

Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen und wieder bis zur Trocknis abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden, und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, daß man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlen saurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlen sauren Zustande abgeschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

XXXVII. Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als grünes Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds muß man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Verschleuderung etwas verloren gehen kann, wenn die Menge des Oxyds bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch's Glühen wird das Oxyd in Säuren auflöslich. — Es ist nothwendig, nach der Fällung des Chromoxyds mittelst Ammoniak vor dem Filtriren das Ganze etwas zu erwärmen, denn erst nach dem Erwärmen schlägt sich das Chromoxyd ganz vollständig nieder. Versäumt man diese Vorsicht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch deutliche Spuren von Chromoxyd, und ist selbst durch dieselben noch schwach gefärbt.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge kann dann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure besser noch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel geglüht, wodurch grünes Chromoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Die Reduction wird beschleunigt, wenn man Alkohol hinzusetzt; in diesem Falle entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak.

Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas streichen lassen, um dadurch die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln; dies bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es scheidet sich hierbei Schwefel

aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist dann aber durchaus nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt ist, zu erwärmen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Von andern Substanzen läßt sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und die Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Chromsäure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in letzterem Falle nicht gut möglich, die Menge der in der Auflösung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere wegen der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd mit freiem Schwefel gemengt gefällt werden.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, daß man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle ver-

wandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt vom Alkohol ungelöst, während das Chromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann; doch muß vorher der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt werden.

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so kocht man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwicklung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süßt es mit Spiritus aus, darauf wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, welches sich in der Natur, unter dem Namen: Rothbleierz, findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleiben bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gewesenen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, außer durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, besser noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Nickels, des Ko-

balts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Die Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von diesen Oxyden ist mit Schwierigkeiten verbunden. Von denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschufs von Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. vom Zinkoxyd, könnte man wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, doch ist noch nicht untersucht worden, ob die Scheidung auf diese Weise vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und die Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (S. 74. und S. 219.). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch verhindert wird, dafs bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chromoxyd durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert wird und aufgelöst bleibt. Man läfst das Schwefeleisen an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig senken, filtrirt es dann, und süfst es mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen verwandelt man es auf die Weise, wie es S. 67. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd.

In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die Weise geschehen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs das Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon S. 74. gezeigt worden ist, am besten, wenn man die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt, weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die

Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure fast immer der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben. Es ist dann nöthig, das unreine Chromoxyd, da es durch's Glühen in Säuren unlöslich geworden ist, in einem Platintiegel mit kohlen saurem Kali zu schmelzen, die geschmolzene Masse in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, das Ganze darauf zu kochen, und durch Ammoniak das Chromoxyd zu fällen.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche durch eine Auflösung von kohlen saurem Kali oder Natron vollständig gefällt werden, vom Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafs von kohlen saurem Kali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans, durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, worin das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlen saure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und auf einem Filter gesammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und kocht sie, nach einem Zusatze von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

In sehr vielen Fällen indessen wird durch Glühen mit kohlen saurem Alkali die Verbindung des Chromoxyds nicht gehörig zersetzt, und von demselben nur ein sehr kleiner Theil in Chromsäure verwandelt.

Es kann namentlich auf diese Weise die Verbindung

von Chromoxyd und Eisenoxydul, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, nicht analysirt werden; denn diese wird selbst in sehr fein geschlämmtem Zustande fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlsaurem Kali zersetzt. Um sie für technische Zwecke zu zerlegen, schmilzt man sie mit salpetersaurem Kali, doch kann diese Methode bei quantitativen Untersuchungen nicht gut angewandt werden, da das Schmelzen weder im Platintiegel, noch in einem silbernen Tiegel, sondern nur in einem goldenen Tiegel geschehen kann. Will man den Chromeisenstein quantitativ untersuchen, so muß man ihn im höchst fein geschlämmten Zustande mit reinem Kalihydrat schmelzen. Hierbei hat man dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Behandlung einiger kieselensäurehaltiger Substanzen mit Kalihydrat erforderlich sind. Da diese später beim Kiesel umständlich beschrieben werden sollen, so wird es nicht nöthig sein, sie hier weiter anzugeben.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat behandelt man die Masse mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssig hinzugesetzte Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende, durch Filtration getrennte Eisenoxyd löst man, nachdem es ausgesüßt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine kleine Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Man filtrirt diese kleine Quantität der unzersetzten Verbindung von der Auflösung des Eisenoxyds ab; darauf bestimmt man das Gewicht derselben, und zieht dieses von dem der ganzen angewandten Menge von Chromeisenstein ab. Das Eisenoxyd schlägt man durch Ammoniak nieder, und bestimmt die Quantität desselben; aus der Auflösung des chromsauren Kali's reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dies gleichfalls durch Ammoniak.

Enthält der Chromeisenstein Thonerde, was sehr häufig der

der Fall zu sein pflegt, so befindet sich diese in der Auflösung des chromsauren Kali's, wenn eine hinlängliche Menge des Kalihydrats angewandt worden ist. Man macht dann gleichfalls die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd; von diesem trennt man darauf die Thonerde nach der Methode, die unten angegeben werden wird.

Das im Chromeisenstein befindliche oxydirte Eisen kann durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, selbst wenn er dabei sehr stark erhitzt wird. Es ist daher nicht möglich, auf die Weise, wie es S. 81. gezeigt worden ist, mit Bestimmtheit die Oxydationsstufe des Eisens im Chromeisenstein zu erkennen.

Man kann auch, nach Abich, den Chromeisenstein vollständig zersetzen, wenn man ihn mit der vierfachen Menge von kohlensaurer Baryterde in einem Platintiegel der stärksten Hitze aussetzt. Die geschmolzene Masse löst man in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Wärme auf, und dampft die Auflösung ab, wodurch die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. Die Masse wird wiederum in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak versetzt und etwas erwärmt, wodurch Chromoxyd, Eisenoxyd, auch Thonerde und ein Theil der Talkerde gefällt werden, welche im Chromeisenstein enthalten sind. Sie werden gegen den Zutritt der Luft geschützt abfiltrirt.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Thonerde. — Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch reine Kalilösung, welche die Thonerde auflöst und das Chromoxyd ungelöst zurückläßt. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von Kali längere Zeit zu kochen, weil durch einen Ueberschufs des Kali's Chromoxyd in der Kälte aufgelöst wird und sich erst nach längerem Kochen wieder niederschlägt. Aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Thonerde durch

Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und durch Fällung mit kohlensaurem oder reinem Ammoniak. — Von der Chromsäure kann die Thonerde durch Ammoniak getrennt werden.

Eine vollständige Trennung des Chromoxyds von der Thonerde scheint indessen durch bloßes Kochen mit einer Kaliallösung nicht zu erfolgen. Das ausgeschiedene Chromoxyd muß daher, mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Kali gemengt, längere Zeit geschmolzen werden, wodurch das Chromoxyd in chromsaures Kali verwandelt wird, das durch Behandlung mit Wasser sich auflöst, während Thonerde unauflöslich bleibt. War zugleich noch Eisenoxyd vorhanden, so bleibt auch dies mit der Thonerde unauflöslich zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Talkerde. — Das Chromoxyd trennt man von der Talkerde, indem man beide mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Kali mengt und damit längere Zeit schmilzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich chromsaures Kali auf, während die Talkerde ungelöst zurückbleibt. In der Auflösung wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt.

Ist Chromsäure mit Talkerde verbunden, so schmilzt man die Verbindung mit kohlensaurem Kali. Sind beide in einer Auflösung enthalten, so kocht man dieselbe mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Kali, wodurch die Talkerde gefällt wird.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so wird dasselbe von ihnen auf dieselbe Weise getrennt, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet (S. 77.). Hat man indessen eine Verbindung der Chromsäure mit einer von diesen Erden zu untersuchen, so behandelt man dieselbe im festen, fein gepulverten Zustande in der Hitze mit Chlorwasser-

stoffsäure, zu welcher man Alkohol setzt, um die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln, welches sich mit der Erde in der Chlorwasserstoffsäure auflöst. Nach Verdampfung des Alkohols trennt man das Chromoxyd von der Erde. War die Verbindung mit schwefelsaurer Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde verunreinigt, so bleiben diese, nach der Behandlung der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, in der spirituösen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie das Eisenoxyd von ihnen, mittelst Ammoniak (S. 77.). Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, daß man in ihrer concentrirten wässrigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsau-rem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaurer Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, daß etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschuß vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essig-

saurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXVIII. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit außer der Arseniksäure nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständige Substanz, so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, daß sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man zu ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Bleioxyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand,