ist Kohlenoxyd nachgewiesen. Nach Vogel kann man so bis zu 0·25% CO nachweisen.

Hempel hat diese Methode außerordentlich verfeinert, indem er das zu untersuchende Gas durch zwei mittels eines Gummiringes miteinander verbundene Trichter, in deren Zwischenraum sich eine Maus befindet, leitet. Nach 3—4stündigem Durchleiten<sup>1)</sup> des zu untersuchenden Gases, im Tempo von 10 *l* pro Stunde, tötet man die Maus, indem man die Trichter unter Wasser taucht, und ent-

<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von sauren Dämpfen, ja sogar von Kohlensäure in größerer Menge, versagt die Kohlenoxydprobe ganz. Es ist daher zu empfehlen, das zu untersuchende Gas, vor dem Eintreten in den Trichter, durch zwei oder drei mit Kalilauge beschickte Waschflaschen streichen zu lassen.

nimmt ihr aus der Herzgegend einige Tropfen Blut, die nach dem Verdünnen mit Wasser, wie oben angegeben, spektroskopisch geprüft werden. Auf diese Weise konnte Hempel bis zu 0.032% CO mit Sicherheit nachweisen. Bei so kleinen Mengen CO treten keine sichtbaren Vergiftungssymptome ein; dieselben zeigten sich erst bei einem Kohlenoxydgehalt von 0.06%, und zwar nach einer halben Stunde. Die Maus hatte Atemnot und lag matt auf der Seite.

Potain und Drouin weisen kleine Mengen von Kohlenoxyd nach, indem sie das Gas durch eine sehr verdünnte Lösung von Palladiumchlorür leiten, wobei metallisches Palladium gefällt wird:

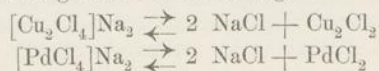


Die Lösung wird durch größere Mengen CO entfärbt oder schwachgrau gefärbt, erscheint dagegen hellgelb, wenn nur Spuren vorhanden sind.

Um die Abnahme der Färbung besser zu konstatieren, filtrieren Potain und Drouin das Palladium ab und vergleichen die Färbung mit der ursprünglichen Palladiumlösung.

Cl. Winkler<sup>1)</sup> empfiehlt zur Nachweisung von geringen Mengen Kohlenoxyd eine Methode, die, wie ich mich überzeugt habe, mit einem prinzipiellen Fehler behaftet ist. Man leitet nach Winkler das auf Kohlenoxyd zu untersuchende Gas durch eine Lösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung und verdünnt hierauf mit der 4—5fachen Menge Wasser, wobei schneeweißes Kupferchlorür ausfällt. Versetzt man diese trübe Lösung mit einem Tropfen Natriumpalladiumchlorür, so soll nur bei Anwesenheit von Kohlenoxyd eine schwarze Fällung von Palladium entstehen. Man bekommt aber, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, auch ohne Anwesenheit von Kohlenoxyd eine schwarze Fällung von Palladium, denn das Kupferchlorür reduziert Palladiumsalze mit Leichtigkeit zu Metall.

Es ist zwar richtig, daß bei einer bestimmten Konzentration der Lösung, die Reduktion des Palladiumchlorürs nur durch Kohlenoxyd stattfindet, aber es ist sehr schwer, diese Grenze genau zu treffen, daher die Unsicherheit der Methode. Bei zu großer Konzentration der Lösung an Chlornatrium wird, selbst durch große Mengen CO, keine Spur von Palladium abgeschieden, weil die Lösung dann sowohl Kupfer als auch das Palladium in Form von komplexen Natriumsalzen enthält:  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]\text{Na}_2$  und  $[\text{PdCl}_4]\text{Na}_2$ . Das Natriumpalladiumchlorür wird aber nicht durch Kohlenoxyd reduziert und noch viel weniger können die beiden Natriumsalze aufeinander wirken. Verdünnt man aber die Lösung mit Wasser, so zerfallen beide Salze gemäß den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Ch. 1889, S. 267.

und erst jetzt kann das Palladium, weil in Ionform vorhanden, in Reaktion treten. Daß die Reduktion des Palladiumchlorürs durch CO bei einer Konzentration stattfindet, bei welcher  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  nicht zu reduzieren vermag, ist leicht verständlich, weil das CO als Gas schneller mit genügend Palladiumionen zusammentrifft, als das schwerlösliche Kupferchlorür.

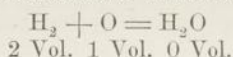
**5. Wasserstoff = H; Mol.-Gew. = 2·016.**

Dichte = 0·06960 (Luft = 1). Litergewicht = 0·089978 g.

Molarvolum = 22·405 l.

Kritische Temperatur = — 238° C.

Wasserstoff ist in Wasser so gut als unlöslich. Auf absorptiometrischem Wege kann Wasserstoff nur mittels metallischen Palladiums bestimmt werden, in der großen Mehrzahl der Fälle aber wird der Wasserstoff durch Verbrennungsanalyse ermittelt und aus der dabei entstehenden Kontraktion berechnet.



Es verschwinden bei der Verbrennung von 2 Vol. H stets 3 Vol. Gas (das gebildete Wasser nimmt praktisch kein Volumen ein) und bei der Verbrennung von 1 Vol. H  $\frac{3}{2}$  Vol. Gas. Die Kontraktion ist daher gleich  $\frac{3}{2}$  Vol. des verbrannten Wasserstoffes. Bezeichnet man die Kontraktion mit  $V_C$ , das Volum des Wasserstoffes mit  $V_H$  so ist:

$$V_C = \frac{3}{2} V_H$$

und daher ist:

$$V_H = \frac{2}{3} V_C.$$

In manchen Fällen ermittelt man das Gewicht des gebildeten Wassers durch Auffangen in gewogenen Chlorkalziumröhren und berechnet daraus das Volumen des Wasserstoffes wie folgt:

$$18·016 : 22405 = p : x$$

$$x = \frac{22405}{18·016} \cdot p = 1243·6 \cdot p \text{ ccm Wasserstoff}$$

bei 0° und 760 ccm Druck.

**Verbrennung des Wasserstoffes nach Cl. Winkler.**

Folgende Methode wird bei technischen Analysen (nicht bei exakten) oft verwendet, um Wasserstoff von Methan zu trennen. Sie besteht darin, daß ein Gemenge von Wasserstoff und Luft über schwach erhitzten Palladiumasbest geleitet, quantitativ zu Wasser verbrennt, während Methan nicht verbrennt, Fig. 96 zeigt den hierzu erforderlichen Apparat. A ist das Meßgefäß, das mittels der Ka-

pillare *E*, in der sich ein kurzes Palladiumasbestfädchen befindet, mit einer mit Wasser gefüllten Hempelschen Pipette verbunden ist.

Man erhitzt die Kapillare *E* mittels der kleinen Flamme *F* an der Stelle, an welcher sich der Palladiumasbest befindet, auf ca. 300

bis 400°, also nicht bis zum Erweichen des Glases

Nach dreimaligem, langsamem Hin- und Herleiten<sup>1)</sup> des mit Luft<sup>2)</sup> gemischten Gases ist die Verbrennung fertig. Überschreitet man hiebei die oben angegebene Temperatur nicht, so verbrennt keine Spur von Methan und die Bestimmung des Wasserstoffes fällt richtig aus. Es ist aber schwer, die Temperatur so zu regulieren, daß kein Methan verbrennt, wenn man nicht, wie Haber, die Röhre in Schwefeldampf erhitzt; die Resultate fallen daher meistens um 0·5—1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu hoch aus.

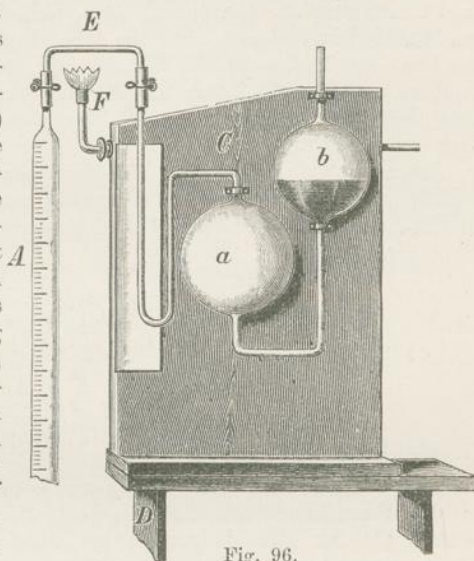
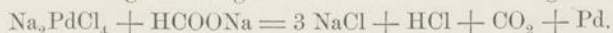


Fig. 96.

#### Bereitung des Palladiumasbests.

Man löst 3 g Natriumpalladiumchlorür in möglichst wenig Wasser, fügt 3 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Natriumformiat und Soda bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Hierauf fügt man 1 g langfaserigen, weichen Asbest hinzu, der die gesamte Flüssigkeit aufsaugt, und trocknet im Wasserbade, wobei sich schwarzes, fein zerteiltes Palladium gleichmäßig auf den Asbest niederschlägt:



Die Salzsäure wird durch das zugesetzte Natriumkarbonat neutralisiert. In saurer Lösung wirkt Ameisensäure kaum reduzierend auf das Palladiumchlorür ein.

Nach dem völligen Eintrocknen im Wasserbade weicht man die Masse mit warmem Wasser auf, bringt den Palladiumasbest

<sup>1)</sup> Man leitet das Gasgemisch so langsam über den Palladiumasbest, daß das dem Gasstrom zugekehrte Ende des Palladiums gar nicht oder nur ganz schwach glühend wird.

<sup>2)</sup> In keinem Falle darf man statt Luft, Sauerstoff zur Verbrennung des Wasserstoffes verwenden, weil dann sicher Methan zum Teile verbrennen würde. Vgl. O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 695.

auf einen Trichter und wäscht mit warmem Wasser aus, bis zur Entfernung der anhaftenden Salze. Hierauf wird die Masse getrocknet und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Die Beschickung der Kapillare, zu der nur eine kleine Faser des Palladiumasbests erforderlich ist, geschieht wie folgt: Man rollt eine Palladiumasbestfaser zwischen den Fingern zu einem runden Stäbchen, steckt dies in die Öffnung der noch nicht umgebogenen Kapillare und bewirkt durch Klopfen auf den Tisch, daß es in die Mitte der Röhre gelangt. Hierauf biegt man die Röhre wie in der Figur ersichtlich um.

Bemerkung: Da der Palladiumasbest sich leicht in der Kapillare verschieben kann, so verwendet man statt dessen mit Vorteil Palladiumdraht,<sup>1)</sup> der zu einer Spirale gewickelt und in die Röhre geschoben wird.

Methan = CH<sub>4</sub>; Mol.-Gew. = 16.032.

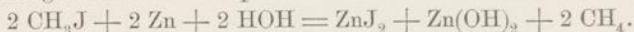
Dichte = 0.55297 (Luft = 1). Litergewicht = 0.71488 g.

Molarvolum = 22.43 l.

Kritische Temperatur = — 82° C.

Darstellung des Methans.

Man verfährt nach Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> ganz ähnlich wie bei der Darstellung von Äthylen (vgl. S. 558), indem man ein Gemisch gleicher Teile Jodmethyl und Alkohol (d = 0.805) auf mit Alkohol gewaschenes verkupfertes Zink einwirken läßt:



Das verkupferte Zink erhält man, indem man granuliertes Zink viermal mit einer 2%igen Lösung von Kupfervitriol übergießt, dann mit Wasser und schließlich mit Alkohol wäscht.

Läßt man das Gemisch von Jodmethyl und Alkohol auf das verkupferte Zink tropfen, so entsteht in der Kälte ein gleichmäßiger Strom von Methan. Man reinigt das Gas durch Schütteln mit 25%igem Oleum und hierauf mit Kalilauge. Das so erhaltene Gas ist nach der Analyse von W. Misteli ganz rein.

$$\begin{array}{r} \text{CH}_4 = 98.87 \text{ \%} \\ \text{N}_2 = 1.63 \text{ \%} \\ \hline 100.00 \end{array}$$

Die geringe Menge Stickstoff stammt aus der Luft, die aus dem Apparat nicht vollständig verdrängt wurde.

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von Herrn Dr. Leutold, Direktor der Gaswerke zu Hamburg.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. 45, S. 154.



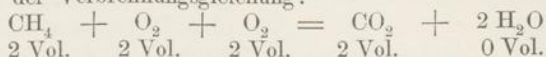
Methan, auch Sumpf- oder Grubengas genannt, ist nur wenig löslich in Wasser. Nach Bunsen löst 1 Vol. Wasser bei 0° C 0·05 Vol. Methan, oder allgemein:

$$\alpha = 0\cdot05449 - 0\cdot0011807 \cdot t + 0\cdot000010278 \cdot t^2.$$

In Alkohol ist das Methan 10mal löslicher als in Wasser.

Die Bestimmung des Methans geschieht, da keine Absorptionsmittel dafür bekannt sind, durch Verbrennung.

Aus der Verbrennungsgleichung:



entnehmen wir:

1. Kontraktion. Die bei der Verbrennung des Methans entstehende Kontraktion ist doppelt so groß wie das zur Verbrennung gelangende Methanvolum.

2. Kohlendioxyd. Das Methan erzeugt bei der Verbrennung ein gleiches Volumen Kohlendioxyd.

3. Verbrauchter Sauerstoff. Zur Verbrennung eines Volumens Methan sind zwei Volumina Sauerstoff erforderlich.

### Exakte Analyse.

#### Analyse des Leucht-, Dowson-, Wasser- und Generatorgases.

Die Analyse aller dieser Gase läßt sich am besten nach den Methoden von Hempel<sup>1)</sup> oder Drehschmidt<sup>2)</sup> ausführen.

#### Analyse nach Hempel.

Hempels Apparat ist in Fig. 94, S. 556 abgebildet. Er besteht aus einem in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilten Meßgefäße *W*, das mittels eines Schlauches mit der Niveaueugel *K* verbunden ist. Daß Meßgefäß steht mit dem, mit Manometer versehenen Kompensationsrohre *D* in Verbindung, und beide sind von einem mit Wasser gefüllten Zylinder umgeben.

Normierung des Apparats. Zunächst füllt man das Manometerrohr mit Quecksilber, indem man bei offenem Ansatzrohre *c* (Fig. 94) durch Heben von *K*, Quecksilber aus dem Meßgefäße in das Manometerrohr hinübertreibt, bis es die Marken *m m* erreicht.

Jetzt bestimmt man das Volum von der Marke *m* bis *a* (Fig. 94) wie folgt:

Durch sorgfältiges Senken von Kugel *K* saugt man das Quecksilber im Schenkel *C* des Manometerrohres genau bis zu *a* und schließt hierauf Hahn *p*.

Nun läßt man durch das rechte Ansatzrohr des Hahnes *p* (man denke sich die Kapillare *E* in Fig. 94 weg, wie in Fig. 97 ersicht-

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden (1900), S. 48 ff.

<sup>2)</sup> B. B. 21, S. 3242 (1888).

lich) noch etwas Luft in das Meßgefäß strömen, stellt die Niveaueugel *K* auf eine feste Unterlage, in ungefähr gleicher Höhe wie das Quecksilber im Meßrohr *W*, und liest bei offenem Hahne *p* den Stand des letzteren ab. Dann schließt man *p*, hebt *K* ein wenig, dreht *p*, wie in Fig. 94 angegeben, und treibt durch weiteres Heben von *K* Luft in das Manometerrohr *C*, bis das Quecksilber genau die Marke *m* erreicht, schließt Hahn *A* (Fig. 94), bewirkt die letzte

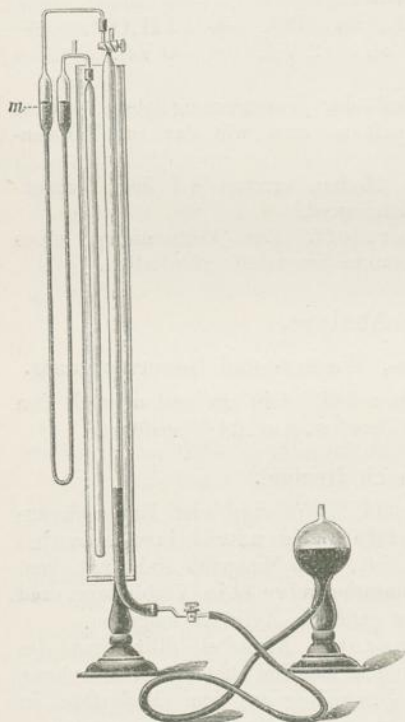


Fig. 97.

genaue Einstellung durch Zu- oder Aufdrehen des Quetschhahnes *Q* und liest nochmals den Stand des Quecksilbers im Meßgefäße *W* ab. Die Differenz beider Ablesungen gibt das Volum von Marke *m* bis *a*, eine Größe, welche zu jeder späteren Ablesung addiert werden muß.

Nun bringt man durch *c* (Fig. 94) mittels einer feinen Pipette einen Tropfen Wasser in das Kompensationsrohr *D* und schmilzt hierauf das Ansatzrohr *c* zu oder verschließt mit einem Kork und dichtet mit Siegelack.

**Ausführung der Analyse.**

Soll die Analyse an Ort und Stelle ausgeführt werden, so faßt man eine größere Probe des Gases (ca. 100 *ccm*) in einer Drehschmidtschen Pipette (Fig. 94, *S*), indem man das Ansatzrohr von Hahn *M* mittels eines Schlauches mit der Glasquelle verbindet, Hahn *M* so dreht, daß das Ansatzrohr mit der Kugel der Pipette kommuniziert, die Niveaueugel *K'* senkt und Hahn *s* öffnet. Man füllt so die Pipette fast ganz mit Gas an, dreht Hahn *M* so, daß die Pipette mittels der Schwanzbohrung des Hahnes *M* mit der äußeren Luft kommuniziert und treibt das Gas aus der Pipette vollständig aus. Dieses Ein- und Auspumpen des Gases wiederholt man mindestens dreimal, um sicher zu sein, daß alles fremde Gas (Luft) aus der Schlauchleitung entfernt ist. Nun wird die endgültige Gasprobe gefaßt und Hahn *M* und *s* geschlossen.

**Ausführung der Analyse.**

Soll die Analyse an Ort und Stelle ausgeführt werden, so faßt man eine größere Probe des Gases (ca. 100 *ccm*) in einer Drehschmidtschen Pipette (Fig. 94, *S*), indem man das Ansatzrohr von Hahn *M* mittels eines Schlauches mit der Glasquelle verbindet,

Um das in der Drehschmidtschen Pipette befindliche Gas in das Meßgefäß zu bringen, verbindet man beide mittels der Kapillare  $E'$  (man denke sich in Fig. 94 die Kapillare  $E$  durch  $E'$  ersetzt) und dichtet die Kautschukverbindungen mit Drahtligaturen. Nun dreht man Hahn  $M$ , wie in Fig. 94 ersichtlich, hebt die Niveaugugel  $K$ , nachdem man zuvor das Quecksilber im Manometerrohre  $C$  bis  $a$  gezogen hat, bis das Meßrohr  $W$  sich ganz mit Quecksilber anfüllt und aus der Schwanzbohrung des Hahnes  $M$  auszufließen beginnt und schließt Hahn  $A$  und  $p$ . Dann dreht man Hahn  $M$  so, daß Pipette  $S$  und Meßgefäß  $W$  verbunden sind, hebt  $K$ , öffnet  $s$ , senkt  $K$  und öffnet  $p$  und  $A$ .

Nachdem sich ca. 40 *ccm* Gas in dem Meßgefäße befinden, schließt man Hahn  $A$  und  $M$ , taucht das Schwanzstück des Hahnes  $M$ , das ganz mit Quecksilber angefüllt sein muß, in ein mit Quecksilber gefülltes Becherglas, senkt  $K$ , öffnet  $A$  und  $p$  und saugt das in der Kapillare befindliche Gas in das Meßgefäß  $W$  hinein. Sobald die Kapillare  $E'$  ganz mit Quecksilber gefüllt ist, schließt man  $A$  und  $p$  und hierauf  $M$ .

Nun ermittelt man das Volumen des in  $W$  befindlichen Gases wie folgt: Man öffnet  $A$  und hebt  $K$ , so daß das Quecksilber außen etwas höher zu stehen kommt als in dem Meßgefäße  $W$ . Hierauf öffnet man  $p$  und treibt das Gas nach  $C$ , bis das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometerrohres auf nahezu gleicher Höhe steht und schließt sofort Hahn  $A$ . Die letzte feine Einstellung geschieht durch Zu- oder Aufdrehen des Schraubenquetschhahnes  $Q$ .<sup>1)</sup> Dann liest man ab und addiert zu diesem Volum das vorhin bestimmte Volum von Marke  $m$  bis  $a$ .

Nun beginnt die Analyse.

### 1. Bestimmung des $\text{CO}_2$ .

Während Hahn  $p$  geschlossen ist, dreht man Hahn  $M$ , wie in der Zeichnung (Fig. 94) angegeben, entfernt die Drehschmidtsche Pipette  $S$  und ersetzt sie durch eine zweite, die gereinigt und ganz mit Quecksilber angefüllt sein muß. Beim Hineinschieben des Ansatzrohres von Hahn  $M$  der Pipette in den Schlauch der Kapillare  $E'$ , dreht man den Hahn  $M$  wie in der Zeichnung. Dadurch kann das in dem Schlauche befindliche Quecksilber frei durch das Schwanzstück des Hahnes  $M$  ausfließen. Nach Dichtung mit Drahtligaturen saugt man 3—5 *ccm* Kalilauge (1:2) durch das Schwanzstück des Hahnes  $M$  in die Pipette, verdrängt hierauf die in der Kapillare befindliche Kalilauge durch Einsaugen von etwa 2 *ccm* destilliertem

<sup>1)</sup> Die Ablesung führt man am besten mit Hilfe eines kleinen Fernrohres aus, dessen Okular mit einem Fadenkreuz versehen ist. Das an jedem Bunsenschen Spektroskop angeschraubte Fernrohr eignet sich hiezu ganz vortrefflich.

Wasser und dann von etwas Quecksilber, und treibt hierauf das Gas ebenfalls in die Pipette. Man läßt dabei das Quecksilber die ganze Kapillare, links und rechts vom Hahn *M*, ausfüllen, schließt *A*, *p* und *M*, hebt Kugel *K'*, so daß Überdruck in der Pipette entsteht, und schließt *s*. Nun schüttelt man die Pipette leicht, ohne sie von dem Meßgefäße zu trennen, drei Minuten lang und führt hierauf das Gas in die Meßröhre *W* zurück wie folgt: Man öffnet *M*, *p* und *A*, senkt *K*, hebt *K'* und öffnet *s*. Ist beinahe alles Gas aus der Pipette ausgetrieben, so schließt man *M*, *p*, *A* und *Q* und stellt die Niveaugugel *K* tief, also auf den Tisch. *K'* stellt man auf das Stativ, auf dem die Pipette *S* steht. (In der Figur fehlt das Stativ, ist aber in Fig. 98 zu sehen.) Nun öffnet man *M*, *p*, *A* und *s* und schraubt *Q* ganz wenig auf, so daß das Gas nur ganz langsam weiter in das Meßgefäß gesogen wird. Sobald die Kalilauge den Hahn *M* erreicht, wird dieser geschlossen. Jetzt verdrängt man den in der Kapillare, links von Hahn *M*, befindlichen Gasrest durch Einsaugen von Quecksilber durch das Schwanzstück des Hahnes *M* in das Meßgefäß *W*. Die Ablesung geschieht wie oben angegeben und die Differenz beider Ablesungen gibt die Menge des  $\text{CO}_2$  an.

## 2. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe.

Man entfernt die mit Kalilauge gefüllte Pipette und ersetzt sie durch eine andere, die nur mit rauchender Schwefelsäure gefüllt ist,<sup>1)</sup> treibt das Gas hinein, schüttelt leicht drei Minuten lang, führt genau, wie oben angegeben, das Gas in das Meßrohr zurück und von da in die erste mit Kalilauge beschickte Pipette, um die sauren Dämpfe zu entfernen, und schließlich zurück in das Meßgefäß *W*, worauf das Volumen abgelesen wird. Die Differenz vor und nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure gibt die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  etc.) an. Von einer Trennung des Benzols vom Äthylen sieht man in der Regel ab.

## 3. Bestimmung des Sauerstoffes.

Sie geschieht genau wie die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ , nur wird die Drehschmidtsche Pipette entweder mit alkalischer Pyrogallolösung oder mit Natriumhydrosulfit beschickt. (Vgl. S. 564 und 565.)

## 4. Bestimmung des Kohlenoxyds.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds kann entweder durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür oder durch gleich-

<sup>1)</sup> Bei dieser Pipette ist die Kugelhöhle *K'* direkt an der Absorptionskugel angeschmolzen, so aber, daß sie etwas höher steht als diese, ganz ähnlich wie bei der Hempelschen Pipette, Fig. 100.

zeitige Verbrennung mit dem Wasserstoff und dem Methan geschehen.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption verfährt man genau wie bei der Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe, d. h. man bewirkt die Absorption in einer Pipette, die nur ammoniakalisches Kupferchlorür (kein Quecksilber) enthält, und zwar behandelt man das Gas drei Minuten lang mit einer häufiger benützten und dann ebenso lang mit einer wenig benützten Lösung des Absorptionsmittels. (Vgl. S. 568.) Vor der Ablesung muß das Gas von Ammoniakdämpfen befreit werden, was durch kurzes Schütteln mit Salzsäure (1:2) in einer Drehschmidtschen Pipette geschieht.<sup>1)</sup>

### 5. Bestimmung des Wasserstoffes und Methans.

Nach der Entfernung des Kohlenoxyds bleibt ein Gasrest, der bestehen kann aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Man versetzt diesen Rest mit überschüssigem Sauerstoff (bei Leuchtgas setzt man das doppelte Volumen, bei Dowson-, Wasser- und Generatorgas etwas mehr als die Hälfte des Volumens an Sauerstoff zu), verbindet das Meßgefäß *W* mittels der Drehschmidtschen Platinkapillare (Fig. 94 *V*) mit einer reinen,<sup>2)</sup> ganz mit Quecksilber gefüllten Drehschmidtschen Pipette, erhitzt erstere auf helle Rotglut mit der nichtleuchtenden Flamme eines Teclubrenners, indem man Sorge trägt, daß der innere Flammenkegel nicht mit dem Platin in Berührung kommt, und leitet das Gasgemisch dreimal in langsamem Tempo hin und her durch die glühende Platinröhre. Dabei sorgt man peinlichst, daß kein Quecksilber in die Platinröhre gelangt. Hierauf mißt man das Volumen des unverbrannten Gasrestes und bestimmt, ohne die Platinkapillare zu entfernen, das gebildete Kohlendioxyd, indem man etwas Kalilauge in die Pipette bringt und hierauf das Gas; nach drei Minuten langem Schütteln führt man den Gasrest in das Meßgefäß zurück, sorgt aber dafür, daß der Hahn *M* geschlossen wird, sobald die Kalilauge ihn erreicht.

#### Berechnung des Wasserstoffes und Methans.

Es seien *V* *ccm* Gas zu der Analyse verwendet worden. Der nach Absorption des  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  bleibende Gasrest wird

<sup>1)</sup> Arbeitet man mit Wasser als Sperrflüssigkeit, so ist die Behandlung mit Salzsäure nicht nötig.

<sup>2)</sup> Es darf keine Spur von Kalilauge in der Pipette vorhanden sein, weil dadurch  $\text{CO}_2$  absorbiert und ein fehlerhaftes Resultat gewonnen würde. Um ganz sicher zu sein, daß alle Kalilauge entfernt ist, wäscht man die Pipette zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure und schließlich nochmals mit Wasser gehörig aus.

mit Sauerstoff gemischt und verbrannt. Die dabei entstehende Kontraktion sei  $= V_C$  und das gebildete  $\text{CO}_2 = V_K$ .

Nun ist nach Seite 577 das Volumen des Methans gleich dem des gebildeten  $\text{CO}_2$ , also gleich  $V_K$ , und in Prozenten:

$$V : V_K = 100 : x$$

$$x = \frac{V_K}{V} 100 = \% \text{ CH}_4.$$

Da bei der Verbrennung eines Volums  $\text{CH}_4$  zwei Volumina Gas verschwinden, so ist die durch Verbrennung von  $V_K$  *ccm*  $\text{CH}_4$  bedingte Kontraktion  $= 2 V_K$ .

Zieht man diesen Wert von der Gesamtkontraktion  $V_C$  ab, so bleibt die durch die Verbrennung des vorhandenen Wasserstoffes bedingte Kontraktion  $(V_C - 2 V_K)$ , wovon  $\frac{2}{3}$  gleich dem Wasserstoffe ist, also

$$\frac{2 (V_C - 2 V_K)}{3} = H$$

und in Prozenten:

$$V : \frac{2}{3} (V_C - 2 V_K) = 100 : x$$

$$x = \frac{200 (V_C - 2 V_K)}{3 V} = \% \text{ H.}$$

#### Bestimmung des $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ und $\text{H}$ durch Verbrennung.

Nach der Absorption von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{O}_2$  bleibt ein Gasrest, bestehend aus  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ . Man versetzt diesen Rest mit einem gemessenen Volumen Sauerstoff,<sup>1)</sup> verbrennt und beobachtet die Kontraktion ( $V_C$ ) und das gebildete Kohlendioxyd ( $V_K$ ). Hierauf bestimmt man den nicht verbrauchten Sauerstoff mit alkalischer Pyrogalllösung. Zieht man die so gefundene Sauerstoffmenge von der ursprünglich hinzugefügten ab, so gibt die Differenz den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff ( $V_O$ ) an.

Bezeichnen wir die Menge des  $\text{CO}$  mit  $x$ , die des  $\text{CH}_4$  mit  $y$  und endlich die des  $\text{H}$  mit  $z$ , so haben wir folgende drei Gleichungen, die Bunsenschen Formeln:

$$V_C = \frac{1}{2} x + 2 y + \frac{3}{2} z$$

$$V_K = x + y$$

$$V_O = \frac{1}{2} x + 2 y + \frac{1}{2} z$$

<sup>1)</sup> Man muß sich von der Reinheit des verwendeten Sauerstoffes durch einen besonderen Versuch überzeugen, da der im Handel in Bomben (vgl. S. 312, Fußnote) vorkommende Sauerstoff stets Stickstoff enthält. Um die Analyse auszuführen, setzt man zu einem abgemessenen Volumen dieses Sauerstoffes ein gemessenes Volumen Stickstoff, den man erhält durch Stehenlassen

woraus sich berechnet:

$$\begin{aligned} x &= \frac{4}{3} V_K + \frac{1}{3} V_C - V_O = \text{Kohlenoxyd } ^2) \\ y &= V_O - \frac{1}{3} (V_K + V_C) = \text{Methan} \\ z &= V_C - V_O = \text{Wasserstoff.} \end{aligned}$$

Damit man sich von der Genauigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Resultate ein Bild machen kann, führe ich die Analyse einer aus einem Dowsongasgenerator (mit Hilfe der Devilleschen Röhre, vgl. Seite 548, Fig. 90) 35 cm über dem Rost entnommenen Gasprobe an, und eine zweite Analyse desselben Gases, 45 cm über dem Rost gefaßt. Die Höhe der ganzen Kohlschicht im Generator betrug 45 cm.

von Luft in einer Hempelschen Pipette über Phosphor (vgl. S. 564) weil der sonst verbleibende Gasrest nicht genügen würde, um den Raum *a* bis zur Marke *m* in dem Manometerrohre (Fig. 94) auszufüllen.

<sup>2)</sup> Nach A. Wohl (B. B. 1904, S. 433) erhält man nach diesen Formeln nicht ganz genaue Resultate, weil das Molarvolum der Gase nicht immer gleich dem theoretischen Werte 22.41 l ist. Nach Nernst, Theoret. Ch. II. Aufl., S. 44 sind die Molekularvolumme

für 1 g Mol. der folgenden Gase:	und bezogen auf Sauerstoff = 1:
H <sub>2</sub> = 22.43 l	H <sub>2</sub> = 1.0017
O <sub>2</sub> = 22.39 "	O <sub>2</sub> = 1.0000
CO = 22.39 "	CO = 1.0000
CH <sub>4</sub> = 22.44 "	CH <sub>4</sub> = 1.0020
CO <sub>2</sub> = 22.26 "	CO <sub>2</sub> = 0.9939

Unter Berücksichtigung dieser Daten, erhält man nach A. Wohl für *x* (CO), *y* (CH<sub>4</sub>) und *z* (H<sub>2</sub>) folgende Formeln:

$$\begin{aligned} x &= 0.3329 V_C - V_O + 1.3394 V_K \\ y &= -0.3336 V_C + 1.0020 V_O - 0.3340 V_K \\ z &= 1.0005 V_C - 1.0017 V_O - 0.0060 V_K. \end{aligned}$$

F. Haber (Thermodynamik techn. Gasreaktion, S. 289) hat nun gezeigt, daß kein Grund vorhanden ist die Bunsenschen Formeln in dieser Weise zu modifizieren, denn bei Verbrennungsanalysen durch Explosion ist das Gasvolum nach der Verbrennung so arm an Kohlendioxyd, daß letzteres unter seinem geringen Partialdruck sich fast wie ein ideales Gas verhält, also der Avogadovschen Regel folgt.

Anders verhält es sich bei kohlendioxydreichen Gasgemischen, wie sie häufig bei gasvolumetrischen Analysen vorkommen. Dort handelt es sich aus dem gemessenen Volum das Gewicht des Kohlendioxyds, beziehungsweise des Karbonats zu berechnen. In diesen Fällen erhält man tatsächlich richtigere Zahlen, wenn man mit dem beobachteten Molarvolum (22.26) des Kohlendioxyds rechnet (vgl. S. 291).

Ganz eklatant zeigt sich die Notwendigkeit mit dem beobachteten Molarvolum zu rechnen bei Chlor, vgl. S. 604, aber nicht nur bei Chlor, sondern bei allen anderen Dämpfen (NH<sub>3</sub> — HCl — SO<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>O) ist es stets richtiger, das Gewicht derselben aus dem beobachteten, als aus dem theoretischen Molarvolum zu rechnen.

Dowsongas

Probe I (35 cm über dem Roste).

	I	II	Mittel
CO <sub>2</sub> =	8·54	8·48	8·51
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	0·30	0·30	0·30
O =	0·36	0·27	0·32
CO =	20·79	20·81	20·80
CH <sub>4</sub> =	1·32	1·26	1·29
H =	21·84	22·27	22·05
N =	46·85	46·61	46·73
	100·00	100·00	100·00

Bei diesen von Herrn Korbuly in diesem Laboratorium ausgeführten Analysen wurde das Kohlenoxyd mittels ammoniakalischen Kupferchlorürs absorbiert, bei den folgenden Analysen aber, wie oben geschildert, durch gleichzeitiges Verbrennen mit Wasserstoff und Methan bestimmt.

Dowsongas.

Probe II (45 cm über dem Roste).

	I	II	Mittel
CO <sub>2</sub> =	8·58	8·55	8·56
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	0·48	0·48	0·48
O =	0·17	0·26	0·21
CO =	20·79	20·59	20·69
CH <sub>4</sub> =	0·43	0·43	0·43
H =	19·31	19·22	19·27
N =	50·24	50·47	50·36
	100·00	100·00	100·00

Die Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich will jedoch bemerken, daß nach der ersten Methode (Absorption des CO und Verbrennung des Gasrestes) die Werte für Methan fast durchweg etwas höher, die für Wasserstoff etwas niedriger sind als nach der zweiten Methode; zum Beleg führe ich noch eine dritte Analyse <sup>1)</sup> von Probe I (35 cm über dem Roste gefaßt) nach der zweiten Methode an, die ebenfalls von Herrn Korbuly ausgeführt wurde.

<sup>1)</sup> Das zu dieser Analyse verwendete Gas stammte aus derselben Röhre, wie das Gas zu den beiden oben angeführten Analysen. Die Entnahme des Gases aus dieser Röhre geschah genau nach Seite 548.



Probe I (Dowsongas, 35 cm über dem Roste).

CO durch Absorpt. bestimmt.	CO durch Verbren- nung bestimmt.
CO <sub>2</sub> = 8·51	8·43
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> = 0·30	0·33
O = 0·31	0·27
CO = 20·80	20·91
CH <sub>4</sub> = 1·29	0·79
H = 22·05	23·38
N = 46·74	45·89
<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Von den beiden Methoden gebe ich der letzteren entschieden den Vorzug.

**Analyse nach H. Drehschmidt.<sup>1)</sup>**

Der Drehschmidt'sche Apparat besteht, wie der Hempel'sche, aus dem Meßrohre *B* und dem Kompensationsrohre *C*, welche sich beide in einem mit Wasser gefüllten Zylinder befinden (Fig. 98). *B* und *C* stehen mittels der Hähne *a* und *b* mit einer kleinen Kapillare in Verbindung, in der sich ein Tropfen gefärbte Flüssigkeit (Schwefelsäure und Indigo) befindet; um die Lage der letzteren zu fixieren, ist die Kapillare mit einer Millimetertheilung versehen. Hahn *a* ist ein Dreiweghahn, der eine Verbindung von *C* mit der äußeren Luft, mit der Kapillare, oder der Kapillare mit der äußeren Luft gestattet.

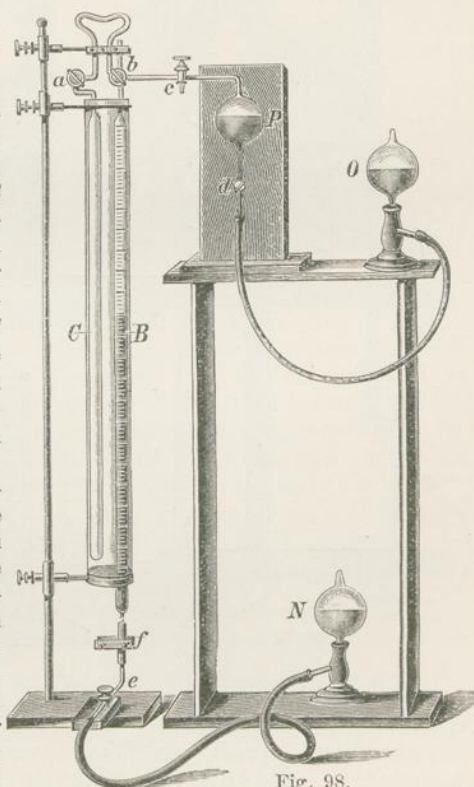


Fig. 98.

<sup>2)</sup> B. B. 21 (1888), S. 3242.

Hahn *b* ist rechtwinklig gebohrt, wie Hahn *H* (Fig. 94). Die Bürette ist in Millimeter geteilt und muß vor dem Gebrauche durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert werden. Die Handhabung des Apparats ist dieselbe, wie bei der Hempelschen Methode, S. 577, geschildert.

## Technische Gasanalyse.

### Methode von Hempel.

Der hierzu erforderliche Apparat ist in Fig. 99 abgebildet. Er besteht aus einer, mit kapillarer, dickwandiger Spitze versehenen

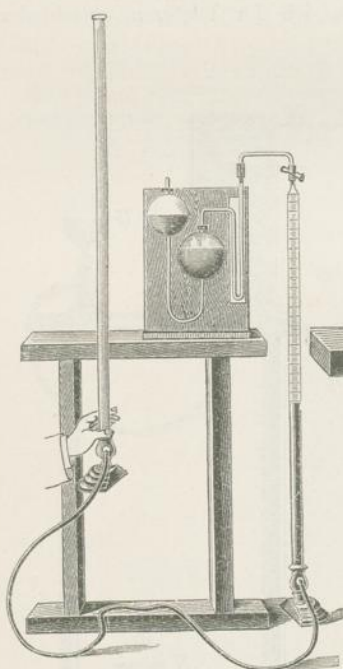


Fig. 99.

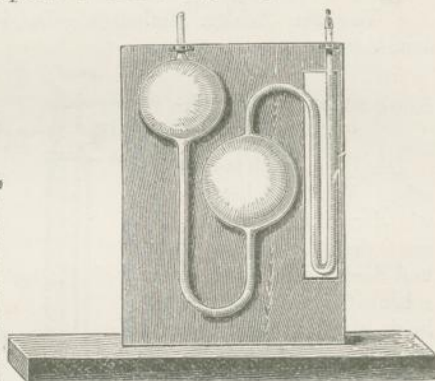


Fig. 100.

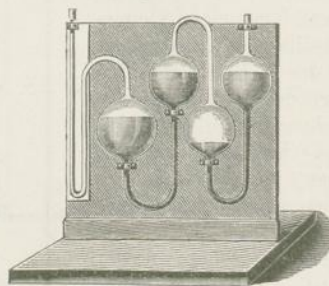


Fig. 101.

Meßröhre, welche mittels eines meterlangen Schlauches mit der Niveauröhre verbunden ist.

Als Sperrflüssigkeit wird Wasser verwendet, das mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt ist und die Absorption in von Hempel angegebenen Pipetten, wie sie in Fig. 100, 101, 102

und 103 abgebildet sind, ausgeführt. Fig. 100 stellt eine einfache Pipette für flüssige Absorptionsmittel, Fig. 101 eine zusammengesetzte Absorptionspipette dar. Letztere wendet man für Lösungen an, die an der Luft eine Veränderung erleiden, z. B. für die alkalische Pyrogalllösung oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Die Flüssigkeit in den zwei rechts befindlichen Kugeln dient als Schutzmittel. Fig. 102 stellt die Pipette für rauchende Schwefelsäure dar. Sie trägt oberhalb der großen linken Kugel eine mit Glasscherben gefüllte kleinere Kugel. Durch die Glasscherben wird

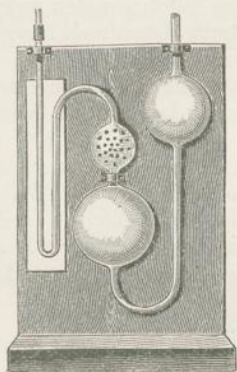


Fig. 102.

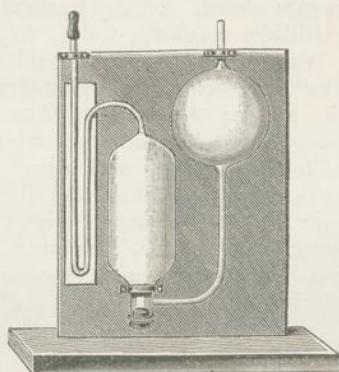


Fig. 103.

die Oberfläche vergrößert und dadurch die Dauer der Absorption wesentlich verringert. Fig. 103 ist eine einfache Pipette für feste Absorptionsmittel, wie z. B. Phosphor. Um sie mit Phosphor zu füllen, stellt man die Pipette auf den Kopf, füllt den zylindrischen Teil mit destilliertem Wasser und hierauf mit Stängelchen von farblosem Phosphor, wie sie jetzt überall im Handel zu haben sind. Nach der Füllung setzt man den Gummipropfen auf, kehrt den Apparat um, gießt etwas Wasser in die Kugel, entfernt etwa in dem zylindrischen Teile sich ansammelnde Luftblasen durch Blasen in die Kugel, bis das Wasser durch die linke Kapillare oben ausfließt und verschließt mit Gummischlauch und Quetschhahn.

#### Ausführung der Leuchtgasanalyse.

Zunächst bereitet man sich die Sperrflüssigkeit, indem man durch destilliertes Wasser, das sich in einer Spritzflasche befindetet, einige Minuten lang Leuchtgas unter beständigem Schütteln durchleitet.

Mit dieser Flüssigkeit füllt man die Bürette ganz an und verschließt den oben befindlichen Schlauch mittels eines Quetschhahnes.

Um die Bürette mit Gas zu füllen, verbindet man sie mittels eines Schlauches, nachdem das Gas 2—3 Minuten durch denselben geströmt ist, mit der Gasquelle, senkt das Niveaurohr, öffnet den Quetschhahn und läßt etwas mehr als 100 *ccm* Gas einströmen. Nun schließt man den oberen Hahn, hebt das Niveaurohr, bis der untere Meniskus der Sperrflüssigkeit genau die 100 *ccm* Marke erreicht, klemmt den zwischen Niveaurohr und Bürette befindlichen Schlauch dicht bei der Bürette mit einem Quetschhahn zu und läßt so lange stehen, bis das Wasser in der Bürette nicht mehr steigt, was etwa 2—3 Minuten in Anspruch nimmt. Ist der Nachfluß beendet, so lüftet man den unteren Quetschhahn sorgfältig, wobei, da in der Bürette Überdruck herrscht, das Wasserniveau sinkt. Sobald die 100 *ccm* Marke erreicht ist, schließt man den Hahn, öffnet den oberen Quetschhahn einen Augenblick, um das überschüssige Gas entweichen zu lassen, und schließt sofort wieder. Hierauf überzeugt man sich, daß wirklich 100 *ccm* Gas in der Bürette vorhanden sind, indem man den unteren Quetschhahn öffnet, das Niveaurohr so stellt, daß die Wasserspiegel in Bürette und Niveaurohr auf gleicher Höhe zu stehen kommen, und liest ab. Das innere Niveau muß genau mit der 100 *ccm* Marke zusammenfallen. Dann schließt man den unteren Hahn wiederum.

### 1. Bestimmung des $\text{CO}_2$ .

Man verbindet die Bürette mit der Kalipipette mittels einer mit Wasser gefüllten Kapillare, wie in Fig. 99 ersichtlich, stellt das Niveaurohr hoch, öffnet zuerst den unteren, dann die oberen Quetschhähne,<sup>1)</sup> und treibt das Gas ganz in die Pipette hinein. Die Sperrflüssigkeit muß die ganze Kapillare anfüllen. Nun werden die oberen Quetschhähne geschlossen, die Pipette abgenommen und drei Minuten geschüttelt.<sup>2)</sup> Hierauf führt man das Gas in die Bürette zurück, sorgt aber dafür, daß keine Absorptionsflüssigkeit in die Bürette gelangt, bringt die Flüssigkeit innen und außen auf gleiches Niveau, klemmt unten ab, wartet bis zum völligen Nachfließen des Wassers und liest, wie oben angegeben, ab.

### 2. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ).

Man verbindet die Bürette mittels einer leeren, trockenen Kapillare mit der Schwefelsäurepipette (Fig. 102) und leitet das Gas vier-

<sup>1)</sup> In der Figur fehlt der Quetschhahn an der Pipette.

<sup>2)</sup> Rascher erfolgt die Absorption durch Anwendung von H e m p e l s neuen Absorptionspipetten. Denkt man sich in Fig. 102 die rechte Kugel entfernt und durch eine bewegliche Niveaokugel (wie in Fig. 95) ersetzt, so hat man die neue Pipette. Diese wird mit Quecksilber gefüllt, über welchem das Absorptionsmittel schwimmt. Zur Absorption von  $\text{CO}_2$  genügt ein einmaliges Hin- und Herleiten des Gases in derselben.

mal hin und her, indem man Sorge trägt, daß kein Wasser in die Pipette und keine Schwefelsäure in die Gummiverbindung derselben gelangt.

Man markiert an der, hinter der Kapillare der Pipette angebrachten Milchglasplatte vor dem Versuche den Stand der Schwefelsäure und sorgt dafür, daß die Schwefelsäure nach dem Versuche denselben Stand in der Kapillare einnimmt wie vorher. Das jetzt in der Bürette befindliche Gas ist mit sauren Dämpfen angefüllt, die vor dem Ablesen entfernt werden müssen, was leicht durch ein einmaliges Hintübertreiben des Gases in die Kalipipette und Zurücksaugen in die Bürette geschieht. Für das Ablesen gilt das unter 1 Angeführte.

### 3. Die Bestimmung des Sauerstoffes

kann geschehen durch Schütteln des Gases in der zusammengesetzten Pipette mit alkalischer Pyrogalllösung, viel eleganter aber mittels Phosphor oder Natriumhydrosulfit (vergl. S. 565). Man treibt das Gas in die Phosphorpipette hinüber und läßt darin stehen, bis die weißen Dämpfe verschwinden, was meistens nach 3—4 Minuten der Fall ist (vgl. S. 564). Treten aber keine Dämpfe auf, so deutet das fast sicher auf eine unvollständige Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 565). In diesem Falle behandelt man das Gas wieder mit Schwefelsäure und nachher mit Phosphor. Tritt nun keine Nebelbildung auf, so ist kein Sauerstoff vorhanden, ein Fall, der aber so gut wie nie vorkommt, denn schon bei der Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe gelangen stets durch die lufthaltige Kapillare Spuren von Luft in das Gas.

### 4. Bestimmung des CO.

Man schüttelt das Gas drei Minuten lang mit einer öfter gebrauchten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, hierauf ebenso lang mit einer frischen Lösung.

### 5. Bestimmung des Wasserstoffes und Methans.

Nach Absorption des CO bringt man den Gasrest in die Salzsäurepipette, reinigt die Bürette durch Ausspülen mit Salzsäure, um Spuren von Alkali (von der Kalipipette stammend) zu entfernen und füllt mit destilliertem Wasser.

Nun führt man 15—16 *ccm* des in der Salzsäurepipette befindlichen Gases in die Bürette, liest ab und treibt es in die mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette (Fig. 95), mißt hierauf genau 100 *ccm* Luft, die 20.9 *ccm* Sauerstoff enthalten, in der Bürette ab

und treibt diese ebenfalls in die Explosionspipette hinüber, schließt letztere mit einem Schraubenquetschhahne ab, schüttelt, um das Gas zu mischen, senkt die Niveaueugel, um Minderdruck herzustellen und schließt hierauf den Glashahn der Pipette. Dann verbindet man die oben in der Kugel eingeschmolzenen Platindrähte mit den Drähten einer kleinen Induktionsrolle, so daß Funken zwischen den Platinspitzen überschlagen. Sofort tritt unter schwacher Feuererscheinung die Explosion ein, ohne aber jemals die Pipette zu zertrümmern. Man führt nun das Gas in die Bürette zurück und das nächstliegende wäre, nach Ermittlung des Gasvolums, das gebildete  $\text{CO}_2$ , das ein Maß für das vorhanden gewesene Methan ist, zu bestimmen. Dies ist aber nicht zu empfehlen, weil das Gas über Wasser abgesperrt ist, wodurch meßbare Mengen  $\text{CO}_2$  absorbiert werden. Man treibt daher das Gas nach der Explosion (ohne vorher abzulesen) direkt in die Kalipipette und liest erst nach Absorption des  $\text{CO}_2$  ab. Dieses Volum von dem Volum vor der Explosion abgezogen, gibt die Kontraktion ( $V_c$ ) an. Hierauf bestimmt man den nicht verbrauchten Sauerstoff mittels Phosphor oder Natriumhydrosulfit. Zieht man den so gefundenen überschüssigen Sauerstoff von dem zugesetzten ( $20.9 \text{ ccm}$ ) ab, so erhält man den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff ( $V_0$ ) und hat somit zwei Gleichungen, woraus sich der Wasserstoff und das Methan berechnen lassen.

Setzen wir das Volum des Wasserstoffes gleich  $x$  und das des Methans gleich  $y$ , so haben wir:

$$V_c = \frac{3}{2} x + 3 y$$

$$V_0 = \frac{1}{2} x + 2 y$$

woraus

$$x = \frac{4}{3} V_c - 2 V_0$$

$$y = V_0 - \frac{1}{3} V_c.$$

Die so gefundenen Werte berechnet man auf den gesamten Gasrest und erhält den Prozentgehalt des Leuchtgases an Wasserstoff und Methan.

Eine sehr große Genauigkeit der Resultate läßt sich nach dieser Methode nicht erwarten; sie ist aber immerhin für rasche Orientierungen sehr wertvoll.

Um ein Bild von dem Grade der Genauigkeit der Methode zu geben, lasse ich zwei Analysen folgen, die zu gleicher Zeit von zwei Praktikanten in diesem Laboratorium ausgeführt wurden.

Analyse des Zürcher Leuchtgases nach Hempels technischer Methode.

	I		II.
Angewandt	100 <i>ccm</i>		100 <i>ccm</i>
— CO <sub>2</sub>	→ 1.8% CO <sub>2</sub> 98.2		→ 1.8% CO <sub>2</sub> 98.9
— C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	→ 3.6% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> 94.6		→ 3.6% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> 94.6
— O <sub>2</sub>	→ 0.6% O 94.0		→ 0.6% O <sub>2</sub> 94.0
— CO	→ 8.6% CO 85.4		→ 8.8% CO 85.2
Vom Gasrest zur H und CH <sub>4</sub> Best. verwendet	16.0		15.6
+ Luft	116.0		115.6
n. d. Expl. und Absorp. von CO <sub>2</sub>	→ 30.0 = Vc 86.0		→ 29.8 = Vc 85.8
— O <sub>2</sub>	→ 5.2 = Überschuß an Sauerstoff 80.8		→ 5.6 = Überschuß an O <sub>2</sub> . 80.2
V <sub>0</sub> = 20.9 — 5.2 = 15.7			V <sub>0</sub> = 20.9 — 5.6 = 15.3.

Setzt man die Werte von Vc und V<sub>0</sub> in obige Gleichungen ein, so erhält man:

Wasserstoff x = 8.6

x = 9.1

Methan y = 5.7

y = 5.4

und in Prozenten:

und in Prozenten:

$$16.0 : 8.6 = 85.4 : x$$

$$15.6 : 9.1 = 85.2 : x$$

$$x = 45.9\% \text{ H.}$$

$$x = 49.7\% \text{ H.}$$

und

und

$$16.0 : 5.7 = 85.4 : y$$

$$15.6 : 5.4 = 85.2 : y$$

$$y = 30.4\% \text{ CH}_4$$

$$y = 29.5\% \text{ CH}_4$$

Zusammenstellung der beiden Analysen.

	I	II	Differenz
CO <sub>2</sub> =	1.8	1.8	0.0
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	3.6	3.6	0.0
O =	0.6	0.6	0.0
CO =	8.6	8.8	0.2
H =	45.9	49.7	3.8
CH <sub>4</sub> =	30.4	29.5	0.9
N =	9.1	6.0	3.1
	100.0	100.0	

Wie ersichtlich, sind die durch Absorption erhaltenen Werte fast ganz gleich; dagegen differieren die Wasserstoffbestimmungen um fast 4%, die Methanbestimmungen um nahezu 1%.

Ich will ausdrücklich bemerken, daß man oft eine weit bessere Übereinstimmung in der Wasserstoff- und Methanbestimmung erhält, Werte, die zwischen 1—2% schwanken; man muß aber, wie obige Belegzahlen beweisen,<sup>1)</sup> auf größere Differenzen gefaßt sein, die daher rühren, daß vom Gasreste nur der fünfte Teil zur Verbrennung verwendet wird. Es wird somit jeder Beobachtungsfehler fünfmal vergrößert. Ferner ist man nie ganz sicher, daß die Verbrennung

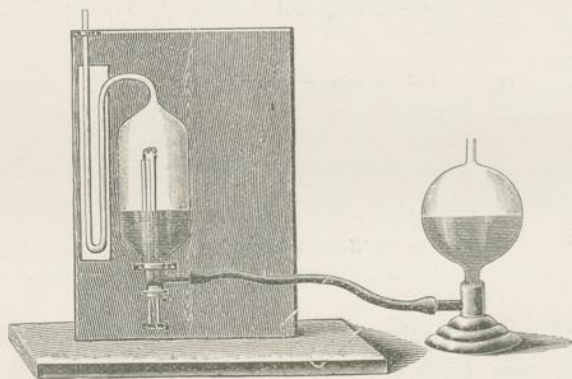


Fig. 104.

quantitativ verläuft. Steht das Gas bei der Explosion unter starkem Minderdruck, so ist die Verbrennung nicht ganz vollständig; umgekehrt verbrennt etwas Stickstoff mit, wenn starker Überdruck vorhanden ist. Bessere Resultate erhält man durch Verbrennen des gesamten Gasrestes mit Sauerstoff nach Drehschmidt (vergl. S. 569) oder nach Winkler-Dennis.<sup>2)</sup> Nach letzterer Methode bringt man den Gasrest in eine mit Quecksilber gefüllte und mit Niveaueugel versehene Hempelsche Pipette. Durch den unten befindlichen Gummipfropfen (Fig. 104) gehen zwei Stahlnadeln (Stricknadeln), wovon die eine der ganzen Länge nach von einer Glasröhre umgeben ist, deren obere Enden, etwa in  $\frac{3}{4}$  der Höhe des zylindrischen Teiles der Pipette, mit einer dünnen Platinspirale verbunden sind.

Nun mißt man in einer mit Quecksilber gefüllten und mit Wassermantel versehenen Hempelschen Bürette 100 ccm Sauerstoff ab, verbindet die unteren Enden der beiden Stahlnadeln der Pipette mit

<sup>1)</sup> Die angeführten Analysen wurden von zwei geübten Schülern unter Anwendung von verschiedenen, aber richtigen Büretten ausgeführt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XIX, S. 179 (1899).



einer kleinen Akkumulatorenbatterie von solcher Stärke, daß die Platinspirale dunkelrotglühend wird und leitet den Sauerstoff ganz langsam in die Pipette. Da im Anfange stets ein großer Überschuß des Gasrestes vorhanden ist, so geht die Verbrennung ganz ruhig von statten; Explosionen treten nicht ein.

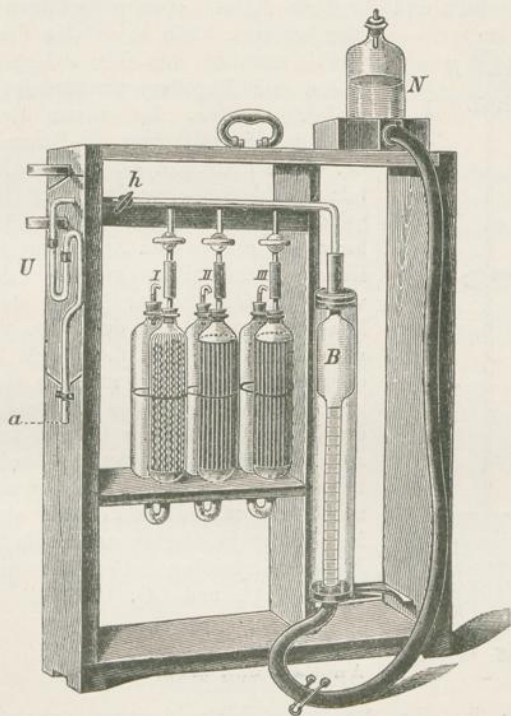


Fig. 105.

#### Apparat von Orsat.

Zur Analyse von Rauchgasen hat Orsat den in Fig. 105 abgebildeten Apparat konstruiert. Derselbe besteht aus der, in einem Zylinder mit Wasser befindlichen, 100 *ccm* fassenden Meßröhre *B*, welche einerseits mittels der Hähne *I*, *II* und *III* mit drei Orsatröhren, anderseits mittels Hahn *h* mit der äußeren Luft in Verbindung steht. Die Orsatröhre *III* enthält Kalilauge, *II* alkalische Pyrogallollösung und *I* ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

Handhabung: Man füllt durch Heben der Niveauflasche *N* und Öffnen des Hahnes *h* die Meßröhre *C* mit Wasser. Sobald das

Wasser die oberhalb des erweiterten Teiles der Meßröhre befindliche Marke erreicht, schließt man den am Schlauche der Niveauflasche befindlichen Quetschhahn, verbindet *a* mit der Gasquelle und saugt durch Senken der Niveauflasche und Öffnen des Quetschhahnes, Gas in die Bürette hinein. Die außen angebrachte U-Röhre *U* ist mit Glaswolle gefüllt und dient als Filter; etwa mitgeführter Ruß wird hier entfernt. Die so gefaßte Probe ist natürlich mit Luft aus dem Schlauche, der U-Röhre und Kapillare verunreinigt und muß entfernt werden. Zu diesem Zwecke dient Hahn *h*, der mit einer T-Bohrung versehen ist. Man dreht ihn so, daß die Bürette mittels des kleinen, innerhalb des Kastens angebrachten Ansatzrohres mit der äußeren Luft kommuniziert (in der Zeichnung ist das Ansatzrohr nicht sichtbar) und treibt durch Heben von *N* das Gas aus der Bürette hinaus. Dieses Ein- und Auspumpen des Gases wird dreimal wiederholt und erst die vierte Füllung ist endgültig. Man bringt nun das Gas auf Null und gleicht einen etwa vorhandenen Überdruck durch schnelles Öffnen von Hahn *h* aus. Hierauf treibt man das Gas in die Kaliröhre, dann, nachdem man es in die Meßröhre zurückgeführt und das Volumen abgelesen hat, in die Pyrogallolröhre und schließlich in die Kupferchlorüröhre und ermittelt so den Gehalt an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$ .

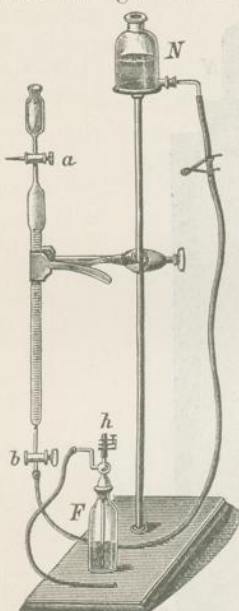


Fig. 106.

#### Apparat von Bunte.

Dieser in Fig. 106 abgebildete Apparat unterscheidet sich wesentlich von den vorhergehenden, indem die Absorptionen in dem Meßgefäße selbst ausgeführt werden, während sie bei den bisher geschilderten Apparaten außerhalb desselben vorgenommen wurden.

Die Buntische Bürette faßt von Hahn *a* bis *b* ca. 110 bis 115 *ccm*; Hahn *a* ist ein Dreiweghahn, Hahn *b* ist einfach durchbohrt.

Handhabung: Man verbindet die Bürette, wie in der Figur ersichtlich, mit der Niveauflasche *N*, öffnet *a* und *b*, füllt die Bürette ganz mit Wasser an und läßt dabei das Wasser in den oberhalb *a* angebrachten Trichter bis zur Marke steigen. Nun verbindet man den Schwanz von Hahn *a* mit der Gasquelle und senkt *N*, wodurch bei passender Stellung von *a* Gas in die Bürette nachgesogen wird.

Befinden sich ca. 102—103 *ccm* Gas in der Bürette, so schließt man *a*. Nun stellt man *N* hoch, dreht *a* so, daß der Trichter mit der Bürette kommuniziert und läßt Gas sorgfältig aus *a* austreten, bis die Flüssigkeit in der Bürette die Marke 100·4 *ccm* erreicht und schließt hierauf *a*. Nun wartet man 3—4 Minuten, bis das Wasser abgeflossen ist und liest ab. Das Volum wird genau 100 *ccm* betragen und steht jetzt unter dem Drucke der Atmosphäre + dem Drucke der in dem Trichter befindlichen Wassersäule und alle weiteren Messungen werden unter diesem Drucke vorgenommen.

#### Absorptionen.

Um die Absorptionslösungen in die Bürette einzuführen, verbindet man das untere Ende der Bürette mit dem Schlauche *h*, der etwas Wasser enthaltenden Flasche *F*, nachdem man durch Hineinblasen Wasser bis oben in den Schlauch getrieben hat. Man öffnet Hahn *b* und den am Schlauche von *F* befindlichen Quetschhahn, saugt das in der Bürette befindliche Wasser genau bis zu Hahn *b* ab und schließt diesen. Dann bringt man das Absorptionsmittel in eine kleine Schale, taucht die untere Spitze der Bürette hinein und öffnet *b*, wobei, da im Innern der Bürette Minderdruck herrscht, das Absorptionsmittel in diese emporsteigt. Hierauf schließt man *b*, faßt die Bürette oberhalb von *a* und unterhalb von *b* (um sie nicht zu erwärmen) und schüttelt, taucht die Bürette wieder in die Absorptionsflüssigkeit und öffnet *b*, wobei noch mehr von der letzteren in die Bürette emporsteigt. Das Schütteln und Eintauchen in das Absorptionsmittel wird so lange wiederholt, bis von letzterem nichts mehr in die Bürette tritt. Jetzt abzulesen wäre falsch, denn das Gas befindet sich in der Bürette unter einem ganz anderen Drucke als zu Anfang, nämlich unter dem Drucke der Atmosphäre weniger dem Drucke der in der Bürette bei offenem Hahne (*b*) schwebenden Flüssigkeitssäule. Es ist ferner die Tension des Dampfes in der Bürette nicht mehr die des Wassers wie zu Anfang. Um den Anfangszustand herzustellen, saugt man mit Hilfe der Flasche *F*, die jetzt nur Wasser genug enthält, um die eintauchende Röhre und Schlauch *h* zu füllen, das Absorptionsmittel bis zu Hahn *b* ab,<sup>1)</sup> taucht die Spitze in eine Schale mit Wasser, und läßt dieses in die Bürette emporsteigen, schließt *b*, läßt aus dem Trichter Wasser von oben nachfließen, bis der ursprüngliche Druck hergestellt ist, und liest nach dem Abfließen des Wassers ab. Die Differenz gibt sofort die Procente des absorbierten Gases an.

<sup>1)</sup> Das bei weitem nicht gebrauchte Absorptionsmittel gießt man aus der Flasche *F* in die Vorratsflasche zurück, so daß es bei späteren Bestimmungen wieder verwendet werden kann. Die Absorptionsmittel werden so bis zum letzten Tropfen ausgenützt.

Nach dieser eleganten Methode lassen sich Kohlendioxyd durch Kalilauge, schwere Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser, Sauerstoff durch alkalische Pyrogalllösung oder Natriumhydrosulfit und Kohlenoxyd durch Kupferchlorür sehr genau messen.

**Analyse von Gasen, welche von Wasser stark absorbiert werden.**

Hierher gehören:  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $SiF_4$ ,  $HF$ ,  $NH_3$   
u. a. m.

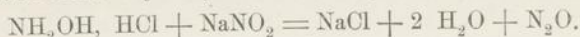
**Stickoxydul =  $N_2O$ ; Mol.-Gew. = 44.02.**

Dichte = 1.5297<sup>1)</sup> (Luft = 1) . Litergewicht = 1.9766 g.

Molarvolum = 22.26 l.

Kritische Temperatur = + 36° C.

Die Darstellung von Stickoxydul geschieht am besten nach der Methode von V. Meyer,<sup>2)</sup> indem man Natrumnitrit auf eine konzentrierte Hydroxylaminsalzlösung einwirken läßt:



Man verfährt am besten wie folgt:

Man läßt eine konzentrierte wässrige Natriumnitritlösung aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter beständigem Abkühlen zu einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, die sich in einem kleinen Entwicklungskolben befindet, fließen, wobei sich das Gas ganz rein entwickelt und in regelmäßigem Strome entweicht. Es ist nicht ratsam, umgekehrt zu verfahren, nämlich die konzentrierte Hydroxylaminlösung zu der konzentrierten Nitritlösung fließen zu lassen, weil die Zersetzung dann mit explosionsartiger Heftigkeit von statten geht; noch viel weniger geht es an, eines der Reagenzien in festem Zustand anzuwenden. In verdünntem Zustand wirken die Lösungen fast gar nicht aufeinander an.

Durch Erhitzen von Ammonnitrat erhält man das Stickoxydul niemals rein; stets ist demselben Stickstoff und Stickoxyd beige-mengt, wovon sich jedoch letzteres durch Waschen mit Ferrosulfatlösung entfernen läßt.

Nach L. Pollak ist das Stickoxydul etwas weniger in Wasser löslich als nach Bunsen.

Nach L. Pollak wird die Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser von 0—22° C durch die Formel ausgedrückt:

$$a = 1.13719 - 0.042265 \cdot t + 0.000610 \cdot t^2,$$

<sup>1)</sup> Lord Reyleigh, Proc. Royal. Sec. London, 74 (1904), S. 181.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 157, S. 141.

während sie nach Bunsen durch die Formel

$$\alpha = 1.3052 - 0.045362 \cdot t + 0.0006843 \cdot t^2$$

ihren Ausdruck findet.

Durch Alkohol wird Stickoxydul viel stärker als durch Wasser absorbiert:

Nach L. Pollak beträgt der Absorptionskoeffizient für Alkohol:

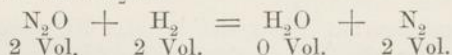
$$\alpha = 3.22804 - 0.04915 \cdot t + 0.00023 \cdot t^2$$

während er nach Bunsen größer ist, nämlich:

$$\alpha = 4.17805 - 0.069816 \cdot t + 0.000609 \cdot t^2.$$

Die Bestimmung des Stickoxyduls läßt sich mit Sicherheit nur durch Verbrennungsanalyse ausführen, wobei man auf zweierlei Weise verfahren kann:

1. Nach Bunsen, durch Verbrennung mit Wasserstoff mittels Explosion, oder nach Knorre mittels der Drehschmidtschen Kapillare. Die dabei entstehende Kontraktion ist gleich dem Volumen des  $N_2O$ :



2. Nach L. Pollak, durch Verbrennung mit reinem Kohlenoxyd, entweder durch Explosion oder mittels der Drehschmidtschen Kapillare und Messen des gebildeten  $CO_2$ , dessen Volumen gleich ist dem des  $N_2O$ :



Es tritt hierbei keine Kontraktion ein.

**Stickoxyd = NO; Mol.-Gew. = 30.01.**

Dichte = 1.0366<sup>1)</sup>. Litergewicht = 1.3402 g

Molarvolum = 22.39 l

Kritische Temperatur = - 94° C.

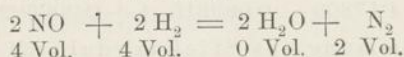
Obgleich das Stickoxyd in Wasser nur wenig löslich ist,<sup>2)</sup> soll die Bestimmung desselben doch an dieser Stelle besprochen werden, weil das Stickoxyd sehr häufig mit dem Stickoxydul auftritt und daher neben diesem bestimmt werden muß.

<sup>1)</sup> Berechnet aus den Beobachtungen von Gray (1905), Guye & Davila (1906), B. B. 39 (1906), S. 1470.

<sup>2)</sup> Nach L. Winkler, B. B. 34 (1901), S. 1413, berechnet sich der Absorptionskoeffizient des Stickoxydes für Wasser

für 0°-20° zu  $\alpha = 0.07381 - 0.0020065 t + 0.00003345 t^2$   
und für 10°-30° zu  $\alpha = 0.05709 - 0.0011535 (t-10) + 0.00001505 (t-10)^2$ .

Durch Absorption läßt sich Stickoxyd mittels einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat oder einer sauren Kaliumpermanganatlösung bestimmen, ebenso nach E. Divers<sup>1)</sup> durch eine alkalische Natriumsulfatlösung (40 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 4 g KOH zu 200 ccm gelöst) unter Bildung von Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>.<sup>2)</sup> Weit besser aber läßt sich das Stickoxyd durch Verbrennungsanalyse nach Knorre und Arndt<sup>3)</sup> bestimmen, indem man das Gas mit Wasserstoff mengt und sehr langsam durch eine auf hellrot erhitze Drehschmidtsche Platinkapillare leitet. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verbrennung quantitativ nach der Gleichung:



1 Vol. Stickoxyd bedingt also bei der Verbrennung eine Kontraktion von  $\frac{3}{2}$ .

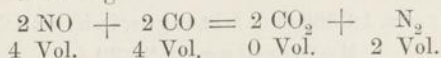
Bemerkung: Leitet man das Gasmisch zu rasch durch die auf hellrot erhitze oder langsam durch die weniger stark erhitze Platinkapillare, so bilden sich meßbare Mengen von Ammoniak und man erhält falsche Resultate.

Durch Explosion mit Wasserstoff läßt sich NO nicht verbrennen; ist aber gleichzeitig viel N<sub>2</sub>O vorhanden, so tritt heftige Explosion ein, jedoch ohne quantitative Verbrennung des NO.

Verbrennung des Stickoxyds mit Kohlenoxyd in der Drehschmidtschen Kapillare.

Nach Henry ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickoxyd nicht verpuffbar. Dagegen läßt sich ein Gemenge dieser Gase nach L. Pollak beim Durchleiten durch eine hellrotglühende Drehschmidtsche Platinkapillare verbrennen, wenn man gleichzeitig das gebildete Kohlendioxyd durch Kalilauge entfernt;<sup>4)</sup> andernfalls ist die Verbrennung nicht ganz quantitativ.

Nach der Gleichung:



ist also die Kontraktion =  $\frac{3}{2}$  des Volumens des Stickoxyds.

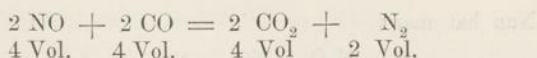
Bemerkung: Ist gleichzeitig viel Stickoxydul vorhanden, so verläuft die Verbrennung in der Drehschmidtschen Kapillare quantitativ, ohne daß man das gebildete CO<sub>2</sub> absorbieren muß.

<sup>1)</sup> Journ. Science Coll. Imp. Univ., Tokio, Vol. XI, Pt. I, S. 11.

<sup>2)</sup> Stickoxyd wird durch alkalische Pyrogalllösung nur zum Teil absorbiert, dabei entsteht nach C. Oppenheim, B. B. 36 (1903), S. 1744 Alkalinitrat, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>.

<sup>3)</sup> B. B. XXI, S. 2136 (1899).

<sup>4)</sup> Man überschichtet das Quecksilber, das sich in der mit der Drehschmidtschen Röhre verbundenen Pipette befindet, mit Kalilauge, wobei das CO<sub>2</sub> sofort bei seiner Bildung absorbiert wird.

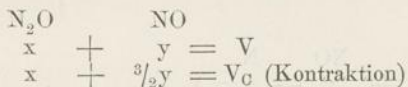


Die Kontraktion ist somit gleich  $\frac{1}{2}$  Vol. des Stickoxyds.

### Bestimmung eines Gemisches von Stickoxydul und Stickoxyd.

#### Verbrennung mit Wasserstoff.

Man mischt das Gasgemenge mit überschüssigem Wasserstoff und verbrennt nach Knorre in der hellrotglühenden Drehschmidtschen Platinkapillare. Setzt man das Volumen des  $\text{N}_2\text{O} = x$ , das des  $\text{NO} = y$ , so hat man:

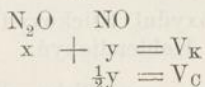


woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = 3V - 2V_C \\ y = 2(V_C - V) \end{array}$$

#### Verbrennung mit Kohlenoxyd.

Man versetzt das Gasgemisch mit einem Überschusse an Kohlenoxyd, verbrennt in der hellrotglühenden Platinkapillare und bestimmt die Kontraktion ( $V_C$ ) und das gebildete  $\text{CO}_2(V_K)$ :



woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = V_K - 2V_C \\ y = 2V_C \end{array}$$

### Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff nebeneinander.

#### 1. Durch Verbrennung mit Wasserstoff in der Drehschmidtschen Kapillare.

Nach Notierung der gebildeten Kontraktion ( $V_C$ ) fügt man zu dem Gasrest einen Überschuss von Sauerstoff und verbrennt in der Drehschmidtschen Kapillare.  $\frac{2}{3}$  der eintretenden Kontraktion ist gleich dem zur Verbrennung nicht verbrauchten Wasserstoff, welche Größe, von dem ursprünglich zugesetzten Wasserstoffe abgezogen, den verbrauchten Wasserstoff ( $V_W$ ) gibt.

Nun hat man:

$$\begin{array}{rcl} \text{N}_2\text{O} & \text{NO} & \text{N} \\ x & + y & + z = V \\ x & + \frac{2}{3}y & = V_C \\ x & + y & = V_W \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = 3 V_W - 2 V_C \\ y = 2 (V_C - V_W) \\ z = V - V_W. \end{array}$$

2. Durch Verbrennung mit Kohlenoxyd in der Drehschmidtschen Kapillare.

Man hat

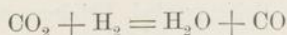
$$\begin{array}{rcl} \text{N}_2\text{O} & \text{NO} & \text{N} \\ x & + y & + z = V \\ & + \frac{1}{2}y & = V_C \text{ (Kontraktion)} \\ x & + y & = V_K \text{ (Kohlendioxyd),} \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = V_K - 2 V_C \\ y = 2 V_C \\ z = V - V_K. \end{array}$$

### Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd.

Die genaue Bestimmung von Stickoxydul neben Kohlendioxyd bietet große Schwierigkeiten. Das Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff (bei Gegenwart von Kohlendioxyd) in der Drehschmidtschen Kapillare zu bestimmen geht nicht an, weil dabei das  $\text{CO}_2$  sich zum Teil an der Verbrennung beteiligt:



und die vorherige Absorption des Kohlendioxyds mit viel Kalilauge ist ebensowenig gestattet, weil das Stickoxydul von der Lauge ganz bedeutend absorbiert wird. Der einzige Weg, den man einschlagen kann, besteht darin, daß man das Kohlendioxyd durch die geringst mögliche Menge ganz konzentrierter Kalilauge absorbiert, wodurch der Fehler, verursacht durch die Absorption des Stickoxyduls durch die Lauge, auf ein Minimum herabgedrückt wird und den Rest nach Seite 599 weiter untersucht.



Stickstoff; Mol.-Gew. = 28.02.<sup>1)</sup>

Dichte = 0.96727<sup>2)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.2505 g.

Molarvolum = 22.41 l.

Kritische Temperatur = -149° C.

Reinen Stickstoff erhält man am besten, indem man eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid in molekularem Verhältnisse erhitzt und das so entwickelte, stets geringe Spuren von Stickoxyd enthaltende Gas über glühendes Kupfer leitet.

In Wasser ist Stickstoff sehr wenig löslich; nach L. Winkler<sup>3)</sup> ist sein Absorptionskoeffizient für Wasser:

bei 0° = 0.02348; bei 5° = 0.02081; bei 10° = 0.01857;  
20° = 0.01542.

Nach Otto Pettersson und K. Sonders<sup>4)</sup> absorbiert 1 l Wasser bei 760 mm Druck aus der Luft:

bei 0° = 19.53 ccm; bei 6° = 16.34 ccm; bei 9.18° = 15.58 ccm  
und bei 14° = 14.16 ccm Stickstoff.

Stickstoff läßt sich auf gewöhnlichem gasanalytischen Wege weder durch Absorption noch durch Verbrennung bestimmen; er wird stets nach Entfernung aller übrigen Gasbestandteile als Gasrest erhalten und somit aus der Differenz von 100 ermittelt.

Bei allen technischen Gasen, welche mittels Luft hergestellt werden, besteht dieser Gasrest aus Stickstoff und geringen Mengen von Edelgasen. Diese können nach Cavendish vom Stickstoffe getrennt werden, indem man den Gasrest mit Sauerstoff mischt und starke elektrische Funken durchschlagen läßt. Der Stickstoff verbrennt hiebei vollständig zu Salpetersäure, die durch Kalilauge entfernt wird, während die Edelgase mit Sauerstoff vermennt zurückbleiben. Durch Absorption des Sauerstoffes erhält man schließlich die Edelgase rein. Noch besser läßt sich nach W. Hempel<sup>5)</sup> der Stickstoff von den Edelgasen trennen durch Absorption des ersteren durch ein glühendes Gemisch von 1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühtem Kalk und 0.25 g Natrium. Die Edelgase werden hiebei nicht absorbiert.

Bei der Explosion von Knallgas, bei Gegenwart von Luft, verbrennt, nach Bunsen, kein Stickstoff, vorausgesetzt daß nicht mehr

<sup>1)</sup> Vgl. P. A. Guye, B. B. 39, (1906) S. 1470.

<sup>2)</sup> Mittel aus der Bestimmung von Lord Rayleigh (1897) = 0.96787 und der von Leduc (1898) = 0.96717.

<sup>3)</sup> Landolt-Börnsteins Tabellen, 3. Aufl., S. 600.

<sup>4)</sup> B. B. 1880, S. 1443.

<sup>5)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (1900), S. 150.

als 30 Vol. brennbares Gas auf 100 Vol. nicht brennbares Gas vorhanden sind. Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Gasgemengen mittels der Drehschmidtschen Platinkapillare findet keine Oxydation des Stickstoffes statt.

#### Bestimmung von Gasen durch Titration des absorbierbaren Bestandteiles.

Enthält ein Gasgemenge mehrere Bestandteile, wovon zwei sich durch dasselbe Absorptionsmittel entfernen lassen, der eine Bestandteil aber sich durch Titration ermitteln läßt, so gibt die Volumabnahme nach Behandlung mit dem Absorptionsmittel die Summe der absorbierbaren Bestandteile, die Titration die Menge des einen und die Differenz die Menge des anderen Bestandteiles. Man kann bei Lösung derartiger Aufgaben sehr mannigfaltig verfahren. Es genügt, hier nur einige Beispiele anzuführen.

Chlor = Cl; Mol.-Gew. = 70.90.

Dichte = 2.488 (Luft = 1). Litergewicht = 3.2164 g.

Molarvolum = 22.042 l.

Kritische Temperatur =  $+146^{\circ}$  C.

#### Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes im elektrolytischen Chlorgase.<sup>1)</sup>

Ich benützte hierzu mit bestem Erfolge den in Fig. 107 abgebildeten Apparat.

Das vollständig trockene Meßgefäß *B*, welches von Hahn bis Hahn ein genau bekanntes Volumen, am besten 100 *ccm* faßt, füllt man, durch Einleiten von unten, mit dem zu untersuchenden Gas, nachdem dasselbe eine lange Chlorkalziumröhre passiert hat.<sup>2)</sup> Nach ca. 5—10 Minuten ist die Luft sicher vollständig durch das Probegas verdrängt. Man schließt zuerst den unteren Dreiweghahn, hierauf den oberen einfach durchbohrten Hahn und notiert Temperatur und Barometerstand.

Nun verbindet man die untere Spitze der Bürette mit dem Schlauche des Reservoirs *N*, dreht den Hahn so, daß das Reservoir mit der äußeren Luft kommuniziert, spült durch Eingießen von Wasser die untere Spitze der Bürette und des Hahnes gehörig aus und

<sup>1)</sup> Nach F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 1930.

<sup>2)</sup> Es ist unbedingt notwendig, zu diesem Versuche vollkommen trockenes Gas anzuwenden. Ist die Bürette mit Wasser benetzt, so absorbiert letzteres erhebliche Mengen Chlor, welche zwar beim Ablesen des Gasvolums keinen Fehler verursachen, einen sehr erheblichen dagegen bei der Titration.

schließt hierauf den Hahn. Nun bringt man 100 *ccm* einer Lösung von Kaliumarsenit (bereitet durch Lösen von 4.95 *g*  $\text{As}_2\text{O}_3$  in verdünnter Kalilauge und Entfärben der durch Phenolphthalein rot gefärbter Flüssigkeit (durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und verdünnen zum Liter)<sup>1)</sup> in *N*, und treibt durch Zusammenpressen des Schlauches mit den Fingern etwa eingesackte Luft durch die Flüssigkeit in *N* hinaus, stellt *N* hoch und öffnet den unteren Hahn, wodurch ein wenig Arsenitlösung in die Bürette hineingepreßt wird. Durch Neigen der Bürette bewirkt man, daß deren Wandung von der Arsenitlösung benetzt wird. Das Chlor wird langsam absorbiert, was an dem stetigen Steigen der Flüssigkeit erkannt werden kann. Sobald keine weitere Absorption mehr stattfindet, schließt man den unteren Hahn und läßt durch mehrmaliges Umkehren und wieder Aufrichten der Bürette die übrig gebliebene Gasblase sich durch die ganze Flüssigkeitsschicht hin und her bewegen. Nach 1 bis 2 Minuten kann man sicher sein, daß die Absorption des Chlors beendet ist. Um nun das Kohlendioxyd vollends zu absorbieren, senkt man das Rohr *N*, gießt 10 *ccm* Kalilauge (1 : 2) in den Trichter, öffnet den oberen Hahn und saugt die Kalilauge sorgfältig in die Bürette hinein, worauf der Hahn geschlossen und der Gasrest, durch mehrmaliges Aufrichten und Umkehren der Bürette, innig mit der Lauge in Berührung gebracht wird.

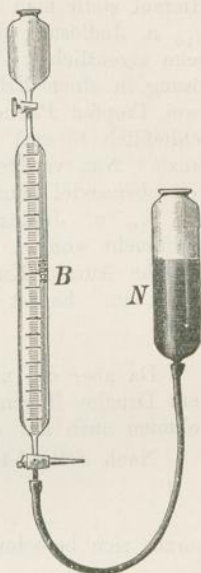


Fig. 107.

Nachdem die Flüssigkeit in der Bürette und in dem Niveaurohre auf gleiche Höhe gebracht worden sind, liest man ab. Der nicht absorbierte Gasrest von dem angewandten Gasvolumen abgezogen, gibt das Volum des Chlors  $\pm$  dem Kohlendioxyd an. Zur Bestimmung des Chlors entleert man bei geschlossenem Dreiveghahne den Inhalt des Niveaurohres *N* in einen großen Erlenmeyerkolben. Zum Schlusse dreht man den Dreiveghahn so, wie in der Figur angegeben, damit die in dem Schlauche verbleibende Flüssigkeit abfließen kann. Nun entfernt man den Schlauch von der Bürette und spült diesen sowie *N* mit destilliertem Wasser wiederholt aus, läßt den Inhalt der Bürette in den Kolben fließen und wäscht durch Eingießen von Wasser in den Trichter gehörig aus.

<sup>1)</sup> Es geht nicht an, eine gewöhnliche, mit Natriumbikarbonat hergestellte Arsenigsäurelösung zur Absorption des Chlors zu verwenden, weil sich dabei so viel Kohlendioxyd entwickelt, so daß es nicht möglich ist, genügend Lösung in die Bürette zu bringen, um alles Chlor zu absorbieren.

Man versetzt nun den Inhalt des Kolbens mit zwei Tropfen Phenolphthalein und hierauf mit Salzsäure bis eben zur Entfärbung, fügt 60 *ccm* Natriumbikarbonatlösung (35 *g* in 1 *l* Wasser gelöst) und Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zurück. Es seien hiezu *t ccm* verbraucht. Hierauf stellt man den Wirkungswert der arsenigen Säure gegen die  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung fest, und zwar unter denselben Bedingungen, wie beim eigentlichen Versuche. Man mißt also 100 *ccm* der Arsenitlösung in einen Erlenmeyerkolben ab, fügt 10 *ccm* Kalilauge (1:2), zwei Tropfen Phenolphthalein, dann Salzsäure bis zur Entfärbung und schließlich 60 *ccm* Natriumbikarbonatlösung (35 *g* auf 1000  $H_2O$ ) hinzu. Nun verdünnt man mit Wasser, bis das Volum der Flüssigkeit ebensoviele beträgt, wie beim eigentlichen Versuche, und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung. Es seien hiezu *T ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung verbraucht worden. Die Differenz  $T - t$  mit  $1 \cdot 1021$ <sup>1)</sup> multipliziert gibt die Anzahl Kubikzentimeter Chlorgas von 0° C und 760 *mm* Druck an. Es ist also:

$$V'_0 = (T - t) \cdot 1 \cdot 1021.$$

Da aber das ursprüngliche Gas bei der Temperatur  $t^0$  und unter dem Drucke *B* gemessen wurde, so muß man das gefundene Chlorvolumen auch auf diese Temperatur und diesen Druck umrechnen.

Nach Seite 546 ist:

$$V'_0 = \frac{V' \cdot B \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

woraus sich berechnet:

$$V' = \frac{V'_0 \cdot 760 \cdot (273 + t)}{B \cdot 273}$$

War das Volum des angewandten Gases *V*, das Volum des Gasrestes (erhalten nach Behandlung mit Kaliumarsenit und Kalilauge) *R*, so hat man:

<sup>1)</sup> Diese Zahl 1·1021 berechnet sich aus der Dichte des Chlors bei 20° = 2·488 (vgl. F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 1930, ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 47 (1905), S. 446), denn

$$\frac{70 \cdot 9}{0 \cdot 0012928 \cdot 2 \cdot 488} = 22042 \text{ ccm}$$

folglich nehmen 35·45 *g* Chlor bei 0° und 760 *mm* 11021 *ccm* ein. In der oben zitierten Abhandlung ist für das Molarvolum des Chlors die Zahl 22039·2 *ccm* angegeben, weil für die Dichte der Luft die abgerundete Zahl 0·001293 bei der Berechnung verwendet wurde.

Bei der Analyse von chlorreichen Gasen erhält man unter Zugrundelegung des beobachteten Molarvolums 22·042 *l* für Chlor stets richtige Zahlen; über die Analyse von chlorarmen Gasgemischen liegen noch keine Versuche vor, aber man wird sicher auch dann richtigere Zahlen, als bei Anwendung des theoretischen Molarvolums 22·41 *l* erhalten.

$$\begin{array}{r} \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{Rest} = \text{V} \\ \text{Rest} = \text{R} \\ \hline \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 = \text{V} - \text{R} \\ - \text{Cl}_2 = \text{V}' \\ \hline \text{CO}_2 = \text{V} - (\text{R} + \text{V}') \end{array}$$

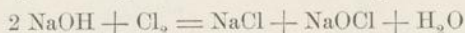
und in Prozenten:

$$\text{V} : [\text{V} - (\text{R} + \text{V}')] = 100 : x$$

$$x = \frac{[\text{V} - (\text{R} + \text{V}')] \cdot 100}{\text{V}} = \% \text{ CO}_2$$

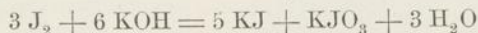
Bemerkung: Früher führte ich diese Analyse in der Weise aus, daß ich Chlor + Kohlendioxyd durch 5%ige Natronlauge absorbierte und dann das Chlor, das in Lösung als Natriumhypochlorit vorhanden sein sollte, mittels arseniger Säure titrierte.

Diese Methode ist nicht ganz genau, da die Absorption des Chlors durch die Lauge nicht glatt nach der Gleichung



verläuft; es bilden sich vielmehr stets geringe Mengen Chlorat, die der Titration entgehen. <sup>1)</sup> Offerhaus <sup>2)</sup> führt daher die Bestimmung in der Weise aus, daß er das Gas in zwei Büretten auffängt; in der einen bestimmt er Chlor und Kohlendioxyd mittels Kalilauge, in der anderen absorbiert er das Chlor mittels Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Dies ist eine unnötige Komplikation, die die Anwendung von zwei Büretten und des teuren Jodkaliums erfordert. Zieht man aber doch vor, mit Jodkalium zu arbeiten, was ich nicht empfehle, so kann man die Analyse auch mit einer Bürette ausführen. Man absorbiert zuerst das Chlor mittels 10%iger Jodkaliumlösung, läßt dann Kalilauge (1:2) von oben in die Bürette hinein, wobei das ausgeschiedene Jod nach der Gleichung



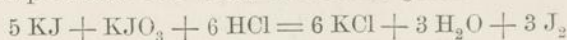
in Jodid und Jodat verwandelt (die Lösung wird fast farblos) und das Kohlendioxyd quantitativ absorbiert wird.

<sup>1)</sup> Der hiebei begangene Fehler beträgt fast konstant 0.77% Chlor. Man kann daher recht wohl nach der ursprünglichen Methode arbeiten, wenn es auf weniger genaue Analysen ankommt; man muß nur zu den gefundenen Prozent Chlor 0.7% addieren. Vgl. O. Steiner, l. c. ferner F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, l. c.

Würde man aus dem durch Titration gefundenen Gewichte Chlor unter Zugrundelegung des Theoretischen Molarvolums berechnen, so würde man einen sehr erheblichen Fehler begehen, trotz Chloratbildung fände man für elektrolytisches Chlorgas ca. 0.9% zu viel Chlor.

<sup>2)</sup> Cl. Winkler, Industriegase II, S. 318 und Offerhaus Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 1033; ferner Lunge-Böckmann, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, II, S. 501 und O. Steiner Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, S. 327.

Um nun das Jod zu bestimmen, läßt man den Inhalt der Burette zu einer salzsauren Jodkaliumlösung fließen, wobei alles dem Chlor entsprechende Jod wieder in Freiheit gesetzt



und mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

Die Methode hat aber gegenüber der oben geschilderten Arsenitmethode keine Vorzüge und ist zudem nicht ganz so genau.

Neuerdings hat Schloetter (Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 301) eine andere Methode zur Untersuchung von elektrolytischem Chlorgas angegeben. Er absorbiert das Chlor mittels Hydrazinsulfat, das für je 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff entwickelt, und sodann das Kohlendioxyd durch Natronlauge.

Da ich über diese Methode keine Erfahrung habe, so begnüge ich mich mit dieser kurzen Angabe.

#### Untersuchung des nicht absorbierbaren Gasrestes.

Da nach Absorption von Chlor und Kohlendioxyd der Rest meist zu klein ist, um weitere zuverlässige Versuche damit anzustellen, so geht man von einer größeren Gasprobe aus. Sehr brauchbar fand ich

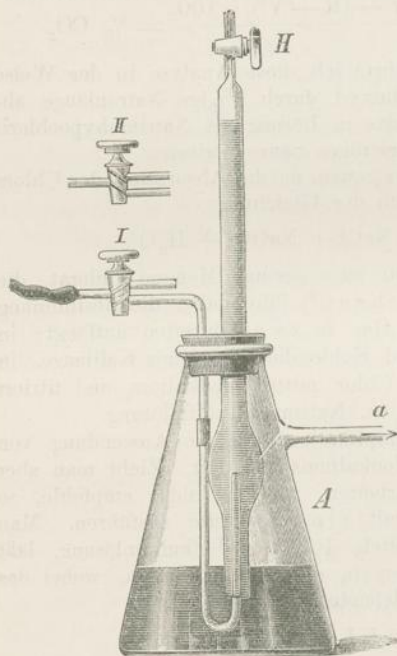


Fig. 108.

den in Fig. 108 abgebildeten Apparat. Der dickwandige Filtrierkolben *A* faßt  $1\frac{1}{2}$  l; er wird mit ca. 500 ccm starker Kalilauge beschickt und die Absorptionsröhre mit Hahn *H* in demselben luftdicht befestigt.

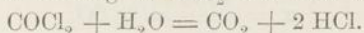
**Handhabung:** Zunächst füllt man das Absorptionsrohr, durch Saugen bei *H*, ganz mit Kalilauge an, worauf *H* geschlossen wird. Dann wird der Patenthahn in Stellung *II* gedreht und durch Saugen an dem linken Ansatzrohre desselben das Einleitungsrohr genau bis zum Hahn gefüllt. Letzteren dreht man in Stellung *I* verbindet das linke Ansatzrohr mittels eines kurzen Gummischlauches und eines

langen Glasrohres mit der Gasquelle und saugt mehrere Liter des Gases durch diese Röhre, indem man das obere rechte Ansatzrohr des Hahnes mit einem Aspirator in Verbindung setzt. Sobald man annehmen kann, daß alle Luft aus der Röhrenleitung vertrieben ist, gibt man dem Hahn die Stellung *II*, verbindet den Aspirator bei *a* mit dem Kolben *A* und erzeugt in diesem etwas Minderdruck, wobei sich das Gas sofort in dem Absorptionsrohre anzusammeln beginnt. Chlor und Kohlendioxyd werden vollständig absorbiert und der Gasrest sammelt sich im oberen Teile des Absorptionsrohres. Man läßt das Gas so lange einströmen, bis man 50—70 *ccm* Gasrest erhält; dann wird Hahn *I* geschlossen, der Aspirator entfernt, der Gasrest in die Hempelsche Gasbürette hinüber gezogen und nach bereits angegebenen Methoden analysiert.

60·9 *ccm* Gasrest eines elektrolytischen Chlorgases<sup>1)</sup> gaben:

Sauerstoff	= 40·7	O = 66·8%
Kohlenoxyd	= 2·6	und in Prozenten: CO = 4·3%
Stickstoff	= 17·6	N = 28·9%
	60·9	100·0

An der Kohlenelektrode (Anode) wird nicht nur Chlor, sondern auch Sauerstoff in geringer Menge entwickelt. Letzterer greift die Kohle der Elektrode an, unter Bildung von Kohlenmonoxyd, das sich mit dem Chlor größtenteils zu Phosgen (COCl<sub>2</sub>) verbindet, welches durch Wasser unter Bildung von CO<sub>2</sub> und HCl verseift wird:



Hiedurch erklärt sich der CO<sub>2</sub>- und CO-Gehalt des elektrolytischen Chlorgases.

**Chlorwasserstoff = HCl; Mol.-Gew. = 36·458.**

Dichte = 1·2692 (Luft = 1). Litergewicht = 1·6295 *g*

Molarvolum = 22·29 *l*.

Kritische Temperatur = + 52° C.

Chlorwasserstoff wird aus Gasgemischen durch Absorption mittels titrierter Lauge bestimmt.

**Schwefeldioxyd; Mol.-Gew. = 64·06.**

Dichte = 2·2693 (Luft = 1). Litergewicht = 2·9267 *g*.

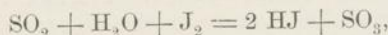
Molarvolum = 21·89 *l*.

Kritische Temperatur = + 155° C.

<sup>1)</sup> Bestehend aus: Cl = 99·0  
 CO<sub>2</sub> = 0·6  
 Rest = 0·4  
 100·0

Zur Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes der Kiesofengase saugt man nach F. Reich mittels eines Aspirators so viel des zu untersuchenden Gases durch eine gemessene, durch Stärke blaugefärbte Probe  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung, bis die letztere entfärbt ist. Die Menge des durchgesogenen Gases ergibt sich aus dem aus dem Aspirator ausgeflossenen Wasser + dem absorbierten  $\text{SO}_2$ .

Es seien beispielsweise 10 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entfärbt worden, nachdem V *ccm* Wasser bei einer Temperatur von  $t^\circ$  C und B *mm* Barometerstand aus dem Aspirator ausgeflossen waren. Da sich bei der Absorption des  $\text{SO}_2$  durch die Jodlösung folgende Reaktion abspielt:



so berechnet sich die Menge des absorbierten  $\text{SO}_2$ , trocken gemessen bei  $0^\circ$  und 760 *mm* Druck, zu 10·95 *ccm*, denn 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entspricht 1·0945 *ccm*  $\text{SO}_2$  und 10 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entsprechen 10·95 *ccm*  $\text{SO}_2$ .

Somit ist das Volumen des zur Analyse verwendeten Gases gleich

$$\frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + 10 \cdot 95 \text{ ccm} = V_1$$

woraus sich der Prozentgehalt an  $\text{SO}_2$  berechnet zu:

$$V_1 : 10 \cdot 95 = 100 : x$$

$$x = \frac{1095}{V_1} = \text{‰} \text{SO}_2$$

Weitere Beispiele für Gasanalysen, bei welchen der absorbierte Bestandteil durch Titration ermittelt wird, haben wir bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes von aus Mineralquellen entweichenden Gasen (siehe unten) und bei der Pettenkoferschen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft (vgl. S. 461) kennen gelernt.

**Schwefelwasserstoff =  $\text{H}_2\text{S}$ ; Mol.-Gew. 34·076.**

Dichte = 1·1895 (Luft = 1). Litergewicht = 1·5378.

Molarvolum = 22·16 *l*.

Kritische Temperatur =  $100^\circ$  C.

**Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in Gasgemischen.**

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in den aus Mineralquellen entströmenden Gasen verfährt man wie folgt:<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell, Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden (Kanton. Aargau), Aarau 1897.



Man senkt einen 2—3 l fassenden Glstrichter, der durch das mittels den Steinen *s* beschwerten Brettergerüst *B* getragen wird, in die Quelle Fig. 109. Nun entfernt man Schlauch *d* von dem Kolben *a*, öffnet Hahn *h* und füllt den Trichter durch Saugen bis dicht unter dem Pfropfen und schließt hierauf *h*. Sobald das im Trichter befindliche Wasser durch aufsteigendes Quellgas verdrängt ist, verbindet man den Kolben *a* einerseits mit Hahnrohr *h*, andererseits mittels eines langen Schlauches direkt mit dem Aspirator *A* und saugt, durch Öffnen des Hahnes *H* am Abflußrohre der Saugflasche *A*, das Gas in raschem Tempo durch den Kolben *a* und schließt Hahn *h*, sobald das Wasser im Trichter *T* den Pfropfen

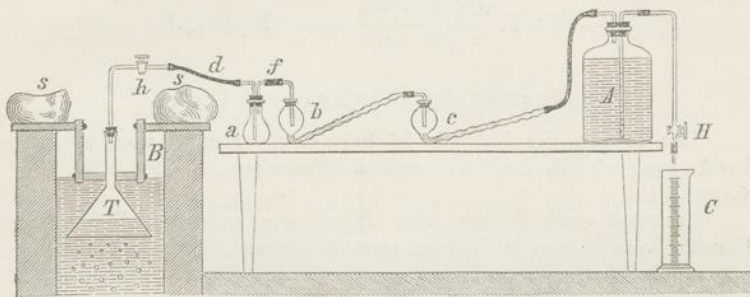


Fig. 109.

erreicht. Man läßt den Trichter sich wieder mit Gas füllen, das man abermals durch *a* saugt. Diese Operation wiederholt man noch zweimal. Dadurch wird die im Trichterhalse, Rohr *h*, Schlauch *d* und Kolben *a* enthaltene Luft völlig durch Quellgas verdrängt. Etwa mitgerissene Wassertropfen bleiben im Kolben *a*. Nun beschickt man die Zehnkugelhöhre *b* mit 10 ccm  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung, *c* mit 10 ccm  $\frac{1}{100}$  n. Natriumthiosulfatlösung, verbindet *a* rasch mit *b* mittels eines kurzen Gummischlauches *f* und *c* mit dem Aspirator *A*. Unterdessen hat sich der Trichter *T* wieder mit Gas angefüllt. Jetzt stellt man unter das Abflußrohr der Saugflasche *A* den Meßzylinder *C*, öffnet *H* und hierauf ganz langsam *h* und läßt das Gas blasenweise durch die Absorptionsflüssigkeiten in *b* und *c* streichen, bis die Jodlösung hell gelb, aber nicht entfärbt ist, schließt dann zuerst *H* und nach etwa 2 Minuten *h*. Nun gießt man den Inhalt von *c* in *b*, fügt Stärke hinzu und titriert mit  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung Überschuß des Thiosulfats (= *n* ccm) zurück<sup>1)</sup> (vgl. S. 500) und liest den Stand des Wassers im Zylinder *C* (*V* ccm) die Temperatur des Zimmers (*t*), und den Barometerstand *B* ab; *w* ist gleich der Wasserdampfspannung bei Zimmertemperatur *t*.

<sup>1)</sup> Die hierzu verbrauchte Jodlösung ist äquivalent dem absorbierten Schwefelwasserstoffe.

Bei der Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Quellgases ist zu beachten, daß das zur Analyse gelangte Gasvolum gleich ist dem in *C* ausgeflossenen Wasserquantum *V ccm* + dem durch die Jodlösung absorbierten Volum Schwefelwasserstoff; da aber bei Mineralwässern diese Menge gegenüber dem analysierten Gasvolum sehr klein ist, so kann man das hier vernachlässigen. Ferner ist zu beachten, daß das Gas wie es der Quelle entströmt eine andere Temperatur besitzt, als bei der Analyse; man muß daher sämtliche Volume auf die Temperatur der Quelle reduzieren. Der Gehalt des Quellgases an Schwefelwasserstoff pro Liter bei Quelltemperatur *t'* und dem mittleren Barometerstand des Ortes *B*, berechnet sich zu:

$$307.77 \cdot \frac{n \cdot (273 + t)}{v \cdot (B - w)} = \text{ccm H}_2\text{S } \%_{100} \cdot 1)$$

#### Bestimmung des Äthylens nach Haber.

Das Prinzip der Methode ist Seite 562 erläutert worden. Die Bestimmung wird in der Bunte'schen Bürette (vgl. S. 594, Fig. 106) ausgeführt.

Zunächst ermittelt man den Inhalt des untersten Teiles der Bürette, vom letzten Teilstriche abwärts bis zum Hahn, durch Auswägen mit Wasser, wobei das nachfließende Wasser berücksichtigt werden muß. Hierauf bringt man ca. 90 *ccm* des zu untersuchenden Gases in die Bürette und beobachtet die Temperatur und den Barometerstand. Dann saugt man die Flüssigkeit, genau wie auf Seite 595 beschrieben, bis zum Hahn ab,<sup>1)</sup> gießt etwas Bromwasser in eine kleine Porzellanschale und läßt ca. 10 *ccm* davon in die Bürette emporsteigen, läßt das Volum des Bromwassers ab, und läßt, um das noch in der Spitze befindliche Bromwasser ebenfalls in die Bürette zu bringen, noch 2—3 *ccm* Wasser einsteigen.

Nun benetzt man die ganze Wandung der Bürette, durch Neigen und Drehen der letzteren mit Bromwasser, wobei das Äthylen rasch absorbiert wird. Um den Überschuß des Broms zu ermitteln, läßt man nach zwei bis drei Minuten eine starke Jodkaliumlösung von unten in die Bürette emporsteigen und schüttelt kräftig. Nun entleert man den Büetteninhalt in einen Erlenmeyerkolben, spült die Bürette gehörig mit Wasser nach und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Hierauf bestimmt man den Titer des verwendeten Bromwassers, indem man eine Probe der Lösung in eine Schale gießt und hievon 10 *ccm* abpipettiert, in eine Jodkalium-

<sup>1)</sup> In dieser Formel figurirt die Quelltemperatur *t'* nicht, weil das Gas bei der Abmessung sich auf die Zimmertemperatur *t* abkühlt.

<sup>2)</sup> Nach ca. einer Minute sammeln sich oberhalb des Hahnes infolge des Nachlaufens des Wassers einige Tropfen des letzteren an, die man sorgfältig durch Absaugen entfernt.

lösung fließen läßt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Berechnung wird an Hand eines Beispiels am verständlichsten sein.

Beispiel: Es wurde ein Gas, bestehend aus 90 Volumen Luft und 10 Volumen Äthylen, zur Analyse verwendet.

Angewandt 91·2 *ccm* Äthylenluft.

Temperatur = 18·3° C; Barometerstand = 725 *mm*.

Wassertension bei 18·3 C = 15·6 *mm* Quecksilber.

Ungeteilter Raum der Bürette . . . = 6·10 *ccm*

Ableseung des eingeführten Bromwassers = 10·00 *ccm*

Angewandtes Bromwasser . . . . . = 16·10 *ccm*

Titer des Bromwassers:

10 *ccm* Bromwasser entsprechen 12·0 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, daher entsprechen die verwendeten 16·10 *ccm* Bromwasser 19·32 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

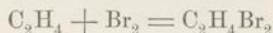
Nun haben wir:

16·1 *ccm* Bromwasser . . . . . = 19·32 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung

16·1 *ccm* Bromwasser + Äthylen . . = 12·23 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung

Das Äthylen entspricht daher . . = 7·09 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung.

Da die Absorption des Äthylens durch Bromwasser nach der Gleichung



sich abspielt, so ergibt sich, daß:

2 Br = 2 J = 20000 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat = 22008<sup>1)</sup> *ccm* Äthylen, und da 1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfat 1·1004 *ccm* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entsprechen, so entsprechen die verbrauchten 7·09 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Lösung: 7·09 · 1·1004 = 7·94 *ccm* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 0° und 760 *mm* oder = 9·10 *ccm* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 18·3° und 725 *mm* feucht.

Das Gas besteht daher aus:

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 9·10

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 9·98<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

und in Prozenten:

Luft = 82·10

Luft = 90·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

92·20

100·00

Ganz vorzüglich eignet sich diese Methode, um in Leuchtgas das Äthylen neben Benzoldampf zu bestimmen. In einer Probe bestimmt man die Summe beider durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser und in einer zweiten Probe wie oben angegeben das Äthylen.

<sup>1)</sup> Vergl. S. 558.

### Gasvolumetrische Methoden.

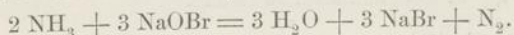
Wird bei einer chemischen Reaktion ein Gas entwickelt, so läßt sich aus dem Volumen des letzteren auf das Gewicht des das Gas entwickelnden Körpers schließen.

Beispiele hiezu führten wir bereits bei der Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes von Karbonaten (vgl. S. 289, 292, 296), des C-Gehaltes von Stahl und Eisen (vgl. S. 303 und 305) und des  $\text{NO}_3$ -Gehaltes von Nitraten (vgl. S. 342) an.

Wir wollen nun noch einige wichtige Bestimmungen dieser Art hier anführen.

#### Bestimmung des Ammoniakgehalts von Ammonsalzen.

Diese zuerst von Knop<sup>1)</sup>, später von P. Wagner<sup>2)</sup> modifizierte Methode beruht darauf, daß Ammoniak durch Natriumhypobromit, unter Abgabe von Stickstoff oxydiert wird:



Der Stickstoff wird in einem Meßgefäße (Azotometer) aufgefangen und gemessen.

Berechnet man aus dem Volumen des Stickstoffes die Menge des Ammoniaks, so erhält man stets zu niedrige Zahlen, die man früher durch die Annahme zu erklären suchte, daß Stickstoff als solcher von der Bromnatronlauge gelöst und daher zurückgehalten werde. Heute wissen wir, daß das nicht der Fall ist. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht alles Ammoniak nach obiger Gleichung zu Wasser und Stickstoff oxydiert, sondern es bilden sich stets geringe Mengen von Ammoniumhypobromit; daher erhält man zu wenig Stickstoff. Wird aber die Zersetzung bei  $100^\circ \text{C}$  ausgeführt, so verläuft die Reaktion nach obiger Gleichung quantitativ. Das Arbeiten bei so hoher Temperatur würde natürlich die Methode außerordentlich komplizieren; daher zieht man vor, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten und eine Korrektion anzubringen.

#### Erfordernisse:

1. Eine Chlorammoniumlösung erhalten durch Lösen von 8.3544 g reinsten sublimierten Salzes zu 500 ccm.

10 ccm dieser Lösung entwickeln bei  $0^\circ$  und 760 mm 35 ccm  $\text{N}_2$ .

2. Bromnatronlauge. 100 g Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst, auf 1250 ccm verdünnt und nach dem Abkühlen durch Einstellen in kaltes Wasser, mit 25 ccm Brom versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum abgekühlt.

<sup>1)</sup> Ch. Zentralbl. 1860, S. 243.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XIII (1874), S. 383 und ebenda XV (1876), S. 250.

Diese Lösung muß in wohl verschlossener Flasche und vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

3. Ein Azotometer. Statt des Wagnerschen Azotometers<sup>1)</sup> kann man Lunges Universalapparat, Fig. 53 b, S. 294 oder irgend einen anderen Meßapparat verwenden.

#### Ausführung der Bestimmung.

In die kleine Wagnersche Zersetzungsflasche Fig. 53 a, S. 294, bringt man 10 *ccm* der Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt, und in das auf dem Boden der Flasche *H* angeschmolzene, 60 *ccm* fassende Gläschen *L* 40–50 *ccm* der Bromlauge, verbindet die Flasche mit dem ganz mit Quecksilber gefüllten Meßgefäße *A*,<sup>2)</sup> öffnet *b* und senkt das Niveaurohr *B*. Nun neigt man die Wagnersche Flasche *H* so, daß etwas von der Bromlauge zu der Salmiaklösung fließt und schwenkt sachte. Sofort beginnt unter Erwärmung der Flüssigkeit eine lebhaft Stickstoffentwicklung. Sobald diese nachläßt, läßt man mehr von der Bromlösung zufließen etc., bis sich schließlich alle Bromlauge in dem äußeren Raume *H* befindet. Sobald nach einigem Schütteln kein Gas mehr entwickelt wird, stellt man das Zersetzungsgefäß in Wasser von Zimmertemperatur und liest nach zehn Minuten, wie auf S. 293 angegeben, ab. Das so gefundene auf 0° und 760 *mm* reduzierte Volumen *V* wird kleiner sein als 35, entspricht aber dem in 10 *ccm* der Chlorammoniumlösung enthaltenen Ammoniak, also 0.026591 *g* NH<sub>3</sub>.

Man führt eine Reihe solcher Bestimmungen aus und nimmt das Mittel.

Hierauf wägt man eine Menge des zu analysierenden Ammonsalzes ab, löst in Wasser und verdünnt so, daß 10 *ccm* der Lösung ca. dieselbe Menge Stickstoff enthalten, wie die Normallösung. Man habe z. B. aus *a g* eines Ammonsalzes *V*<sub>1</sub> *ccm* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* gefunden, so ist:

$$V : V_1 = 0.026591 : x$$

$$x = \frac{V_1 \cdot 0.026591}{V}$$

und in Prozenten:

$$\frac{V_1 \cdot 2.6591}{V \cdot a} = \% \text{ NH}_3. ^3)$$

<sup>1)</sup> l. c.

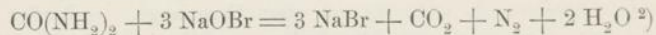
<sup>2)</sup> Vorher aber bringt man die Zersetzungsflasche durch Einstellen in Wasser auf Zimmertemperatur, wobei Hahn *b* entfernt wird.

<sup>3)</sup> Lunge (Lunge-Büchmann Ch. techn. Untersuchungsmethoden II, S. 168) bedient sich bei dieser Bestimmung nicht der empirischen Salmiaklösung, sondern addiert zu dem gefundenen Ammoniak 2.2%, entsprechend dem Verlust an Stickstoff.  $V_0 \cdot 0.001558 = g$  Ammoniak.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen stimmen genau mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen, vgl. S. 436, überein. Nur bei rhodanhaltigen Verbindungen erhält man nach der gasvolumetrischen Methode zu hohe Zahlen, weil die Rhodanverbindungen durch die Bromlauge, unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlenoxyd, zersetzt werden.<sup>1)</sup>

Es liefert daher die gasvolumetrische Bestimmung des Ammoniaks im „Gaswasser“ unzuverlässige Resultate.

Harnstoff wird durch Bromlauge ebenfalls nach der Gleichung, unter Entwicklung von Stickstoff, zersetzt:

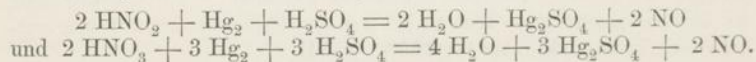


und kann daher in derselben Weise wie Ammonsalze auf gasvolumetrischem Wege bestimmt werden.

Das bei obiger Zersetzung entstehende  $\text{CO}_2$  wird von der Natronlauge zurückgehalten.

#### Bestimmung der salpetrigen- und Salpetersäure.

Prinzip. Schüttelt man die Lösung eines Nitrits oder Nitrats mit Quecksilber und überschüssiger Schwefelsäure, so wird aller Stickstoff quantitativ als Stickoxyd entwickelt:



Das Stickoxyd wird gemessen und aus dessen Volumen das Gewicht des Nitrits oder Nitrats berechnet.

Die Ausführung geschieht am besten in Lunges Nitrometer,<sup>3)</sup> Das Nitrometer ist eine Buntische Burette, bei welcher der untere Hahn fehlt und deren untere Spitze mit einer mit Quecksilber gefüllten Niveauröhre in Verbindung steht. Durch Heben der letzteren füllt man das Nitrometer, das nicht eingeteilt zu sein braucht, ganz mit Quecksilber an und schließt den unter dem Trichter befindlichen Zweiweghahn. Dann bringt man das abgewogene Nitrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, in den Trichter, senkt das Niveauröhr, saugt die Nitratlösung durch sorgfältiges Lüften des Hahnes in das Nitrometer hinein und spült hierauf den Trichter viermal durch Aufgießen und Einsaugen von je 2 bis 3 *cm* konzentrierter Schwefelsäure. Nun nimmt man das Zersetzungsrohr aus der Klammer, hält mehrmals fast horizontal und richtet plötzlich auf. Dabei mischt

<sup>1)</sup> Donath und Pollak, Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 555.

<sup>2)</sup> Diese Reaktion verläuft viel unvollkommener als mit Ammonsalzen; das Defizit an Stickstoff beträgt nach Lunge bei der Bestimmung von Harnstoff in Urin 9%. Multipliziert man daher das auf 0° und 760 *mm* reduzierte Volumen Stickstoff mit 2.952, so erhält man die richtige Menge Harnstoff.

<sup>3)</sup> B. B. 1890, S. 440 und Zeitschr. f. angew. Ch. 1890, S. 139.

sich das Quecksilber innig mit der Säure und die Zersetzung beginnt sofort. Das Schütteln wird 1–2 Minuten fortgesetzt, bis keine Volumenvermehrung des Gases mehr konstatiert werden kann. Hierauf verbindet man das Zersetzungsgefäß mittels eines kurzen Schlauches mit dem mit Quecksilber gefüllten Gasvolumeter, führt das Stickoxyd in letzteres hinein, liest das Volumen, nach Reduktion auf 0° und 760 mm, unter Anwendung des Kompensationsrohres ab (vgl. S. 294, Fig. 53) und berechnet aus dem gefundenen Volumen die Menge des NO<sub>3</sub>.

Es seien  $a$  g Nitrat zur Analyse verwendet, und  $V_0$  ccm NO gefunden worden; es verhält sich daher:

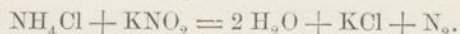
$$\begin{aligned} & \text{(NO}_3\text{)} \\ 22391 \text{ ccm} : 62 \cdot 01 &= V_0 : x \\ x &= \frac{V_0 \cdot 62 \cdot 01}{22391} \text{ g NO}_3 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$\frac{6201}{22391} \cdot \frac{V_0}{n} = 0 \cdot 27694 \cdot \frac{V_0}{a} = \% \text{ NO}_3$$

Bemerkung: Zur Analyse der „Nitrose“ wüßte ich keine Methode zu nennen, welche so exakte Resultate liefert, wie die oben beschriebene Lungesche.

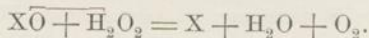
Zur Bestimmung von salpetriger Säure neben Salpetersäure auf gasvolumetrischem Wege, kocht man nach P. Gerlinger<sup>1)</sup> die neutrale Lösung beider Salze mit einer konzentrierten Lösung von Ammonchlorid, wobei sich folgende Reaktion abspielt:



Die Hälfte des entwickelten Stickstoffes entspricht daher der salpetrigen Säure. Für die Details der Ausführung dieser Bestimmung verweise ich auf Gerlingers Originalabhandlung.

#### Wasserstoffperoxydmethoden.

Wasserstoffperoxyd wird durch eine Menge von Substanzen oxydiert, unter Abgabe seines ganzen Sauerstoffgehaltes; es gibt also stets doppelt so viel Sauerstoff ab, als zu seiner Oxydation verwendet wird:



Da aber Wasserstoffperoxyd sich von selbst beim bloßen Stehen sehr langsam, durch Schütteln schon meßbar, und durch Schütteln bei Gegenwart von festen Substanzen (Sand etc.) recht erheblich,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 1250. Vgl. ferner J. Gaihlot, Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, 6. Ser., Bd. XII, S. 9.

in Wasser und Sauerstoff spaltet, so ist es einleuchtend, daß man bei den folgenden Methoden keinen großen Überschuß an Wasserstoffperoxyd anwenden darf, und daß starkes andauerndes Schütteln peinlich vermieden werden muß.

#### Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen.

Nach Lunge führt man diese Bestimmung am besten im Gasvolumeter (S. 294, Fig. 53) aus. Um aber richtige Resultate zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, daß kein Überschuß an Wasserstoffperoxyd zugegen ist. Daher ermittelt man stets in einem Vorversuche, durch Titration mit der unbekanntenen Permanganatlösung, nach Seite 482 den genauen Wirkungswert des Wasserstoffperoxyds. Dann bringt man eine abgemessene Probe der Permanganatlösung in den äußeren Raum der Wagnerschen Zersetzungsflasche (Fig. 53a, S. 294) und versetzt mit 30 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Hierauf bringt man in das innere Gefäß der Zersetzungsflasche genau die zur Zersetzung des Permanganats erforderliche Menge des Wasserstoffperoxyds und verbindet die Flasche mit dem mit Quecksilber gefüllten Meßgefäße, indem man hiebei Hahn *b* entfernt, den man nach ca. 2—3 Minuten wieder einsetzt und so dreht, wie in der Figur angegeben ist.

Dann mischt man die beiden Flüssigkeiten, indem man, um jede Erwärmung zu vermeiden, den obersten Halsrand des Zersetzungsgefäßes zwischen Daumen und Zeigefinger faßt, um 90° neigt und nur eine Minute lang schüttelt. In dem Maße, wie sich Sauerstoff entwickelt, Sorge man stets für Minderdruck in dem Meßgefäße. Nach Beendigung der Zersetzung bringt man das Gasvolum auf Atmosphärendruck, schließt *b*, reduziert durch Kompression, wie auf Seite 293 beschrieben, auf 0° und 760 *mm* und liest ab.

Die Hälfte dieses Volumens entspricht dem vom Permanganat abgegebenen Sauerstoffe. Diese Zahl, mit 0.001429 multipliziert, gibt das Gewicht des von der angewandten Permanganatprobe abgegebenen Sauerstoffes.

Bemerkung: Die anzuwendende Menge der Permanganatlösung richtet sich selbstverständlich nach der Größe des Meßgefäßes. Faßt dasselbe 150 *ccm*, so wendet man von einer  $\frac{1}{5}$  n. Lösung 15 *ccm*, von einer  $\frac{1}{10}$  n. Lösung 40—50 *ccm* an.

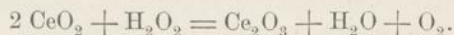
Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Wasserstoffperoxydlösung darf nicht zu konzentriert, sie soll ca. 2%ig sein. In ähnlicher Weise, wie sich mittels Wasserstoffperoxyd der aktive Sauerstoffgehalt des Permanganats bestimmen läßt, kann auch der aktive Sauerstoffgehalt des Braunsteins <sup>1)</sup> ermittelt werden.

<sup>1)</sup> Lunges Taschenbuch, 3. Aufl., S. 191.



Bestimmung des Cergehaltes von löslichen Cerisalzen.

Versetzt man eine lösliche saure Cerisalzlösung mit Wasserstoffperoxyd, so wird das Cerisalz unter Sauerstoffentwicklung zu Cerosalz reduziert:



Die Bestimmung wird genau, wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung ausgeführt. Multipliziert man die Hälfte des entwickelten Sauerstoffes mit 0.030771, so erhält man die entsprechende Menge  $\text{CeO}_2$ .<sup>1)</sup>

Bemerkung: Vermeidet man bei der Zersetzung einen großen Überschuß an Wasserstoffperoxyd, so erhält man recht brauchbare Resultate.

Siliziumfluorid =  $\text{SiF}_4$ . Mol.-Gew. = 1.544.

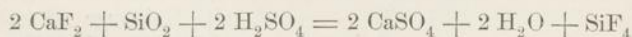
Dichte = 3.6047 (Luft = 1). Litergewicht = 4.6601 g.

Molarvolum = 22.40 l.

Bestimmung des Fluors als Fluorsilizium

nach W. Hempel und O. W. F. Oettel.<sup>2)</sup>

Prinzip: Behandelt man Kalziumfluorid und Quarzpulver mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure in einem Glasgefäße, so wird alles Fluor als Fluorsilizium ausgetrieben:



das aufgefangen und gemessen wird.

1 ccm  $\text{SiF}_4$  von 0° und 760 mm Druck entspricht: 0.00698 g  $\text{CaF}_2$   
oder: 0.00339 g  $\text{F}_2$ .

Ausführung. Eine gewogene Menge der sehr feinpulverisierten Substanz, welche übrigens keine andere durch Schwefelsäure austreibbare flüchtige Substanz enthalten darf, wird mit 3 g feinpulverisiertem und geglühtem Quarzpulver in den gut ausgetrockneten Zersetzungskolben *K* gebracht. Hierauf wird der Kolben *K* Fig. 110 durch zweimaliges Senken des Niveaurohres *N* bei offenem Hahne *H*, Schließen des letzteren und Austreiben der Luft ganz wenig evakuiert. Die Bürette *H* steht zu Anfang des Versuches nicht mit der Orsatröhre *O* in Verbindung. Durch Lüften des eingeschlifften Rohres *r* läßt man ca. 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die zuvor um jede Spur etwa darin enthaltener organischer Substanz zu zerstören, in einem Porzellantiegel längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt und

<sup>1)</sup> Unter Annahme von Ce = 140.25.

<sup>2)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden III., S. 342.

im Exsikkator über Phosphorpenoxyd erkalten gelassen wurde, in den Apparat treten und erhitzt bei offenem Hahne *H*, unter häufigem Schütteln zum Sieden. Das Quecksilberniveau im Rohre *N* wird während der ganzen Versuchsdauer um ca. 2—4 *cm* tiefer gehalten als im Meßgefäße *M*.<sup>1)</sup> Anfangs schäumt die Schwefelsäure stark, aber nach kurzem Sieden verschwindet der Schaum gänzlich, ein Zeichen der beendeten Zersetzung. Nun entfernt man die Flamme, läßt die Schwefelsäure erkalten und verdrängt alles im Kolben *K* befindliche Gas durch konzentrierte, vorher ausgekochte Schwefel-

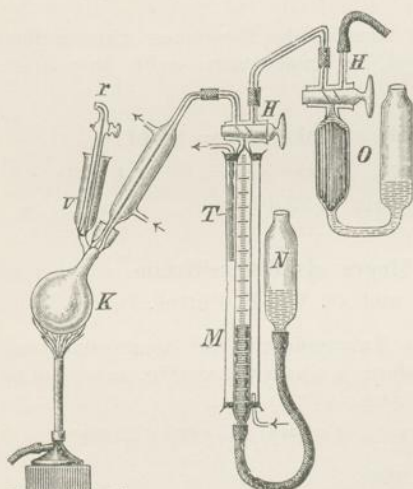


Fig. 110.

säure, die man aus dem Trichter *V* durch Lüften von *r* in den Kolben eintreten läßt. Sobald die Schwefelsäure den Hahn *H* erreicht, wird dieser geschlossen. Nach 10 Minuten bringt man das Gas, durch passende Einstellung des Niveauröhres, auf Atmosphärendruck und notiert sowohl das Volum, als auch die Temperatur am Thermometer *T*.

Jetzt treibt man das Gas in die Orsatröhre, die mit Kalilauge (1 : 2) beschickt ist. Das Fluorsilizium wird sofort absorbiert. Den Gasrest führt man in das Meßgefäß zurück und

liest nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen das Volum desselben ab. Die Differenz des Gasvolums vor und nach der Absorption gibt das Volum des Siliziumfluorids.

A. A. Koch, der diese Methode im hiesigen Laboratorium ausprobierte, fand bei Anwendung von reinem Fluorkalzium folgende Resultate :

Angewandt	Berechnet	Gefunden	Entsprechend
$\text{CaF}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_4$	$\frac{\text{SiF}_4}{\text{CaF}_2} \%$
1. 0·0146 <i>g</i>	2·09 <i>ccm</i>	2·08 <i>ccm</i>	99·52 $\frac{0}{0}$
2. 0·0159 <i>g</i>	2·28 <i>ccm</i>	2·34 <i>ccm</i>	102·63 $\frac{0}{0}$
3. 0·0442 <i>g</i>	6·34 <i>ccm</i>	6·32 <i>ccm</i>	99·68 $\frac{0}{0}$
4. 0·0723 <i>g</i>	10·38 <i>ccm</i>	10·29 <i>ccm</i>	99·13 $\frac{0}{0}$
5. 0·0947 <i>g</i>	13·59 <i>ccm</i>	13·45 <i>ccm</i>	98·97 $\frac{0}{0}$
			Mittel 99·99 $\frac{0}{0}$ $\text{CaF}_2$

<sup>1)</sup> Um das Meßgefäß vollständig trocken zu erhalten, überschichtet man das Quecksilber mit 2—3 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure.

Bemerkung: Um genaue Resultate nach dieser Methode zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, die Zersetzung ungefähr bei Atmosphärendruck vorzunehmen. Arbeitet man unter starkem Minderdrucke, so erhält man durchwegs zu niedrige Zahlen; so fand A. A. Koch, als er die Zersetzung unter sehr starkem Minderdrucke ausführte, folgende Werte:

Angewandt	Berechnet	Gefunden	Entsprechend
CaF <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	% CaF <sub>2</sub>
1. 0·1082 g	15·53 ccm	13·31 ccm	85·70%
2. 0·0942 g	13·52 ccm	13·00 ccm	96·15%
3. 0·1017 g	14·59 ccm	12·72 ccm	87·18%

also ganz unbrauchbare Resultate.

Bei diesen Versuchen bildete sich im unteren Teile des Kühlers ein weißes Sublimat, welches, sobald die kalte Schwefelsäure bei der Überführung des Fluorsiliziums aus dem Kolben in die Bürette damit in Berührung kam, reichlich Gasblasen entwickelte. Da aber alles Gas in die Bürette verdrängt wurde, glaubten wir die zu niedrigen Resultate auf die Absorption des Fluorsiliziums durch die Schwefelsäure zurückführen zu können. Diese Annahme erwies sich als irrig, denn ein gemessenes Volum Fluorsilizium veränderte sich sogar nach 24stündigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nicht. Der Fehler mußte also durch die Bildung jenes rätselhaften Sublimats, das sich im unteren Teile des Kühlers angesammelt hatte, bedingt sein. Arbeitete man bei Atmosphärendruck wie oben geschildert, so konnte nie die Bildung des weißen Sublimats konstatiert werden.

Diese elegante Methode läßt sich, nach Hempel und Scheffler,<sup>1)</sup> auch bei Gegenwart von Karbonaten zur Bestimmung des Fluors anwenden. Man absorbiert in diesem Falle das Fluorsilizium durch wenig Wasser und hierauf das Kohlendioxyd durch Kalilauge. Da aber das Wasser außer Fluorsilizium noch geringe Mengen Kohlendioxyd aufnimmt, so schüttelt man den völlig kohlendioxydfreien Gasrest wieder mit dem Wasser, wodurch das aufgenommene Kohlendioxyd wieder an das Gas abgegeben und durch Kalilauge bestimmt wird. Zieht man das so gefundene Volum von dem nach Behandeln des ursprünglichen Gases mit Wasser erhaltenen Gasrest ab, so erhält man die Menge des Fluorsiliziums. Für die näheren Details verweise ich auf die Originalabhandlung Hempels und Schefflers.

Für weitere gasvolumetrische Bestimmungen verweise ich auf Lunges Taschenbuch 3. Aufl. S. 198 und 275.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 1897, Bd. 20, S. 1.

### Bestimmung des Dampfgehalts von Gasgemischen.

Sehr häufig kommt man in die Lage, ein Gemisch von Gasen und Dämpfen in der Art zu analysieren, daß man in irgend einer Weise das Gewicht des Dampfes ermittelt, aus welchem man dessen Volum berechnet. Wir wollen dies an Hand einiger Beispiele erläutern. Die Volumeinheit eines Gasgemisches bestehend aus  $v$ , Gas und  $v_{,,}$  Dampf, stehe unter dem Drucke  $P$ , dann wird der Anteil  $v$ , den Druck  $v, P$ , der Anteil  $v_{,,}$  den Druck  $v_{,,} P$  des Gesamtdruckes tragen. Es ist daher:

$$P = v, P + v_{,,} P.$$

Die Teildrucke  $v, P$  und  $v_{,,} P$  nennt man die Partialdrucke.

Der Gesamtdruck ist also stets gleich der Summe der Partialdrucke. Ist nun der Partialdruck irgend eines der Bestandteile bekannt, so findet man das Volum durch Division durch den Gesamtdruck. Ist z. B.  $v_{,,} P = w$ , so ist:

$$\frac{v_{,,} P}{P} = \frac{w}{P} = v_{,,}$$

#### Anwendungen.

1. Reduktion von feuchten Gasvolumen auf den Trockenzustand bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck.

Es sei bei  $t^{\circ}$  und  $P$  mm Druck ein mit Wasserdampf gesättigtes Volum  $V_t$  beobachtet. Die Volumeinheit bestehe aus  $v$ , Volum trockenem Gas und aus  $v_{,,}$  Volum Wasserdampf. (Das Gas sei mit Wasserdampf gesättigt). Nun ist die Tension des Wasserdampfes bei  $t^{\circ} = w$ , ein Wert den wir der Regnaultschen Tabelle (vgl. S. 628) entnehmen. Dieser Wert  $w$  ist aber nichts anderes als der Partialdruck des Wasserdampfes; folglich ist  $P - w$  der Partialdruck des trockenen Bestandteiles und sein Volum  $v$ , ist nach obigem:

$$v, = \frac{P - w}{P} \text{ gemessen bei } t^{\circ} \text{ und } P \text{ mm Druck}$$

und auf  $0^{\circ}$  und 760 mm reduziert:

$$v'_0 = \frac{(P - w) P}{P \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)} = v'_0 = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)}$$

Ist das ursprüngliche Volum nicht = 1, sondern  $V_t$ , so ist:

$$V_0 = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot V_t$$

In ähnlicher Weise berechnet sich das Volum des Wasserdampfes bei  $0^{\circ}$  und  $760\text{ mm}$  Druck zu:

$$V''_0 = \frac{w}{760(1 + \alpha t)} \cdot V_t^1$$

2. Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft bei normalem Drucke ( $760\text{ mm}$ ) und der Temperatur  $t^{\circ}$ .

Wieviel Volum Wasserdampf enthalten  $100\text{ ccm}$  feuchte Luft bei  $0^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  und  $35^{\circ}$ ? Nach der Tabelle findet man:  $w_0 = 4.6\text{ mm}$ ;  $w_{25} = 23.5\text{ mm}$  und  $w_{35} = 41.8\text{ mm}$ , daher ist das Volum des Wasserdampfes in der Volumeinheit:

$$\frac{w_0}{760} = \frac{4.6}{760}; \frac{w_{25}}{760} = \frac{23.5}{760}; \frac{w_{35}}{760} = \frac{41.8}{760}$$

und in Prozenten bei  $0^{\circ}$ :

$$1 : \frac{4.6}{760} = 100 : x$$

$$x = \frac{460}{760} = 0.61\% \text{ Feuchtigkeit}$$

$$\text{bei } 25^{\circ} = 3.09\% \quad "$$

$$\text{bei } 35^{\circ} = 5.50\% \quad "$$

Ist das Gas nicht mit Wasserdampf gesättigt, so läßt sich nicht ohne weiteres das Verhältnis des trockenen zum feuchten Gas bestimmen. Ist aber der Feuchtigkeitsgrad bekannt, so kann dies leicht geschehen. Der Feuchtigkeitsgrad gibt an, wieviel von der möglich aufnehmbaren Dampfmenge wirklich vorhanden ist. Beträgt der Feuchtigkeitsgrad  $50\%$ , so heißt das: es könnte das Gas bei der herrschenden Temperatur genau noch einmal so viel Dampf als vorhanden aufnehmen.

Bezeichnet man den Feuchtigkeitsgrad mit  $r$ , so ist das Volum des trockenen Gases bei der betreffenden Temperatur und  $760\text{ mm}$  Druck:

$$\frac{V(P - r w)}{760}$$

und das Volum des Dampfes ist:

$$\frac{V \cdot r \cdot w}{760}$$

3. Berechnung des Gewichtes des Wasserdampfes in einem mit diesem gesättigten Luftvolum bei der Temperatur  $t^{\circ}$  und dem Drucke  $P\text{ mm}$ .

<sup>1)</sup> Nach dieser Formel wird angenommen, daß auch der Wasserdampf das Boyleschen Gesetz genau befolgt, was nicht streng der Fall ist. Für Abweichungen vgl. Clausius, Mechan. Wärmetheorie, Bd. I. (1876), S. 153.

1 *ccm* Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 *mm* 0·000801 *g*.  
 1 *ccm* Wasserdampf von  $t^0$  und  $P$  *mm* Druck nimmt bei 0° und  
 760 *mm* Druck ein Volum ein von:

$$v_0 = \frac{1, P}{760 (1 + \alpha t)}$$

und wiegt:

$$\frac{P}{760 \cdot (1 + \alpha t)} \cdot 0\cdot005801 \text{ g.}$$

Ist nun  $w$  = der Dampftension bei  $t^0$  und dem Drucke  $P$ , so ist das Volum des Wasserdampfes in dem Volum  $V_t$  unter diesen Bedingungen:

$$\frac{w \cdot V_t}{P}$$

und das Gewicht des Wasserdampfes beträgt:

$$g = \frac{P}{760 (1 + \alpha t)} \cdot 0\cdot000801 \cdot \frac{w \cdot V_t}{P} = \frac{0\cdot000801 \cdot w \cdot V_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

Kennt man das Gewicht des Wasserdampfes  $g$ , so berechnet sich das Volum der feuchten Luft  $V_t$  zu:

$$V_t = \frac{g \cdot 760 (1 + \alpha t)}{0\cdot000801 \cdot w} \text{ )}^1$$

Ist das Gas mit Wasserdampf nicht gesättigt, aber der Feuchtigkeitsgrad ( $r$ ) bekannt, so ergibt die folgende Formel das Gewicht des  $V_t$  Volum Gas enthaltenen Wasserdampfes:

$$g = \frac{0\cdot000801 \cdot r \cdot w \cdot V_t}{760 \cdot (1 + \alpha t)} \text{ Gramm.}$$

Kennt man das Gewicht des in einem gegebenen Gasvolum enthaltenen Dampfes, so berechnet sich aus obiger Gleichung der Feuchtigkeitsgrad ( $r$ ) zu:

$$r = \frac{g \cdot 760 (1 + \alpha t)}{0\cdot000801 \cdot w \cdot V_t}$$

4. Berechnung des Gewichtes von 1 *l* Kohlendioxyd- und wasserdampfhaltiger Luft bei 0° und 760 *mm* Druck.

1 *ccm* reine, trockene Luft wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0·0012928 *g*.

1 *ccm* Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0·000801 *g*.

1 *ccm* Wasserdampf ist daher 0·62 mal schwerer als 1 *ccm* Luft.

1 *ccm* CO<sub>2</sub> wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0·001977 *g*.

<sup>1)</sup> Ganz ähnlich berechnet man das Volum eines mit irgend einem Dampf gesättigten Gases, wenn das Gewicht des Dampfes und dessen Dichte bekannt sind.

Luft enthält durchschnittlich 0.03% CO<sub>2</sub>.

1 Liter trockene, CO<sub>2</sub>-haltige Luft besteht daher aus:

$$\text{Luft} = 999.7 \text{ ccm} \quad 999.7 \cdot 0.0012928 = 1.29241 \text{ g}$$

und wiegt:

$$\text{CO}_2 = \frac{0.3 \text{ ccm}}{1000.0 \text{ ccm}} \quad 0.3 \cdot 0.001977 = 0.00059 \text{ g}$$

$$1.29300 \text{ g.} = a$$

Das Volum der trockenen Luft und des Wasserdampfes bei 0° und 760 mm Druck ist:

$$\frac{760 - w}{760} + \frac{w}{760}$$

und wiegt:

$$\frac{760 - w}{760} \cdot a + \frac{w}{760} \cdot 0.62 \cdot a = a \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right)$$

d. h. 1 l feuchte Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck

$$g = 1.293 \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right) \text{ g.}$$

5. Berechnung des Gewichtes 1 Liters feuchter kohlendioxxydhaltiger Luft von t° und P mm Druck.

Ist die Wassertension = w<sub>t</sub>, so ist das Volum des feuchten Gases

$$\frac{w_t}{P} + \frac{P - w_t}{P} = 1 \text{ bei } t^\circ \text{ und } P \text{ mm Druck}$$

und bei 0° und 760 mm Druck:

$$\frac{w_t}{760 (1 + \alpha t)} + \frac{P - w_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

und wird nach 4 wiegen:

$$g = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot a + \frac{w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot a \cdot 0.62 = \frac{a (P - 0.38 \cdot w)}{760 (1 + \alpha t)}$$

oder:

$$g = \frac{0.46445 \cdot (P - 0.38 \cdot w)}{273 + t} = \text{Gewicht 1 Liters feuchter Luft von } t^\circ$$

und P mm Druck.

V Liter feuchte Luft würden daher wiegen:

$$g' = \frac{0.46445 (P - 0.38 \cdot w)}{273 + t} \cdot V.$$

Spez. Gewichte der starken Säuren bei  $\frac{15^0}{4^0}$  im luftl. Raume  
nach G. Lunge, Isler, Naef und Marchlewsky.<sup>1)</sup>

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Gewichtsprocente			Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Gewichtsprocente		
	H Cl	H NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H Cl	H NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1·000	0·16	0·10	0·09	1·175	34·42	28·63	24·12
1·005	1·15	1·00	0·95	1·180	35·39	29·38	24·76
1·010	2·14	1·90	1·57	1·185	36·31	30·13	25·40
1·015	3·12	2·80	2·30	1·190	37·23	30·88	26·04
1·020	4·13	3·70	3·03	1·195	38·16	31·62	26·68
1·025	5·15	4·60	3·76	1·200	39·11	32·36	27·32
1·030	6·15	5·50	4·49	1·205		33·09	27·95
1·035	7·15	6·38	5·23	1·210		33·82	28·58
1·040	8·16	7·26	5·96	1·215		34·55	29·21
1·045	9·16	8·13	6·67	1·220		35·28	29·84
1·050	10·17	8·99	7·37	1·225		36·03	30·48
1·055	11·18	9·84	8·07	1·230		36·78	31·11
1·060	12·19	10·68	8·77	1·235		37·53	31·70
1·065	13·19	11·51	9·47	1·240		38·29	32·28
1·070	14·17	12·33	10·19	1·245		39·05	32·86
1·075	15·16	13·15	10·90	1·250		39·82	33·43
1·080	16·15	13·95	11·60	1·255		40·58	34·00
1·085	17·13	14·74	12·30	1·260		41·34	34·57
1·090	18·11	15·53	12·99	1·265		42·10	35·14
1·095	19·06	16·32	13·67	1·270		42·87	35·71
1·100	20·01	17·11	14·35	1·275		43·64	36·29
1·105	20·97	17·89	15·03	1·280		44·41	36·87
1·110	21·92	18·67	15·71	1·285		45·18	37·45
1·115	22·86	19·45	16·36	1·290		45·95	38·03
1·120	23·82	20·23	17·01	1·295		46·72	38·61
1·125	24·78	21·00	17·66	1·300		47·49	39·19
1·130	25·75	21·77	18·31	1·305		48·26	39·77
1·135	26·70	22·54	18·96	1·310		49·07	40·35
1·140	27·66	23·31	19·61	1·315		49·89	40·93
1·145	28·61	24·08	20·26	1·320		50·71	41·50
1·150	29·57	24·84	20·91	1·325		51·53	42·08
1·155	30·55	25·60	21·55	1·330		52·37	42·66
1·160	31·52	26·36	22·19	1·335		53·22	43·20
1·165	32·49	27·12	22·83	1·340		54·07	43·74
1·170	33·46	27·88	23·47	1·345		54·93	44·28

<sup>1)</sup> Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. (1904), Bd. I, S. 419, 326, 354.



Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Gewichtsprocente		Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Gew.- Proz. $H_2SO_4$	Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Gew.- Proz. $H_2SO_4$
	$HNO_3$	$H_2SO_4$				
1·350	55·79	44·82	1·540	63·43	1·730	79·80
1·355	56·66	45·35	1·545	63·85	1·735	80·24
1·360	57·57	45·88	1·550	64·26	1·740	80·68
1·365	58·48	46·41	1·555	64·67	1·745	81·12
1·370	59·39	46·94	1·560	65·20	1·750	81·56
1·375	60·30	47·47	1·565	65·65	1·755	82·00
1·380	61·27	48·00	1·570	66·09	1·760	82·44
1·385	62·24	48·53	1·575	66·53	1·765	83·01
1·390	63·23	49·06	1·580	66·95	1·770	83·51
1·395	64·25	49·59	1·585	67·40	1·775	84·02
1·400	65·30	50·11	1·590	67·83	1·780	84·50
1·405	66·40	50·63	1·595	68·26	1·785	85·10
1·410	67·50	51·15	1·600	68·70	1·790	85·70
1·415	68·63	51·66	1·605	69·13	1·795	86·30
1·420	69·80	52·15	1·610	69·56	1·800	86·92
1·425	70·98	52·63	1·615	70·00	1·805	87·60
1·430	72·17	53·11	1·620	70·42	1·810	88·30
1·435	73·39	53·59	1·625	70·85	1·815	89·16
1·440	74·68	54·07	1·630	71·27	1·820	90·05
1·445	75·98	54·55	1·635	71·70	1·825	91·00
1·450	77·28	55·03	1·640	72·12	1·830	92·10
1·455	78·60	55·50	1·645	72·55	1·835	93·56
1·460	79·98	55·97	1·650	72·96	1·840	95·60
1·465	81·42	56·43	1·655	73·40	1·8405	95·95
1·470	82·90	56·90	1·660	73·81	1·8410	96·38
1·475	84·45	57·37	1·665	74·24	1·8415	97·35
1·480	86·05	57·83	1·670	74·66	1·8410	98·20
1·485	87·70	58·28	1·675	75·08	1·8405	98·52
1·490	89·60	58·74	1·680	75·50	1·8400	98·72
1·495	91·60	59·22	1·685	75·94	1·8395	98·77
1·500	94·09	59·70	1·690	76·38	1·8390	99·12
1·505	96·39	60·18	1·695	76·76	1·8385	99·31
1·510	98·10	60·65	1·700	77·17		
1·515	99·07	61·12	1·705	77·60		
1·520	99·67	61·59	1·710	78·04		
1·525		62·06	1·715	78·48		
1·530		62·53	1·720	78·92		
1·535		63·00	1·725	79·36		

Spezifische Gewichte von Kalium- und Natriumhydroxydlösungen  
bei 15° C.

Spez. Gew.	Proz. KOH	Proz. NaOH	Spez. Gew.	Proz. KOH	Proz. NaOH
1·007	0·9	0·61	1·252	27·0	22·64
1·014	1·7	1·20	1·263	28·2	23·67
1·022	2·6	2·00	1·274	28·9	24·81
1·029	3·5	2·71	1·285	29·8	25·80
1·037	4·5	3·35	1·297	30·7	26·83
1·045	5·6	4·00	1·308	31·8	27·80
1·052	6·4	4·64	1·320	32·7	28·83
1·060	7·4	5·29	1·332	33·7	29·93
1·067	8·2	5·87	1·345	34·9	31·22
1·075	9·2	6·55	1·357	35·9	32·47
1·083	10·1	7·31	1·370	36·9	33·69
1·091	10·9	8·00	1·383	37·8	34·96
1·100	12·0	8·68	1·397	38·9	36·25
1·108	12·9	9·42	1·410	39·9	37·47
1·116	13·8	10·06	1·424	40·9	38·80
1·125	14·8	10·97	1·438	42·1	39·99
1·134	15·7	11·84	1·453	43·4	41·41
1·142	16·5	12·64	1·468	44·6	42·83
1·152	17·6	13·55	1·483	45·8	44·38
1·162	18·6	14·37	1·498	47·1	46·15
1·171	19·5	15·13	1·514	48·3	47·60
1·180	20·5	15·91	1·530	49·4	49·02
1·190	21·4	16·77	1·546	50·6	—
1·200	22·4	17·67	1·563	51·9	—
1·210	23·3	18·58	1·580	53·2	—
1·220	24·2	19·58	1·597	54·5	—
1·231	25·1	20·59	1·615	55·9	—
1·241	26·1	21·42	1·634	57·5	—

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C nach  
Lunge und Wiernik.<sup>1)</sup>

Spez. Gew.	Proz. NH <sub>3</sub>	Spez. Gew.	Proz. NH <sub>3</sub>
1·000	0·00	0·940	15·63
0·998	0·45	0·938	16·22
0·996	0·91	0·936	16·82
0·994	1·37	0·934	17·42
0·992	1·84	0·932	18·03
0·990	2·31	0·930	18·64
0·988	2·80	0·928	19·25
0·986	3·30	0·926	19·87
0·984	3·80	0·924	20·49
0·982	4·30	0·922	21·12
0·980	4·80	0·920	21·75
0·978	5·30	0·918	22·39
0·976	5·80	0·916	23·03
0·974	6·30	0·914	23·68
0·972	6·80	0·912	24·33
0·970	7·31	0·910	24·99
0·968	7·82	0·908	25·65
0·966	8·33	0·906	26·31
0·964	8·84	0·904	26·98
0·962	9·35	0·902	27·65
0·960	9·91	0·900	28·33
0·958	10·47	0·898	29·01
0·956	11·03	0·896	29·69
0·954	11·60	0·894	30·37
0·952	12·17	0·892	31·05
0·950	12·74	0·890	31·75
0·948	13·31	0·888	32·50
0·946	13·88	0·886	33·25
0·944	14·46	0·884	34·10
0·942	15·04	0·882	34·95

<sup>1)</sup> G. Lunge, Taschenbuch, 3. Aufl. S. 266.

Tension des Wasserdampfes nach Regnault.

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
-2.0	3.955	+2.0	5.302	+6.0	6.998
1.9	3.985	2.1	5.340	6.1	7.047
1.8	4.016	2.2	5.378	6.2	7.095
1.7	4.047	2.3	5.416	6.3	7.144
1.6	4.078	2.4	5.454	6.4	7.193
1.5	4.109	2.5	5.491	6.5	7.242
1.4	4.140	2.6	5.530	6.6	7.292
1.3	4.171	2.7	5.569	6.7	7.342
1.2	4.203	2.8	5.608	6.8	7.392
1.1	4.235	2.9	5.647	6.9	7.442
1.0	4.267	3.0	5.687	7.0	7.492
0.9	4.299	3.1	5.727	7.1	7.544
0.8	4.331	3.2	5.767	7.2	7.595
0.7	4.364	3.3	5.807	7.3	7.647
0.6	4.397	3.4	5.848	7.4	7.699
0.5	4.430	3.5	5.889	7.5	7.751
0.4	4.463	3.6	5.930	7.6	7.804
0.3	4.497	3.7	5.972	7.7	7.857
0.2	4.531	3.8	6.014	7.8	7.910
0.1	4.565	3.9	6.055	7.9	7.964
0.0	4.600	4.0	6.097	8.0	8.017
+0.1	4.633	4.1	6.140	8.1	8.072
0.2	4.667	4.2	6.183	8.2	8.126
0.3	4.700	4.3	6.226	8.3	8.181
0.4	4.733	4.4	6.270	8.4	8.236
0.5	4.767	4.5	6.313	8.5	8.291
0.6	4.801	4.6	6.357	8.6	8.347
0.7	4.836	4.7	6.401	8.7	8.404
0.8	4.871	4.8	6.445	8.8	8.461
0.9	4.905	4.9	6.490	8.9	8.517
1.0	4.940	5.0	6.534	9.0	8.574
1.1	4.975	5.1	6.580	9.1	8.632
1.2	5.011	5.2	6.625	9.2	8.690
1.3	5.047	5.3	6.671	9.3	8.748
1.4	5.082	5.4	6.717	9.4	8.807
1.5	5.118	5.5	6.763	9.5	8.865
1.6	5.155	5.6	6.810	9.6	8.925
1.7	5.191	5.7	6.857	9.7	8.985
1.8	5.228	5.8	6.904	9.8	9.045
1.9	5.265	5.9	6.951	9.9	9.105

° C	Tension <i>mm</i>	° C	Tension <i>mm</i>	° C	Tension <i>mm</i>
+10·0	9·165	+14·0	11·908	+18·0	15·357
10·1	9·227	14·1	11·986	18·1	15·454
10·2	9·288	14·2	12·064	18·2	15·552
10·3	9·350	14·3	12·142	18·3	15·650
10·4	9·412	14·4	12·220	18·4	15·747
10·5	9·474	14·5	12·298	18·5	15·845
10·6	9·537	14·6	12·378	18·6	15·945
10·7	9·601	14·7	12·458	18·7	16·045
10·8	9·665	14·8	12·538	18·8	16·145
10·9	9·728	14·9	12·619	18·9	16·246
11·0	9·792	15·0	12·699	19·0	16·346
11·1	9·857	15·1	12·781	19·1	16·449
11·2	9·923	15·2	12·864	19·2	16·552
11·3	9·989	15·3	12·947	19·3	16·655
11·4	10·054	15·4	13·029	19·4	16·758
11·5	10·120	15·5	13·112	19·5	16·861
11·6	10·187	15·6	13·197	19·6	16·967
11·7	10·255	15·7	13·281	19·7	17·073
11·8	10·322	15·8	13·366	19·8	17·179
11·9	10·389	15·9	13·451	19·9	17·285
12·0	10·457	16·0	13·536	20·0	17·391
12·1	10·526	16·1	13·623	20·1	17·500
12·2	10·596	16·2	13·710	20·2	17·608
12·3	10·665	16·3	13·797	20·3	17·717
12·4	10·734	16·4	13·885	20·4	17·826
12·5	10·804	16·5	13·972	20·5	17·935
12·6	10·875	16·6	14·062	20·6	18·047
12·7	10·947	16·7	14·151	20·7	18·159
12·8	11·019	16·8	14·241	20·8	18·271
12·9	11·090	16·9	14·331	20·9	18·383
13·0	11·162	17·0	14·421	21·0	18·495
13·1	11·235	17·1	14·513	21·1	18·610
13·2	11·309	17·2	14·605	21·2	18·724
13·3	11·383	17·3	14·697	21·3	18·839
13·4	11·456	17·4	14·790	21·4	18·954
13·5	11·530	17·5	14·882	21·5	19·069
13·6	11·605	17·6	14·977	21·6	19·187
13·7	11·681	17·7	15·072	21·7	19·305
13·8	11·757	17·8	15·167	21·8	19·423
13·9	11·832	17·9	15·262	21·9	19·541

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
+22·0	19·659	+26·0	24·988	+30·0	31·548
22·1	19·780	26·1	25·138	30·1	31·729
22·2	19·901	26·2	25·288	30·2	31·911
22·3	20·022	26·3	25·438	30·3	32·094
22·4	20·143	26·4	25·588	30·4	32·278
22·5	20·265	26·5	25·738	30·5	32·463
22·6	20·389	26·6	25·891	30·6	32·650
22·7	20·514	26·7	26·045	30·7	32·837
22·8	20·639	26·8	26·198	30·8	33·026
22·9	20·763	26·9	26·351	30·9	33·215
23·0	20·888	27·0	26·505	31·0	33·405
23·1	21·016	27·1	26·663	31·1	33·596
23·2	21·144	27·2	26·820	31·2	33·787
23·3	21·272	27·3	26·978	31·3	33·980
23·4	21·400	27·4	27·136	31·4	34·174
23·5	21·528	27·5	27·294	31·5	34·368
23·6	21·659	27·6	27·455	31·6	34·564
23·7	21·790	27·7	27·617	31·7	34·761
23·8	21·921	27·8	27·778	31·8	34·959
23·9	22·053	27·9	27·939	31·9	35·159
24·0	22·184	28·0	28·101	32·0	35·359
24·1	22·319	28·1	28·267	32·1	35·559
24·2	22·453	28·2	28·433	32·2	35·760
24·3	22·588	28·3	28·599	32·3	35·962
24·4	22·723	28·4	28·765	32·4	36·165
24·5	22·858	28·5	28·931	32·5	36·370
24·6	22·996	28·6	29·101	32·6	36·576
24·7	23·135	28·7	29·271	32·7	36·783
24·8	23·273	28·8	29·441	32·8	36·991
24·9	23·411	28·9	29·612	32·9	37·200
25·0	23·550	29·0	29·782	33·0	37·410
25·1	23·692	29·1	29·956	33·1	37·621
25·2	23·834	29·2	30·131	33·2	37·832
25·3	23·976	29·3	30·305	33·3	38·045
25·4	24·119	29·4	30·479	33·4	38·258
25·5	24·261	29·5	30·654	33·5	38·473
25·6	24·406	29·6	30·833	33·6	38·689
25·7	24·552	29·7	31·011	33·7	38·906
25·8	24·697	29·8	31·190	33·8	39·124
25·9	24·842	29·9	31·369	33·9	39·344

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
+34·0	39·565	+34·4	40·455	+34·8	41·364
34·1	39·786	34·5	40·680	34·9	41·595
34·2	40·007	34·6	40·907	35·0	41·827
34·3	40·230	34·7	41·135		

Verbrennungswärme von je 1 Liter Gas gemessen bei 0° und  
760 mm Barometerstand.

G a s	bezogen auf	
	gasförm. Wasser cal.	flüssig. Wasser cal.
Kohlenoxyd . . . . .	3043	3043
Wasserstoff . . . . .	2582	3066
Methan . . . . .	8524	9491
Athylen . . . . .	13960	14930
Propylen . . . . .	20615	23180
Benzolgas . . . . .	33815	35266
Azetylen . . . . .	11266	11705
Generatorgas . . . . .	ca. 1000	—
Wassergas . . . . .	ca. 3386	ca. 3700
Dowsongas . . . . .	ca. 1400	—
Leuchtgas . . . . .	ca. 5400	—

## Sach-Register.

	Seite		Seite
<b>A.</b>			
Abdampfen von Flüssigkeiten . . . . .	25	Ammonium, gasvolumetrische Bestimmung . . . . .	612
Äthylen . . . . .	558	— kolorimetrische Bestimmung . . . . .	52
— Trennung von Benzol nach Haber . . . . .	562, 610	— Bestimmung in Trink- und Mineralwässern . . . . .	52
— Bestimmung nach Haber . . . . .	610	Analyse . . . . .	1
Alkalibikarbonate, maßanalytische Bestimmung der . . . . .	440	— Gewichts- . . . . .	1
— Bestimmung neben Karbonaten	440	— Maß- . . . . .	1
Alkalien, Trennung . . . . .	37	— direkte . . . . .	2
— Bestimmung in Silikaten . . . . .	379	— indirekte . . . . .	2
Alkalihydroxyde, maßanalytische Bestimmung der . . . . .	434	Antimon, gravimetrische Bestimmung . . . . .	157
— Bestimmung neben Karbonaten	438	— maßanalytische Bestimmung	524
Alkalikarbonate, maßanalytische Bestimmung der . . . . .	437	— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	170
— Bestimmung neben Bikarbonaten . . . . .	440	— Trennung von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium	170
Alkalimetrie . . . . .	416, 434	— Trennung von Arsen . . . . .	174
Aluminium . . . . .	69	— Trennung von Zinn . . . . .	180
— Trennung von Magnesium, Kalzium, Strontium und Baryum	88	— Trennung von Arsen und Zinn	186
— Trennung von Eisen und Uran . . . . .	88, 96	Arsen, gravimetrische Bestimmung	153
— Trennung von Eisen und Phosphorsäure . . . . .	90	— maßanalytische Bestimmung	523
— Trennung von Chrom . . . . .	93	— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	170
— Trennung von Titan . . . . .	94	— Trennung von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium . . . . .	170
— Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink . . . . .	112 ff.	— Trennung von Antimon . . . . .	174
— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142	— Trennung von Zinn . . . . .	185
Ameisensäure . . . . .	481	— Trennung von Antimon und Zinn . . . . .	186
Ammoniak, gravimetrische Bestimmung . . . . .	49	Azetylen . . . . .	561
— maßanalytische Bestimmung	436	Azidimetrie . . . . .	445
— gasvolumetrische Bestimmung	612	<b>B.</b>	
— kolorimetrische Bestimmung . . . . .	52	Baryum, gravimetrische Bestimmung . . . . .	63
Ammoniak, Bestimmung in Trink- und Mineralwässern . . . . .	52	— maßanalytische Bestimmung	441
Ammonium, gravimetrische Bestimmung . . . . .	49	Baryum, Trennung von Magnesium	67
— maßanalytische Bestimmung	436	— Trennung von Kalzium . . . . .	68
		— Trennung von Strontium . . . . .	68
		— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	88



Seite	Seite		
Baryum, Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142	Chlor, maßanalytische Bestimmung	503, 536
— Bestimmung in Gesteinen . .	379	— gasanalytische Bestimmung .	602
Benzol, Bestimmung in Gasgemengen . . . . .	560	— Bestimmung in Nichtelektrolyten . . . . .	239
— Trennung von Äthylen . 562,	610	— Bestimmung in Gesteinen . .	237
Berlinerblau, Analyse . . . . .	254	— Trennung von Brom . . . . .	246
Bittermandelwasser . . . . .	249	— Trennung von Jod . . . . .	247
Blausäure . . . . .	249	— Trennung von Cyan . . 250,	538
Blei, gravimetrische Bestimmung	128	— Trennung von Rhodan . 253,	539
— Trennung von den Metallen der V., IV. und III. Gruppe	142	Chlorate, Analyse . . 349, 486,	514
— Trennung von Kupfer . . 147,	148	Chlorgas, elektrolytisches, Untersuchung des . . . . .	602
— Trennung von Kadmium . .	148	Chlorsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	349
— Trennung von Wismut und Quecksilber . . . . .	144	— maßanalytische Bestimmung	486, 514
— Trennung von Arsen, Antimon und Zinn . . . . .	170	— Bestimmung neben Perchlorsäure . . . . .	351
Bleiperoxyd, Analyse . . . . .	515	Chlorwasserstoffsäure, gravimetrische Bestimmung . . . 234,	239
Bleiweiß, Analyse . . . . .	285	— maßanalytische Bestimmung	445, 536
Blumendraht, Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes 81 u.	467	— Trennung von Bromwasserstoffsäure . . . . .	246
Borsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	321	— Trennung von Jodwasserstoffsäure . . . . .	247
— Bestimmung neben Fluorwasserstoffsäure . . . . .	367	Chlorwasserstoffsäure, Trennung von Cyanwasserstoffsäure . .	250
— massanalytische Bestimmung	458	— Trennung von Rhodanwasserstoffsäure . . . . . 253,	539
Braunstein, Analyse . . . 481,	510	— Trennung von Schwefelwasserstoffsäure . . . . .	242
Brom, gravimetrische Bestimmung	243	Chrom, gravimetrische Bestimmung . . . . .	84
— maßanalytische Bestimmung	503, 507,	— maßanalytische Bestimmung	489, 499,
— Bestimmung in Nichtelektrolyten . . . . .	239, 243	— Bestimmung in Eisen . . .	231
— Bestimmung in Mineralwässern	507	— Trennung von Magnesium . .	88
— Trennung von Chlor . . . . .	246	— Trennung von Kalzium, Strontium und Baryum . . . . .	88
— Trennung von Jod . . . . .	247	— Trennung von Eisen . . . . .	92
Bromwasserstoffsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	243	— Trennung von Aluminium . .	93
— maßanalytische Bestimmung	507,	Chromate, gravimetrische Bestimmung . . . . .	85
— Bestimmung neben Chlor- und Jodwasserstoffsäure . . . . .	248	— maßanalytische Bestimmung	489, 499,
— Bestimmung in Mineralwässern	507	Chrom Eisenstein, Analyse . . .	390
Bronze, Analyse . . . . .	171	Chromsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	85
Büretten, Kalibrierung der . . .	407	— maßanalytische Bestimmung	489, 499,
Bunte, Apparat zur Gasanalyse	594	Cyan, gravimetrische Bestimmung	249
		— maßanalytische Bestimmung	537
<b>C.</b>			
Carius, Methode zur Aufschließung von organischen Substanzen .	239		
Cer, maßanalytische Bestimmung	511		
— gasvolumetrische Bestimmung	617		
Chlor, gravimetrische Bestimmung . . . . .	234, 239		

	Seite		Seite
Cyan, Bestimmung neben Halogenen . . . . .	538		
— Bestimmung neben Rhodan . . . . .	539		
Cyansäure . . . . .	277		
Cyanwasserstoffsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	249		
— maßanalytische Bestimmung . . . . .	537 u. 538		
<b>D.</b>			
Dowsongas . . . . .	577		
Drehschmidt, Apparat zur Gasanalyse . . . . .	585		
— Platinkapillare . . . . .	570		
<b>E.</b>			
Eindampfen von Flüssigkeiten . . . . .	25		
Eisen, gravimetrische Bestimmung — maßanalytische Bestimmung:	72		
a) nach der Permanganatmethode . . . . .	75, 470, 473		
b) nach der Kaliumdichromatmethode . . . . .	489		
c) nach der jodometrischen Methode . . . . .	521		
d) nach der Zinnchlorürmethode . . . . .	527		
e) nach der Titanochloridmethode . . . . .	529		
— elektrolytisches . . . . .	77		
— Trennung von Magnesium . . . . .	88		
— Trennung von Kalzium, Strontium und Baryum . . . . .	88		
Eisen, Trennung von Aluminium — Trennung von Aluminium und Phosphorsäure . . . . .	90		
— Trennung von Chrom . . . . .	92		
— Trennung von Titan . . . . .	93		
— Trennung von Uran . . . . .	96		
— Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink . . . . .	112		
— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142		
Elementaranalyse . . . . .	310		
Erdalkalibikarbonate, maßanalytische Bestimmung . . . . .	442		
Erdalkalihydroxyde, maßanalytische Bestimmung . . . . .	441		
Erdalkalibikarbonate, maßanalytische Bestimmung . . . . .	441		
Essigsäure . . . . .	277, 454		
Essigsäureanhydrid, Analyse . . . . .	454		
Explosionspipette nach Hempel . . . . .	570		
Exsikkator . . . . .	20		
		<b>F.</b>	
		Fahlerzanalyse . . . . .	267
		Fällungsanalyse . . . . .	531
		Ferricyanwasserstoffsäure . . . . .	255, 486
		Ferrieisen, maßanalytische Bestimmung . . . . .	521, 527, 529
		Ferrocyanwasserstoffsäure . . . . .	253, 485
		Ferroeisen, maßanalytische Bestimmung . . . . .	75, 470, 473
		— Bestimmung in Silikaten . . . . .	384
		Filtern . . . . .	16
		Fluor, Bestimmung:	
		a) in unlöslichen Fluoriden . . . . .	358
		b) in Mineralwässern . . . . .	365
		Fluorwasserstoffsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	357
		— maßanalytische Bestimmung . . . . .	453
		Flußsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	357
		— maßanalytische Bestimmung . . . . .	453
		Formaldehyd, maßanalytische Bestimmung . . . . .	526
		Formalin, maßanalytische Bestimmung . . . . .	526
		Fraktionierte Verbrennung . . . . .	571
		<b>G.</b>	
		Gasanalyse, exakte . . . . .	546, 577
		— technische . . . . .	586
		Gase, Auffangen der . . . . .	547
		Gaspipetten nach Hempel . . . . .	586
		Gaspipetten nach Drehschmidt . . . . .	556
		Gasverbrennungspipette nach Winkler-Dennis . . . . .	592
		Gasvolumetrische Methoden . . . . .	612
		Generatorgas . . . . .	577
		Gewichte, Prüfung der . . . . .	12
		Glißstrümpfe, Analyse von . . . . .	393
		Gold, Bestimmung auf nassem Wege . . . . .	187
		— Bestimmung auf trockenem Wege . . . . .	188
		— Bestimmung in Erzen . . . . .	192
		— Trennung von Silber . . . . .	191
		Goochtiiegel . . . . .	22
		Graphitbestimmung in Roheisen . . . . .	309
		<b>H.</b>	
		Halogene, Trennung voneinander . . . . .	246
		Härte, Bestimmung der Härte des Wassers . . . . .	443
		Hempel, Apparate zur exakten Gasanalyse . . . . .	556, 577

	Seite		Seite
Hempel, Apparat zur technischen Gasanalyse . . . . .	586	Kalzium, maanalytische Bestimmung . . . . .	441, 479
Hydroxylamin . . . . .	453, 485	— Trennung von Magnesium . . . . .	65
<b>I.</b>			
Indikatoren . . . . .	416	— Trennung von Baryum und Strontium . . . . .	68
Inquartation . . . . .	189	— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	88
<b>J.</b>			
Jod, gravimetrische Bestimmung	243	— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142
— maanalytische Bestimmung	503	Kapelle . . . . .	26
— Bestimmung in Mineralwässern . . . . .	505	Kieselfluorwasserstoffsäure . . . . .	368, 453
— Bestimmung in Nichtelektrolyten . . . . .	239	Kieselsäure . . . . .	369
— Trennung von Chlor . . . . .	244, 248	Kieselsäure, Trennung der löslichen von der unlöslichen . . . . .	388
— Trennung von Brom . . . . .	247	— Bestimmung der löslichen Kieselsäure im Ton . . . . .	389
Jodlösung ( <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normale) . . . . .	499	Kirschchlorbeerwasser . . . . .	249
Jodometrie . . . . .	495	Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode . . . . .	54
Jodsäure . . . . .	326	Kobalt . . . . .	107
Jodwasserstoffsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	243	— Trennung von den Erdalkalien und Magnesium . . . . .	110
— maanalytische Bestimmung	504, 537	— Trennung von den Metallen (mehrwertigen) der III. Gruppe	112
— Trennung von HBr und HCl	244, 248, 249	— Trennung von Nickel . . . . .	120
<b>K.</b>			
Kadmium, gravimetrische Bestimmung . . . . .	139	— Trennung von Mangan . . . . .	119
— Trennung von den Metallen der III., IV. und V. Gruppe . . . . .	142	— Trennung von Zink . . . . .	115
— Trennung von Blei . . . . .	148	— Trennung von den Metallen der II. Gruppe . . . . .	142
— Trennung von Kupfer 149, 150, 151		Kohlendioxid, gravimetrische Bestimmung . . . . .	281
— Trennung von Wismut (vgl. Trennung des Wismuts von Blei) . . . . .	144	— gasvolumetrische Bestimmung	289
— Trennung von Quecksilber . . . . .	144	— gasanalytische Bestimmung . . . . .	558
— Trennung von Arsen, Antimon und Zinn . . . . .	170	— maanalytische Bestimmung	459
Kalibrierung der Meßgefäße 402, 404		Kohlenoxyd, gasanalytische Bestimmung . . . . .	567
Kalium . . . . .	33	— qualitativer Nachweis . . . . .	572
— Trennung von Natrium . . . . .	37, 44	— Nachweis in der Luft . . . . .	572
Kaliumbichromat, Analyse . . . . .	34, 36	Kohlensäure, Bestimmung in Mineralwässern . . . . .	288, 550
Kaliumbijodatlsung ( <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normal) . . . . .	498	— Bestimmung in der Luft . . . . .	461
Kaliundichromatlsung ( <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normal) . . . . .	499	— freie, maanalytische Bestimmung . . . . .	459
Kaliumperkarbonat . . . . .	483	Kohlenstoff, Bestimmung in Eisen und Stahl . . . . .	300
Kaliumpermanganatlösung ( <sup>1</sup> / <sub>10</sub> normal) . . . . .	75, 463	— Bestimmung in organischen Substanzen . . . . .	310
— gasvolumetrische Titerstellung der . . . . .	616	Kupfer, gravimetrische Bestimmung . . . . .	134
Kalzium, gravimetrische Bestimmung . . . . .	60	— Trennung von den Metallen der III., IV. und V. Gruppe . . . . .	142
		— Trennung von Quecksilber . . . . .	144
		— Trennung von Blei . . . . .	147, 148
		— Trennung von Wismut . . . . .	147

	Seite		Seite
Kupfer, Trennung von Kadmium	149	Molybdän, Trennung von den Erdalkalien	213
— Trennung von Arsen, Antimon und Zinn	170	— Trennung von den Metallen der III. Gruppe	213
<b>L.</b>			
Lackmoid	421	— Trennung von den Metallen der II. Gruppe	213
Lackmus	422	— Trennung von Wolfram	216
Lagermetall, Analyse	184	— Trennung von Vanadin 228,	513
Lepidolith, Analyse	384	— Trennung von Phosphorsäure	228
Leuchtgas, Analyse	577, 586	Molybdänrückstände	337
Lithium	46	Molybdänsäure	211
— Trennung von Kalium und Natrium	46	Monazit, Bestimmung des Thoriums in	391
Löslichkeitsprodukt	115	<b>N.</b>	
Lösung, Vorgang bei der	116	Natrium	37
Luftbad	24, 27	— Trennung von Kalium	37, 44
<b>M.</b>			
Maßanalyse	395	Natriumthiosulfatlösung ( $\frac{1}{10}$ normal)	495
Maßzylinder	396	Nickel	103
Maßkolben	396	— Trennung von den Erdalkalien und Magnesium	110
Magnesium	55	— Trennung von den mehrwertigen Metallen der III. Gruppe	112
— Trennung von den Alkalien	59	— Trennung von Kobalt	120
— Trennung von den Erdalkalien	65, 67	— Trennung von Zink	115
— Trennung von den Metallen der III. Gruppe	110	— Trennung von Mangan	119
— Trennung von den Metallen der II. Gruppe	142	— Trennung von den Metallen der II. Gruppe	142
Mangan, kolorimetrische Bestimmung	101	Niederschläge, Auswaschen der	16
— gravimetrische Bestimmung	96	— Trocknen der	18
— maßanalytische Bestimmung	476, 491	— Filtrieren der	16
— Trennung von den Erdalkalien und Magnesium	110	— Verbrennen der	18
— Trennung von den mehrwertigen Metallen der III. Gruppe	112	Normalbarytlösung	433
— Trennung von den Metallen der II. Gruppe	142	Normallösungen	425
— Trennung von Nickel, Kobalt und Zink	119	Normalnatronlauge	430
— Bestimmung in Eisen und Stahl	491	Normaloxalsäure	429
Mennige, Analyse	480, 515	Normalsalpetersäure	429
Meßgefäße	395	Normalsalzsäure	426
Messing, Analyse	142	Normalschwefelsäure	429
Metaphosphorsäure	326	<b>O.</b>	
Methan	576	Oleum, Analyse	448
— Trennung von Wasserstoff	589	Operationen	5
— Trennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff	582	Orsat, Apparat zur Gasanalyse	593
Molybdän	211, 513	Orthoklas, Analyse	375
— Trennung von den Alkalien	213	Orthophosphorsäure, gravimetrische Bestimmung der	326
		— maßanalytische Bestimmung der	543
		Oxalsäure, gravimetrische Bestimmung	320
		— normal	429

Oxalsäure, maÑanalytische Bestimmung . . . . .	431, 479
Oxydationsmethoden . . . . .	463
Ozon . . . . .	516

P.

Perchlorsäure . . . . .	350
— Bestimmung neben Chlorsäure	351
Permanganatlösung, Titerstellung der . . . . .	76, 463
Permanganatmethoden . . . . .	463
Peroxyde, Analyse . . . . .	509
Perschwefelsäure . . . . .	462, 483, 530
Persulfate . . . . .	462, 483, 530
Phenolphthalein . . . . .	423
Phosphor, Bestimmung in Eisen und Stahl . . . . .	332
Phosphor, Bestimmung in Nichteinktrolyten . . . . .	337
Phosphorige Säure . . . . .	280
Phosphorsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	326
— maÑanalytische Bestimmung	543
— Trennung von den Metallen der I, II. und III. Gruppe . . . . .	338
— Trennung von Kalzium, Barium, Strontium, Magnesium und Alkalien . . . . .	339
— Bestimmung in Silikaten . . . . .	336
Pipetten . . . . .	395
Platin . . . . .	197
— Trennung von Gold und Silber . . . . .	199, 200
Platinkapillare von Drehschmidt — Analyse des . . . . .	570, 200
Pyrit, Schwefelbestimmung . . . . .	271
Pyrophosphorsäure . . . . .	326
Pyridinbasen, Bestimmung der . . . . .	437

Q.

Quartation . . . . .	189
Quecksilber . . . . .	122
— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	142
— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	144
— Bestimmung in Nichteinktrolyten, nach Carius . . . . .	239

R.

Reduktionsanalysen . . . . .	527
Resorzinblau . . . . .	421

Rhodianwasserstoffsäure . . . . .	251, 539
— Bestimmung neben Cyanwasserstoffsäure . . . . .	251, 539
— Bestimmung neben Cyanwasserstoffsäure und Halogenen	539

S.

Salpetersäure . . . . .	340
— maÑanalyt. Bestimmung	445, 487
— gasvolumetrische Bestimmung	342, 344, 614
Salpetrige Säure, kolorimetrische Bestimmung . . . . .	255
— maÑanalytische Bestimmung	445, 481
— gasvolumetrische Bestimmung	614
Salzsäure . . . . .	234, 445, 536
Sauerstoff, gasanalytische Bestimmung . . . . .	563
— Bestimmung des im Wasser absorbierten . . . . .	565
Säuren, maÑanalytische Bestimmung der . . . . .	445, 454
Schwefel, Bestimmung in löslichen Sulfiden . . . . .	260
— Bestimmung in unlöslichen Sulfiden . . . . .	266, 274
— Bestimmung in Eisen und Stahl . . . . .	270
— Bestimmung in Pyrit . . . . .	271
— Bestimmung in organischen Substanzen . . . . .	277
— Bestimmung in Gesteinen . . . . .	387
Schwefelsäure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	352
— maÑanalytische Bestimmung	445, 448, 540, 542
Schwefelwasserstoff, kolorimetrische Bestimmung . . . . .	263
— maÑanalytische Bestimmung	522, 608
— Bestimmung in Mineralwässern . . . . .	523
Schwefelwasserstoffsäure (siehe Schwefelwasserstoff).	
Schweflige Säure, gravimetrische Bestimmung . . . . .	279
— maÑanalytische Bestimmung	457, 525, 607
Schwere Kohlenwasserstoffe . . . . .	558
Schwimmer . . . . .	408
Selen . . . . .	205, 280
— Trennung von Gruppe III, IV und V . . . . .	207

	Seite		Seite
Seelen, Trennung von Gruppe II	207	Titan, Trennung von Eisen . . .	93
— Trennung von Tellur . . . . .	209	— Bestimmung in Gesteinen . . .	386
— Bestimmung in Rohkupfer . . .	210	Titricanalyse . . . . .	395
Selenige Säure . . . . .	205, 280	Trockenschrank . . . . .	21
Silber, gravimetrische Bestimmung . . . . .	233	Trocknen von Substanzen im Gasstrom . . . . .	28, 158
Silber, maßanalytische Bestimmung . . . . .	531, 534, 535		
— Bestimmung in Legierungen . . . . .	188, 535	<b>U.</b>	
— Bestimmung in Erzen . . . . .	192	Umkristallisieren von Substanzen . . .	30
Silikate, Analyse . . . . .	369, 375	Unterchlorige Säure . . . . .	515
Silizium, Bestimmung in Eisen und Stahl . . . . .	332	— Bestimmung neben Chlor . . .	503
Soxhlets Fettextraktionsapparat . . .	172	Unterphosphorige Säure . . . . .	278
Stärkelösung . . . . .	501	Uran . . . . .	87
Stickoxyd . . . . .	597	— Trennung von den Erdalkalien und Magnesium . . . . .	88
Stickoxydul . . . . .	596	— Trennung von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink . . . . .	112
— Bestimmung neben Stickoxyd . . . . .	599	— Trennung von Aluminium und Eisen . . . . .	88, 96
— Bestimmung neben Stickoxyd und Stickstoff . . . . .	599	— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142
— Bestimmung neben Stickoxyd, Stickstoff und Kohlendioxyd . . . . .	600	— maßanalytische Bestimmung . . . . .	478
Stickstoff, Bestimmung nach Dumas . . . . .	317		
— Bestimmung nach Kjeldahl . . . . .	54	<b>V.</b>	
— gasanalytische Bestimmung . . . . .	601	Vanadin . . . . .	224
Strontium . . . . .	62	Vanadin, Trennung von Arsensäure . . . . .	227
— Trennung von Magnesium . . . . .	67	— Trennung von Phosphorsäure . . . . .	227
— Trennung von Kalzium . . . . .	67	— Trennung von Molybdänsäure . . . . .	228
— Trennung von Baryum . . . . .	68	— Bestimmung in Roheisen und Gesteinen . . . . .	230
— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	88	— maßanalytische Bestimmung . . . . .	489, 512
— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142	Vanadinit, Analyse . . . . .	229
Superoxyde, Analyse . . . . .	509	Verbrennung der Gase . . . . .	569
		a) durch Explosion . . . . .	569
<b>T.</b>		b) nach Drehschmidt . . . . .	570
Tabellen . . . . .	624	c) nach Winkler-Dennis . . . . .	592
Teilungskoeffizient . . . . .	506	d) fraktionierte . . . . .	571
Tellur . . . . .	207	Verbrennungsanalyse (Elementaranalyse) . . . . .	310
— Trennung von Gruppe III, IV und V . . . . .	207	Vollpipetten . . . . .	395
— Trennung von Quecksilber . . . . .	209	Volumetrie . . . . .	395
— Trennung von Selen . . . . .	209		
— Bestimmung in Rohkupfer . . . . .	210	<b>W.</b>	
Tellurige Säure . . . . .	280	Wage, Richtigkeit der . . . . .	6
Tellursäure, maßanalytische Bestimmung . . . . .	511	— Empfindlichkeit der . . . . .	6
Thioschwefelsäure . . . . .	339, 495	Wägen . . . . .	7
Thorit, Analyse . . . . .	393	Wasser, Bestimmung in Kieselfluorsilikaten . . . . .	369
Titan . . . . .	83	— Bestimmung in Silikaten . . . . .	393
— Trennung von Aluminium . . . . .	94	Wasserstoff . . . . .	574
		Wasserstoffperoxyd . . . . .	482, 530
		Wasserstoffsperoxyd . . . . .	482, 530

	Seite		Seite
Weinsäure . . . . .	326	Zink, Trennung von den mehrwertigen Metallen der Gruppe III	112
Wismut . . . . .	131	— Trennung von den Metallen der Gruppe II . . . . .	142
— Trennung von den Erdalkalien und Magnesium . . . . .	142	— Trennung von Nickel, Kobalt und Mangan . . . . .	115
— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	142	Zinn . . . . .	164
— Trennung von Blei . . . . .	144	Zinn, Trennung von den Erdalkalien und Magnesium . . . . .	142
Wismut, Trennung von Kupfer und Kadmium . . . . .	144, 147	— Trennung von den Metallen der Gruppe III . . . . .	142
— Trennung von Quecktilber . . . . .	144	— Trennung von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium . . . . .	170
— Trennung von Tellur . . . . .	207	— Trennung von Antimon . . . . .	180
— Trennung von Arsen, Antimon und Zinn . . . . .	207	— Trennung von Arsen . . . . .	185
Wolfram . . . . .	214	— Trennung von Arsen und Antimon . . . . .	186
Wolframbronze, Analyse der . . . . .	220	— Trennung von Kieselsäure . . . . .	219
— Trennung von Kieselsäure . . . . .	223	— Trennung von Phosphorsäure . . . . .	172
— Trennung von Molybdänsäure . . . . .	216	— Trennung von Wolframsäure . . . . .	222
— Trennung von Zinn . . . . .	222	Zinnchlorid, Analyse des . . . . .	446
Wolframit, Analyse . . . . .	219	Zirkon, Bestimmung in Gesteinen	387
<b>Z.</b>			
Zink . . . . .	108		
— Trennung von Erdalkalien und Magnesium . . . . .	110		









THEODOR KRISCHE  
UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG  
ERLANGEN



