

stand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge auf die Weise bestimmt wird, wie es bei den Alkalien angegeben ist (S. 2.).

## VI. Calcium.

Bestimmung des Calciums und der Kalkerde. — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol gesetzt wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüßt, worin sie unauflöslich ist; sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwer löslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet. Man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so muß man darauf sehen, daß so viel Ammoniak zugegen ist, daß die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag,

schlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam ab, und läuft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt und den Niederschlag vollständig sich setzen läßt. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaurer Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich in Säuren, und selbst auch nicht unauflöslich in freier Oxalsäure. Man muß daher darauf sehen, daß nach der Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit etwas ammoniakalisch, oder doch neutral ist.

Nach dem Filtriren wird die oxalsaurer Kalkerde gut ausgesüßt, darauf getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Es zeigt sich hierbei eine blaue Flamme, die vom erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt eine gräuliche Farbe an; doch wird sie beim stärkeren Glühen beinahe wieder ganz weiß. Die oxalsaurer Kalkerde hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, die beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat.

Da aber die Hitze leicht so groß gewesen sein kann, daß sich etwas Kohlensäure hat entwickeln können, so muß man die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen, darauf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, und nach längerer gelinder Erhitzung wieder wägen. Stimmen beide Wägungen mit einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt; es kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung auch davon herrühren, daß

beim zweiten Erhitzen, wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles Wasser von der Auflösung des kohlen-sauren Ammoniak entwichen ist. Es ist daher gut, nach der zweiten Wägung noch einmal die kohlen-saure Kalkerde zu erhitzen, und dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wägung überein, so kann man sicher sein, das richtige Gewicht der kohlen-sauren Kalkerde zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlen-sauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlen-saures Ammoniak, wodurch kohlen-saure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlen-sauren Ammoniak muß man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läßt man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlen-saure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder vielmehr nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen.

Beide zuletzt angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure, oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. In diesem Falle muß gewöhnlich die Kalkerde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, nachdem zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzugefügt worden, daß der Niederschlag vollständig in derselben ungelöst bleibt.

Trennung der Kalkerde von der Strontian-erde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Bd. I. S. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlen-

saure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgesüßt werden. Man übergießt sie darauf mit etwas Wasser, und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, daß sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was durchaus nothwendig ist, muß man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zuletzt noch vor jedem Hinzugießen neuer Säure die Flüssigkeit auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt sich der Neutralität zu nähern, und nicht sehr verdünnt ist, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr dem Doppelten ihres Volumens von absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf, und süßt sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glascheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur größeren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trocknis abdampfen, darauf die trockne Masse

in einem gewogenen Platintiegel glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen.

Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapelle so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüßt.

**Trennung der Kalkerde von der Baryterde.** — Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, daß man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlen-sauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorwasserstoff-Ammoniak, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch bloß das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalk-

erde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch, was einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüßen. — Das im Alkohol unauflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, und fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde aus der Auflösung.

Diese Methode giebt, wenn sie auch mit großer Sorgfalt ausgeführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil das Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisationswasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslich im absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere Methode Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein genaueres Resultat giebt, und jener um so mehr vorzuziehen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen Säuren die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben diesen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht.

Sie besteht darin, dafs man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwerlöslich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Aussüßen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde

im heißen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüßen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsaure Kalkerde wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an die Wände des Gefäßes kohlen saure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so muß dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft auf folgende Weise: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlen saures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung als kohlen saure Erden; diese löst man dann in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie dann mit absolutem Alkohol, der Chlorbaryum unaufgelöst zurückläßt, während Chlorstrontium und Chlorcalcium aufgelöst werden. Man vermischt nun die alkoholische Auflösung mit Wasser, und verdampft gelinde den Alkohol; darauf setzt man zu der Flüssigkeit Salpetersäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bemüht sich auf diese Weise, salpetersaure Salze zu erhalten, die man auf die Weise

trennt, wie es oben angegeben ist. — Besser ist es indessen, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, sie bis zur Trockniß abzdampfen und die trockne Masse zu glühen, wodurch man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde erhält. Diese werden dann in einem Platintiegel mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali gemengt und damit geschmolzen. Die geschmolzene Masse übergießt man nun mit Wasser; man erhält einen unlöslichen Rückstand, der aus kohlenaurer Strontianerde und kohlenaurer Kalkerde besteht. Um diese beiden von einander zu scheiden, verfährt man so, wie es S. 18. angeführt worden ist.

**Trennung der Kalkerde von den Alkalien.** — Die Trennung der Kalkerde von den drei feuerbeständigen Alkalien ist sehr leicht. Man fällt die Kalkerde aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, und dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniß ab; darauf wird die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel geglüht und gewogen. Man behält so das feuerbeständige Alkali mit der Säure verbunden zurück, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden gewesen ist, wenn nämlich beide eine Verbindung geben, die nicht durch die Hitze zersetzt wird. War z. B. Kalkerde und Alkali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so erhält man Chorkalium, Chlornatrium u. s. w. Die ammoniakalischen Salze, die in der Flüssigkeit gelöst waren, wie z. B. das überschüssig hinzugesetzte oxalsaure Ammoniak oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, werden durch's Glühen zerstört oder verflüchtigt.

Besondere Vorsicht hat man indessen anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt worden ist, die Schwefelsäure oder

schwefelsaures Ammoniak enthält. Ist die Menge des schwefelsauren Ammoniaks bedeutend, so ist es schwer, einen Verlust zu vermeiden. Das schwefelsaure Ammoniak schmilzt, zersetzt sich und sprüht dabei, ehe es sich verflüchtigt. Es ist anzurathen, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer etwas großen Platinschale abzdampfen, und die trockne Masse darin so lange zu glühen, bis fast alle ammoniakalische Salze verjagt worden sind; darauf muß man das erhaltene schwefelsaure Alkali mit Vorsicht in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel bringen, das Letzte aus der größeren Schale mit Wasser abspülen und in die kleine Schale gießen, dann das Ganze bis zur Trockniß abdampfen und nach dem Glühen wägen. Beim Glühen muß, um einen Ueberschuß von Schwefelsäure vollständig zu verjagen, etwas kohlsaures Ammoniak auf die Weise angewandt werden, wie es oben, S. 3., gezeigt worden ist.

## VII. Magnesium.

Bestimmung des Magnesiums und der Talkerde. — Die quantitative Ausscheidung der Talkerde ist oft mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann häufig nicht so genau bestimmt werden, wie die anderen bis jetzt abgehandelten Substanzen.

Ist Talkerde in einer Flüssigkeit enthalten, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und enthält dieselbe, außer Talkerde, keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische Salze verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit enthalten sind. Darauf übergießt man die geglühte Masse sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trockniß