

moniak hinzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben muß man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlen-saure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Talkerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Bd. XIV. S. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den Alkalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von den feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher angegeben worden ist.

## XV. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyduls. — Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag nun in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so wird sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine

eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Anflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation dann nicht eher, als bis die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder eine hinreichende Menge Brom hinzusetzt. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, daß alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Aussüßen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indessen schwindet er außerordentlich, und bildet eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag etwas dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitiert, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein muß. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne daß dadurch etwas reducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht wird. Beim Glühen des Eisenoxyds bemerkt man manchmal, aber nicht immer, eine Feuererscheinung.

Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls oder des Oxyd-Oxyduls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszustüßen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschuß an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschlagen worden, so muß man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. — Auch vom kohlsauren Kali und kohlsauren Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält sie Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach kohlsaure Alkali eine sehr geringe Spur von Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd als Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, dessen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, das als ein voluminöser schwarzer Niederschlag sich sehr langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit nur gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinter einander, und stüßt es mit Wasser aus, zu dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist.

Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Flüssigkeit organische Substanzen,

wie z. B. Weinsteinsäure, enthalten sind. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie dann, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt.

Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine braunröthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Weil es sich so schnell oxydirt, so kann man aus seinem Gewichte nicht die Menge des Eisenoxyds berechnen, sondern muß es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, stüßt das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie, oder leitet Chlorgas durch dieselbe. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure oder das Chlor in Oxyd verwandelt und darauf durch Ammoniak gefällt.

Man muß das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht sogleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf manche Arten Papier erzeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak zum Theil verhindert werden könnte.

Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sich befindet. Eisenoxydul wird mit denselben Erscheinungen vom Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, wie Eisenoxyd.

Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glüht, und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, so kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hierzu gehört indessen oft eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht gut hervor gebracht werden kann. Es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen mit dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muffel eines kleinen Probierofens glüht. — Hat man indessen kleine Mengen von Schwefeleisen erhalten, so braucht man diese nur im Platintiegel beim Zutritt der Luft zu glühen, um sie vollständig in Eisenoxyd zu verwandeln.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr groß ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, und fängt dann an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer, und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt ziemlich nahe ist, muß man mit dem Zusetzen des Ammoniaks behutsam sein; man bedient sich dann nur eines sehr mit Wasser verdünnten Ammoniaks, und setzt dieses so lange tropfenweise zu der Flüssigkeit,

bis eine Quantität Eisenoxyd gefällt und beim Umrühren nicht wieder aufgelöst wird. Die über der kleinen Menge des gefällten Eisenoxyds befindliche Flüssigkeit muß indessen eine rothe Farbe haben und die größte Menge des Eisenoxyds noch aufgelöst enthalten. Hat man durch einen größeren Zusatz von Ammoniak alles Eisenoxyd niedergeschlagen, so setzt man wieder mit vielem Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, um die größte Menge des Eisenoxyds wieder aufzulösen.

Darauf setzt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsäuren alkalischen Salzes hinzu, wodurch ein starker zimmtbrauner Niederschlag von bernsteinsäurem Eisenoxyd entsteht, der weit voluminöser ist, als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Alle diese Vorsichtsmaafregeln sind nothwendig, um keine Spur des Mangans mit zu fällen. Wenn vor dem Zusatz des bernsteinsäuren Alkali's etwas Eisenoxyd gefällt, der größte Theil desselben aber noch aufgelöst ist und der Flüssigkeit eine rothe Farbe mittheilt, so kann man sicher sein, daß keine Spur von Manganoxydul mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen ist. War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des bernsteinsäuren Salzes nicht gehörig durch Ammoniak gesättigt, so können nachher Spuren von bernsteinsäurem Eisenoxyd aufgelöst bleiben.

Wenn aus der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes das Eisenoxyd als bernsteinsäures gefällt werden soll, so kann natürlich das neutrale bernsteinsäure Alkali gleich zu der Eisenoxydauflösung gesetzt werden. Man filtrirt nach dem vollständigen Erkalten das bernsteinsäure Eisenoxyd und süßt es durch kaltes Wasser aus; denn warmes Wasser zersetzt es und löst saures bernsteinsäures Eisenoxyd auf.

Man kann sich zu dieser Fällung des krystallisirten bernsteinsäuren Natrons bedienen, das man immer neutral erhalten kann; gewöhnlich wendet man indessen neutrales bernsteinsäures Ammoniak an, und in sehr vielen

Fällen darf man nur dieses anwenden. Des krystallisirten bernsteinsauren Ammoniaks muß man sich aber nicht bedienen, weil dies sauer ist; man muß hierzu verdünntes Ammoniak mit Bernsteinsäure sättigen.

Wenn das bernsteinsäure Eisenoxyd ausgetüft und getrocknet worden ist, wird es geglüht. Beim Glühen im Platintiegel muß man sorgfältig durch einen an den Tiegel gelegten kalten Körper einen Luftstrom unterhalten, damit durch die Kohle der Bernsteinsäure nicht etwas Eisenoxyd reducirt werde. Bei kleinen Mengen von bernsteinsaurem Eisenoxyd ist es leicht zu verhindern, daß während des Glühens keine Spur von Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt werde; bei großen Quantitäten ist es etwas schwerer. Man kann indessen nach dem Aussüßen des bernsteinsauren Eisenoxyds den größten Theil der Bernsteinsäure aus ihm dadurch entfernen, daß man es auf dem Filtrum mit verdünntem Ammoniak übergießt; dieses zieht Bernsteinsäure aus, wodurch das Volumen des Niederschlags geringer, und die Farbe desselben dunkler wird.

Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Manganoxydul. Man fällt es entweder durch kohlen-saures Kali als kohlen-saures Manganoxydul, oder man verwandelt es in schwefel-saures Manganoxydul. Im letztern Falle muß natürlich das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak, und nicht durch bernsteinsaures Natron gefällt worden sein.

Diese Methode, Eisenoxyd von Manganoxydul zu trennen, hat keine Schwierigkeiten, wenn die Menge des Eisenoxyds sehr bedeutend ist. Bei geringeren Quantitäten desselben hält es schwer, die Flüssigkeit mit Ammoniak so zu neutralisiren, daß der größte Theil des Eisenoxyds noch aufgelöst bleibt, und nur ein geringer Theil desselben niedergeschlagen wird; denn ein Tropfen vom hinzugesetzten sehr verdünnten Ammoniak kann oft die ganze geringe Menge des Eisenoxyds fällen. Die Schwie-

rigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn zugleich die Menge des Manganoxyduls sehr groß ist; denn dann kann in der neutralisirten Flüssigkeit sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft Manganoxyd bilden und sich mit dem Eisenoxyd niederschlagen. Ist daher nur eine kleine Menge von Eisenoxyd von einer sehr bedeutenden Menge Manganoxydul zu trennen, so verfährt man am besten so: Man setzt zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt darauf durch Ammoniak das Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man vermeidet hierbei einen Ueberschuß an Ammoniak, und filtrirt das gefällte Eisenoxyd so schnell wie möglich, um einer Oxydation des Manganoxyduls zuvorzukommen. Sollte man befürchten, daß das auf diese Weise gefällte Eisenoxyd noch manganhaltig sei, so braucht man es nur in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und es aus dieser Auflösung dann als bernsteinsaures Eisenoxyd zu fällen, was sehr leicht geschehen kann, weil dann in der Auflösung viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul enthalten ist.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man sich, nach Hisinger (*Afhandligar i Fisik, T. III. p. 152.*), eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat dabei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war, hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise beider Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch bedeutend voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die Benzoësäure weit mehr Kohle enthält als die Bernsteinsäure, so muß man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, daß etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch Am-

moniak dem benzoësauren Eisenoxyd den größten Theil der Säure, wie beim bernsteinsauren Eisenoxyd, entziehen.

Fuchs hat vorgeschlagen (Schweigger's Jahrbuch, Bd. LXII. S. 184.), das Eisenoxyd vom Manganoxydul mittelst kohlensaurer Kalkerde zu trennen, welches aus Auflösungen keine Spur von Manganoxydul fällt, dahingegen vollständig das Eisenoxyd niederschlägt. Man löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. War das Mangan als Oxyd mit dem Eisenoxyd verbunden, so wird es bei der Auflösung, wenn dieselbe in der Wärme geschieht, in Manganchlorür verwandelt. War das Eisen als Oxydul vorhanden, so geschieht die Auflösung in Königswasser, um es in Oxyd zu verwandeln. Man sucht bei diesen Auflösungen einen großen Ueberschufs von Säure zu vermeiden. In die Auflösung wird, nachdem sie erwärmt worden ist, kohlensaure Kalkerde allmählig in Pulverform eingetragen. Es ist am besten sich dazu einer kohlensauren Kalkerde zu bedienen, welche aus einer Auflösung von reinem Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden ist.

Man fährt so lange mit dem Zusatz des Fällungsmittels unter Umschütteln und gelinder Erwärmung der Flüssigkeit fort, bis keine Luftblasen sich mehr entwickeln, und ein Ueberschufs von kohlensaurer Kalkerde hinzugefügt worden ist. Das Eisenoxyd scheidet sich mit diesem Ueberschufs als ein dunkelbraunes Pulver ab. Man läßt es sich absetzen, filtrirt es und stüßt es mit heißem Wasser aus. Man übergießt es darauf mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr das Eisenoxyd durch Ammoniak. Der Niederschlag muß indessen sorgfältig gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft filtrirt werden, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde (S. 41.).

Nachdem das Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde abgeschieden worden ist, wird aus der abfiltrirten Flüs-

sigkeit das aufgelöste Manganoxydul gefällt, was am besten wohl in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschieht, um es frei von der Kalkerde zu erhalten, welche in der Flüssigkeit aufgelöst worden ist (S. 61.).

Man kann sich bei dieser Scheidung statt der kohlen-sauren Kalkerde der kohlen-sauren Baryterde bedienen, welche den Vortheil hat, dafs sie leichter (vermittelst Schwefelsäure) als die Kalkerde entfernt werden kann.

Bei diesen Trennungen ist es nothwendig, dafs in der Auflösung, welche das Eisenoxyd und das Mangan-oxydul enthält, keine Schwefelsäure vorhanden sei. Eben so wenig darf auch Phosphorsäure oder Arsensäure zugegen sein.

Herschel, der sich dieser oder einer ähnlichen Methode zur Trennung des Eisenoxys von mehreren andern Oxyden schon seit längerer Zeit bedient hat (*Annales de Chimie et de Physique, T. XLIX. pag. 306.*), vermeidet hierbei die kohlen-saure Kalkerde, und bedient sich einer Methode, welche sich darauf gründet, dafs das Eisenoxyd in Eisenoxysalzen, wenn sie neutral oder etwas basisch sind, aus Auflösungen derselben durch Kochen gefällt wird, während andere Oxyde, wie z. B. Manganoxydul, dabei aufgelöst bleiben. Die Auflösung wird in der Kälte mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak genau oder selbst so gesättigt, dafs schon ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd sich zu zeigen anfängt. Man kocht sie alsdann, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, während das Manganoxydul aufgelöst bleibt.

Trennung des Eisenoxys vom Mangan-oxydul. — Diese geschieht, nachdem man das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt hat, nach den so eben beschriebenen Methoden. Die Oxydation des Eisenoxys geschieht in der Wärme durch Königswasser, durch welches das Manganoxydul nicht höher oxydirt wird.

*18. 703.* Trennung des Eisenoxyds von der Zirconerde. — Von der Zirconerde trennt man das Eisenoxyd auf folgende Weise: Zu der verdünnten Auflösung beider setzt man eine Auflösung von Weinsäure. Diese hat die Eigenschaft, dafs sie in sehr vielen Auflösungen von Metalloxyden und Erdarten die Fällbarkeit derselben durch Alkalien verhindert; hierzu gehört das Eisenoxyd sowohl wie die Zirconerde. Hat man daher zu der Auflösung beider eine hinreichende Menge von Weinsäure gesetzt, so entsteht durch im Ueberschufs hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag. Man setzt darauf so lange Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Das Eisenoxyd wird hierdurch als Schwefeleisen gefällt, die Zirconerde indessen wird nicht verändert. Wenn der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit nur gelblich gefärbt ist, filtrirt man ihn hinter einander; bleibt hingegen die Flüssigkeit grünlich, so digerirt man vorher das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist. Man stüfst das Schwefeleisen sehr bald vollständig mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt ist, und verwandelt es in Eisenoxyd auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist (S. 67.).

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel so lange beim Zutritt der Luft geglüht, bis sie weifs geworden ist. Dies ist indessen etwas schwer zu bewirken, wenn die Menge der trocknen Masse ziemlich bedeutend ist, weil die Kohle der Weinsäure schwer vollständig verbrennt. Das Verbrennen derselben geschieht indessen sehr leicht, wenn man die trockne Masse in eine kleine tarirte Platinschale legt, und diese in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens setzt. Man wägt darauf die erhaltene Zirconerde. Ist die Weinsäure mit feuerbeständigen Be-

standtheilen verunreinigt, enthält sie z. B. Kalkerde, so findet sich dieselbe, nach dem Versuche, bei der Zirconerde.

**Trennung des Eisenoxyds von den Ceroxyden.** — Von den Ceroxyden trennt man das Eisenoxyd mittelst schwefelsauren Kali's auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von denselben trennt (S. 50.).

**Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde.** — Von der Yttererde kann das Eisenoxyd auf dieselbe Weise getrennt werden, wie die Zirconerde von demselben geschieden wird. Man hat indessen gewöhnlich die Yttererde von dem Eisenoxyd auf die Weise getrennt, daß man die Auflösung beider mit Ammoniak sättigte, darauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak fällte, und aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde durch mehr hinzugefügtes Ammoniak niederschlug.

**Trennung des Eisenoxyds von der Thorerde.** — Diese Trennung geschieht mittelst schwefelsauren Kali's, durch welches die Thorerde auf die Weise gefällt wird, wie es oben, S. 47., gezeigt wurde.

**Trennung des Eisenoxyds von der Beryllerde und der Thonerde.** — Von der Beryllerde und Thonerde trennt man das Eisenoxyd durch Kali. Die Auflösung wird bis zu einem etwas geringen Volumen abgedampft, dann in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde und Beryllerde wieder aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, stüßt das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure

übersättigt, und dann durch kohlen-saures Ammoniak die Thonerde, und die Beryllerde durch reines Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so trennt man sie auf die Weise, wie es S. 45. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt.

Diese Methode hat nur das Unangenehme, dafs ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist; denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxysds kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, dafs eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Wenn indessen die Menge der Thonerde oder der Beryllerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering ist, so kann auch diese Probe nicht mit Sicherheit angewandt werden.

Trennung des Eisenoxysds von der Talkerde. — Die Talkerde wird vom Eisenoxyd beinahe auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul, von demselben geschieden. Man setzt zu der Auflösung der Talkerde und des Eisenoxysds zuerst Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt darauf Ammoniak im Uebermaafs hinzu. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Durch das Ammoniak fällt mit dem Eisenoxyd immer eine kleine Menge von Talkerde nieder, selbst wenn die Menge des hinzugesetz-

ten Chlorwasserstoff-Ammoniak bedeutend gewesen ist. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak genau gesättigt, und dann mit einem neutralen bernsteinsäuren alkalischen Salze mit den Vorsichtsmaafsregeln gefällt, die oben, S. 68., umständlich angegeben sind. Die vom bernsteinsäuren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Talkerde enthält, wird zu der gemischt, die vom Eisenoxydniederschlag, der durch's Ammoniak entstanden war, abfiltrirt wurde, und welche die grösste Menge der Talkerde enthält. Aus der Flüssigkeit, welche nun die ganze Menge der Talkerde enthält, schlägt man dieselbe nieder.

Nach Fuchs kann die Talkerde vom Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde wie das Manganoxydul von demselben getrennt werden (S. 72.).

**Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und der Strontianerde.** — Von der Kalkerde und Strontianerde trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, welches die beiden Erden nicht niederschlägt; diese werden alsdann vom gefällten Eisenoxyd abfiltrirt und aus der Flüssigkeit geschieden. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, dafs der Niederschlag des Eisenoxyds sehr bald filtrirt und ausgestüfst, und während des Filtrirens so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden mufs, weil er sonst leicht kohlensaure Kalkerde oder Strontianerde enthalten kann.

**Trennung des Eisenoxyds von der Baryterde.** — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsäuren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt.

**Trennung des Eisenoxyds von den Alkalien.** — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisenoxyd

abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, die durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trocknen Masse erhalten werden.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von mehreren der Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon geredet worden ist, zu trennen ist, so kann der Gang der Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt worden ist, abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu trennen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt man folgendermaassen: Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, was jedoch nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sauer ist, und übersättigt sie dann mit reinem Ammoniak; der entstehende Niederschlag muß sehr schnell filtrirt und dabei so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch das Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, so wie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man einen Ueberschuß derselben vermeiden muß, und mit Kaliallösung gekocht. Es löst sich dadurch die Thonerde auf, die aus der filtrirten alkalischen Auflösung auf die Weise niedergeschlagen wird, wie es oben, S. 39., angeführt ist. Das Kali hat das Eisenoxyd und die kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul unauflöst zurückgelassen. Man löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie mit Ammoniak und fällt durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd. Die vom bernsteinsäuren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit der vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man schlägt daraus durch Schwefelwasserstoff-

Ammoniak das Manganoxydul als Schwefelmangan nieder, macht die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, erwärmt die Flüssigkeit, filtrirt sie, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse: man behandelt sie hierauf mit Schwefelsäure und dampft sie zur Trocknifs ab. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse wird mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, um das zweifach schwefelsaure Alkali in neutrales zu verwandeln, und dann gewogen. Man bestimmt nun das Gewicht der schwefelsauren Talkerde und des schwefelsauren Alkali's, und trennt dann beide auf die Weise, wie es oben, S. 33., angegeben worden ist.

Der Gang dieser Analyse erleidet eine Veränderung, wenn die Menge des Manganoxyduls sehr bedeutend ist. Dann wird die grösste Menge desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen, ehe man die Kalkerde durch Oxalsäure fällt, wie dies S. 61. erörtert worden ist.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Diese Bestimmung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Schwierigkeiten vermehren sich bedeutend, wenn viele andere Bestandtheile zugleich mit ihnen vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säuren nicht aufgelöst wird, oft gar nicht überwunden werden.

Hat man Verbindungen zu untersuchen, die blofs aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisenhammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf; zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällt aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit das in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Aus dieser Menge des Sauerstoffs berechnet man die Menge des Eisenoxyduls nach den Tabellen, welche am Ende dieses Theils dem Werke hinzugefügt sind. Hat man die Menge des Eisenoxyduls gefunden, so ergiebt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und der des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

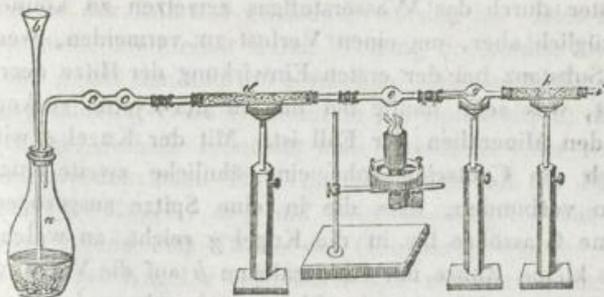
Man wird leicht sehen, daß bei dieser Analyse die größte Genauigkeit beobachtet werden muß. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschuß des Gewichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein sehr kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr groß.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Mengen von Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wie dies fast immer, sowohl bei den Magnet-eisensteinen, als auch bei den verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlags, der Fall ist, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, bestimmt dessen Gewicht, und zieht dies von dem der zu untersuchenden Substanz ab.

Man kann die Menge des Sauerstoffs, welche in einer Verbindung, die nur aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, auf eine andere Weise finden. Man verwandelt nämlich die Oxyde des Eisens dadurch, daß man einen Strom

Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber leitet, während sie erhitzt werden, in metallisches Eisen. Man bestimmt dabei die Menge des Wassers, welches aus dem Sauerstoff der Oxyde des Eisens und dem Wasserstoffgase gebildet wird.

Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: Man entwickelt das Wasserstoffgas in einer Flasche *a*, welche durch einen Kork geschlossen wird, in welchen zwei Löcher gebohrt sind. Durch das eine Loch geht ein Trichter *b* mit einem langen Halse; durch das andere Loch geht ein rechtwinklicht gebogenes Gasentbindungsröhr, worin zwei Kugeln *c c* geblasen sind. In die Flasche *a* legt man zerschlagene Stücke von Zink, und füllt sie darauf mit Wasser bis zu dem dritten Theile ihres Inhalts, so dafs die Glasröhre des Trichters *b* unter der Oberfläche des Wassers steht. Durch diesen giefst man nach und nach Schwefelsäure in die Flasche, und entwickelt so einen langsamen Strom von Wasserstoffgas, der durch die Gasentbindungsröhre fortgeht. Ein großer Theil des Wasserdampfes, der mit dem Wasserstoffgase gemengt ist, verdichtet sich in den Kugeln *c c*; der Wasserdampf indessen, der sich in diesen Kugeln nicht verdichtet, wird dem Wasserstoffgase dadurch vollständig entzogen, dafs man dieses durch eine Glasröhre *d* streichen läfst, die mit Chlorecalcium angefüllt und mit der



Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chlorcalcium, ebenfalls durch eine Cautschuckröhre, mit einer Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* sich befindet.

Es ist nöthig, daß die Kugel *e* von ziemlich starkem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung der Hitze leide und zu schmelzen anfange. Auch ist es daher besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Glase zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als eine Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen. Die kleine Glasröhre an der Kugel, die von der Glasröhre *d* mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Spitze ausgezogen.

Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den beiden kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt man in die Kugel so viel von der zu untersuchenden Substanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf, daß Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten befindlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der Substanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel wieder, und findet nun durch den Gewichtsüberschuß die Menge der zu untersuchenden Substanz.

Es ist in den meisten Fällen gut, die Substanz im gepulverten Zustande anzuwenden, theils um sie dann leichter durch das Wasserstoffgas zersetzen zu können, vorzüglich aber, um einen Verlust zu vermeiden, wenn die Substanz bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiert, was sehr häufig bei den in der Natur vorkommenden Mineralien der Fall ist. Mit der Kugel *e* wird durch ein Cautschuckrohr eine ähnliche zweite Kugel *g* so verbunden, daß die in eine Spitze ausgezogene kleine Glasröhre bis in die Kugel *g* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcalcium *h* auf die Weite angebracht ist, daß eine der kleinen Glasröhren der Kugel *g* durch den Kork der Glasröhre *h* luftdicht geht. Ehe

man die Kugel *g* anbringt, wird sie mit dem Rohre *h* und der Cautschuckröhre, die sie mit der Kugel *e* verbindet, gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel *e* sehr allmählig, und verstärkt langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Erhitzen geschieht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die Oxyde des Eisens werden dadurch vollständig zu metallischem Eisen reducirt. Das sich bildende Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *g*, in welcher sich der größte Theil desselben verdichtet; ein anderer kleiner Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *h* verdichtet, so daß durch die Spitze *i* nur das überflüssige trockne Wasserstoffgas fortgeht.

Wenn sich kein Wasser mehr bildet, was man sehr leicht daran sehen kann, daß sich keine neue Tropfen bei der Spitze in *g* mehr bilden, so vermindert man die Hitze allmählig und läßt das Ganze erkalten. Während des Erkaltens muß noch immer langsam das Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Nach dem vollständigen Erkalten bestimmt man durch das Gewicht die Menge des in *e* gebildeten Eisens, und die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die größte Menge sich in *g* befindet und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glas-

röhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen muß, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche bloß die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen, und in der That würde der ganze Apparat einfacher sein, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte; da aber das Resultat dieses Versuches sehr genau sein muß, wenn man Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine sehr gute Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat.

Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei größeren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden und beinahe bis zur Spitze *i* fließen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man muß wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier un-

verändert läßt; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, dafs das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist.

Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kömmt. Man mufs ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, dafs die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene

Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, daß man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne daß diese Röhre die zu untersuchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, daß das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, gießt schnell die zur Auflösung notwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschließt sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase.

Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs muß kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschließt unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten.

Hat sich Schwefel ausgeschieden, so gießt man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches

man auch den Schwefel bringt und ihn aussüßt. Während des Filtrirens muß der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoffe kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man muß ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so findet man diese nach der Verbrennung des Schwefels; man bestimmt dann ihr Gewicht, und zieht es von dem des Schwefels ab. Durch das Gewicht des Schwefels findet man die Menge des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Eisenoxyds nach den Tabellen.

Es ist bei diesem Versuche nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche muß die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu groß gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben worden (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 541.). Man löst die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas aus derselben getrieben hat. Die Auflösung kann durch gelinde Wärme unterstützt werden; wenn etwas ungelöst bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Ungelöste schnell mit kochendheißem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche eine gewogene Menge von metallischem Silberpulver und gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man auch den noch übrigen leeren Raum der

Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche sogleich verschlossen.

Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser gießt, das schwach sauer gemacht worden ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läßt, bis alles Silber reducirt ist. Nach Hinwegnahme des Zinks spült man den Silberkuchen mit Chlorwasserstoffsäure ab, zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus, und trocknet es darauf, ohne es aber stark zu erhitzen. Mit diesem Silberpulver digerirt man die Flüssigkeit bei einer Temperatur von nahe  $+100^{\circ}$  C. unter öfterem Umschütteln. Es reducirt dann das Silber alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich, gießt man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf das Filtrum, wäscht es aus und trocknet es; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. So viel als das Silber jetzt mehr wiegt, hat es von dem Eisenchlorid an Chlor aufgenommen. Aus der Menge des Chlors berechnet man die Menge des Eisenoxyds in der Substanz nach den Tabellen, welche diesem Werke beigefügt sind.

Die Methode, welche Fuchs angegeben hat, um in einer Verbindung, welche beide Oxyde des Eisens enthält, das Eisenoxyd unmittelbar zu bestimmen, ist der ähnlich, nach welcher man das Eisenoxyd vom Manganoxydul mittelst kohlen-saurer Kalkerde trennt, und welche S. 72. beschrieben ist. Ist Eisenoxydul in einer Auflösung enthalten, so wird durch einen Zusatz von kohlen-saurer Kalkerde nichts davon gefällt.

Man löst nach dieser Methode die Verbindung der beiden Oxyde in Chlorwasserstoffsäure beim Ausschluss der Luft auf, und sucht dabei einen großen Ueberschuss der Säure zu vermeiden. Man setzt darauf eine hinreichende Menge der kohlen-sauren Kalkerde hinzu, und erwärmt das

Ganze, aber nicht bis zum Kochen. Während des Erwärmens kann durch die atmosphärische Luft nicht füglich eine Oxydation des aufgelösten Eisenoxyduls statt finden, weil der Zutritt derselben fast ganz durch das sich entwickelnde Kohlensäuregas abgehalten wird. Nach der Erwärmung verschließt man die Flasche, und läßt das gefällte Eisenoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalkerde sich absetzen. Man filtrirt die Fällung, süßt sie schnell mit ausgekochtem Wasser aus, löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung vermittelst Ammoniak das Eisenoxyd, aber beim Ausschlufs der Luft, damit das Oxyd nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Eisenoxydul, indem man dasselbe durch Chlorgas, oder durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, und aus der Menge desselben die Menge des Oxyduls nach den Tabellen berechnet.

Enthält die zu untersuchende Substanz Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, so kann diese Methode nicht angewandt werden.

Statt der kohlensauren Kalkerde kann man sich bei dieser Methode der kohlensauren Baryterde bedienen.

Die Methode, nach welcher man die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung beider Oxyde des Eisens bestimmen kann, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie bei den früher beschriebenen Methoden, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so groß zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds bestimmen will. Ist die Auflösung erfolgt, so gießt man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natrium- oder Kaliumgoldchlorid, und verschließt sie. Durch das in der Auflösung befindliche

Eisenoxydul wird Gold reducirt, indem sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Reducirt sich kein Gold, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. Man überzeugt sich noch leichter davon, wenn man zu einer andern Auflösung der Substanz eine Auflösung von Kaliumeisencyanid setzt, durch welche man die kleinsten Spuren von Eisenoxydul in einer Flüssigkeit, welche eine große Menge von Eisenoxyd enthält, durch Bildung eines blauen Niederschlages entdeckt.

Hat sich Gold metallisch ausgeschieden, so wird es nach einiger Zeit filtrirt, man süßt es gut aus, glüht es schwach, bestimmt das Gewicht desselben, und berechnet nach den diesen Werke beigefügten Tabellen daraus die Menge des Eisenoxyduls. Es ist hierbei nöthig, bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden, weil durch sie vor dem Zusatz der Goldauflösung Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden könnte.

Statt einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid kann man nicht mit gleichem Erfolg eine Auflösung von Goldchlorid anwenden. Selbst wenn diese mit großer Sorgfalt bereitet ist, so reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von krystallisirtem Kalium- oder Natriumgoldchlorid; man erhält deshalb unzuverlässigere Resultate, wenn man statt ihrer Goldchloridauflösung anwendet.

Enthält die Substanz geringe fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirt Gold in Königswasser auf, wobei diese zurückbleiben. Man filtrirt sie dann, süßt sie aus, glüht sie, und bestimmt ihr Gewicht; dies zieht man von dem des reducirt Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läßt sich in vielen Fällen anwenden, wo die

Methoden, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden können.

Es ist schon angeführt worden, dafs alle diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewifsheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, dafs das Eisen, wenn kein Ueberschufs bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dafs ein Ueberschufs auf einen Gehalt von Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist; ist dies aber nicht der Fall, so mufs man es aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können.

Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliessen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man gewöhnlich an, dafs eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe, eine rothe, gelbe oder weifse Farbe hingegen auf Eisenoxyd schliessen lasse. Eine

schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetnadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, es ist aber gewöhnlich zugleich dann noch eine große Menge von Eisenoxyd zugegen.

## XVI. Zink.

Bestimmung des Zinks und des Zinkoxyds. — Wenn Zinkoxyd allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher es quantitativ geschieden werden soll, so kann es nicht so gut, wie die Talkerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden. Das schwefelsaure Zinkoxyd verliert beim Glühen einen Theil seiner Säure, weshalb eine kleine Menge des Salzes nachher durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinkoxydes ist die Auflösung des kohlsauren Kali's. Sind in der Auflösung des Zinkoxydes keine ammoniakalische Salze enthalten, so setzt man zu derselben einen Ueberschuss von kohlsaurem Kali, und bringt sie zum Kochen; das ausgeschiedene kohlsaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgesüßt. Sind hingegen in der Auflösung ammoniakalische Salze, so müssen diese erst durch das kohlsaure Kali beim Erwärmen zerstört werden. Man thut dann am besten, die Auflösung, wenn man eine solche Menge von kohlsaurem Kali hinzugefügt hat, dafs dadurch die ammoniakalischen Salze zersetzt werden können, bis zur Trocknifs abzdampfen. Die trockne Masse übergießt man mit heißem Wasser, bringt dasselbe zum Kochen, und filtrirt alsdann das kohlsaure Zinkoxyd. Man muß hierbei sich nicht in der Menge des hinzuzusetzenden kohlsauren Kali's täuschen, und dieselben Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die bei der Fällung der Talkerde durch kohlsaures Kali aus einer Auflösung, die ammoniakalische Salze enthält, beobachtet werden müssen, und die S. 27. angegeben worden sind. Würde man eine zink-