

#### XLIV. Kiesel.

**Bestimmung der Kieselsäure.** — Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit kann man nur auf die Weise bestimmen, daß man die Auflösung ganz bis zur Trockniß abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so muß diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Während des Eintrocknens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuschcheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringeren Volumen fortgesetzt, und läßt dann dieselbe erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte. Die Kieselsäure ist aber in diesem Zustande noch nicht ganz unlöslich im Wasser; erst wenn diese Gallerte bis zur völligen Trockniß abgedunstet wird, so bleibt, wenn man dann die trockne Masse mit Wasser übergießt, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüßt und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen muß sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schließenden Deckel bedeckt und nach dem Erkalten gewogen. Läßt man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als manche andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Es ist im ersten Theile dieses Werkes, S. 242., ein Verzeichniß

von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt werden können.

**Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können.** — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vieles einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich eine etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nachtheile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird, ohne Zusatz von Wasser, fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem tarirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheizten Stubenofens, erwärmt. Man muß sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Verbindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt werden. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindungen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch starkes Erhitzen und Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen.

Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergießt sie darauf mit Chlorwasserstoffsäure. Die verschiedenen Verbindungen der Kieselsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen ge-

schiebt die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure scheidet sich als Gallerte aus, und absorhirt, wenn keine zu große Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gallertartige, trockne Masse entsteht. Andere Verbindungen werden zwar auch im fein gepulverten Zustande leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der Zersetzung die Kieselsäure als zartes, flockiges Pulver ab und bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen der Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure nur schwer zersetzen, und müssen im sehr fein zertheilten Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die Zersetzung erfolgt.

Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man mit etwas Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, muß man untersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch die Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen durch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf eine einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe gegen den Boden und gegen die Wände des Gefäßes; hört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist die Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das Gekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird man in diesem Falle finden, daß unter der flockigen Kieselsäure ein schwereres Pulver liegt. Man muß dann die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure abgießen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quantität Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen, die leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen in den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremdartigen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden Verbindung eingesprengt waren und sich nicht durch Säuren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man wiederholt durch Wasser die leichtere Kie-

selsäure ab, so dafs das unzersetzte Pulver im Gefäße zurückbleibt. Diese Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht viele Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf im Gefäße, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man von dem der zur Untersuchung angewandten Verbindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt und darauf ausgestüßt. Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtrum, doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fortgesetzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fällen sich leicht aussüßen läßt. Nach dem Auswaschen wird sie gut getrocknet und in einem tarirten Platintiegel ge- glüht; gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem Deckel gut verschlossen und mit der Kieselsäure gewogen. Auf diese Weise erhält man indessen nicht die ganze Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindung enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, die aber gewöhnlich ein Procent nicht übersteigt, ist noch in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben, und wird mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalten sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure das Ganze bis zur Trocknifs abzdampfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist indessen in den meisten Fällen nicht zweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden muß. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgeschieden werden müssen, so ist in diesem Falle die Ope-

ration des Eintrocknens unnöthig, und muß, abgesehen davon, daß sie beschwerlich ist, vorzüglich deshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf deshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so muß sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein großer Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren, doch lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas da-

von im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen; auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise von einander, wie es oben, S. 78., angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Talkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, dafs man die von der oxalsauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniß abdampft, und die trockne Masse längere Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorwasserstoff-Ammoniak und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so ist die Bestimmung beider schwieriger, und mufs auf die Weise geschehen, wie es S. 33. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so wird, nach Abscheidung der Talkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlen-saurem Kali bestimmt.

Hierbei ist nun noch zu erinnern, dafs die meisten der im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine Menge von Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Diese filtrirt man von der Auflösung ab und süfst sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese Weise bekommt man noch bei der Auflösung von 3 bis 4 Substanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen, wie es oben schon angeführt worden ist, nur kaum ein Procent von der angewandten Menge der

Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen pflegt man diese ganz zu übersehen. Am meisten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlen-saures Kali gefällt worden ist, wobei man sich indessen eines kohlen-sauren Kali's muſs bedient haben, das ganz frei von Kieselsäure ist. Die Menge derselben kann oft beinahe ein Procent betragen. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxyds erhält man weit weniger Kieselsäure, und die erhaltene kohlen-saure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlen-sauren Alkali's. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat, Idocras und Epidot, können, nach v. Kobell, nachdem sie bei einem starken Feuer geschmolzen worden sind, im nachher gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte. Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit kohlen-saurem Kali zusammengesmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden ab-geschieden. Die mit kohlen-saurem Kali geschmolzene Masse läßt sich dann durch Behandlung mit Säuren vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf zu sehen, daß die kieselsaure Verbindung auf's feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlen-saurem Kali zusammenschmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht

fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst in grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln, und auf einem harten Stein oder einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glaubt, daß ein großer Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, gießt man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glasstabe um, und läßt es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das im Wasser suspendirte Pulver läßt man vollständig sich absetzen; wenn dies geschehen ist, gießt man das Wasser davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgegossenen Wasser schwimmt nur noch wenig der gepulverten Verbindung; will man dies erhalten, so muß die Flüssigkeit verdampft werden, da es durch Filtration nicht davon getrennt werden kann.

In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die zu untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer größeren Menge Wasser in dem Mörser zu übergießen; nach dem Umrühren saugt man dann das Wasser mit dem darin suspendirten Pulver in eine, an beiden Seiten offene Glasröhre auf, und schüttet es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers und wird wieder gerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat ist, kann man wohl annehmen, daß sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur

selten statt findet, so muß dies der Fall gewesen sein. Dies ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achat's sich schwer bestimmen läßt. Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das im Mörser zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nachher aus der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses aber sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit geschehen kann, so ist es fast besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, worauf grobe Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen werden können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher etwas weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her. Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, so wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nachher von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem der zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbindung abgezogen. Aber auch diese Methode ist schwierig auszuführen. Man kann indessen die wenigen kieselsäurehaltigen Substanzen, welche sich durch kohlen-saures Kali leicht zerlegen lassen, und die härter als Achat sind, auf die Weise in einem Stahlmörser zerkleinern, wie es weiter unten wird angegeben werden.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, wie man zur Analyse bestimmt, in einen kleinen tarirten Platintiegel, und trocknet oder glüht dies in demselben gelinde so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Enthielt die Substanz Eisenoxydul, oder ein anderes Oxyd, dessen Zusammensetzung durch das Glühen verändert wird, so darf man vor dem Wägen das Pulver nicht glühen, sondern nur trocknen. Das gewogene Pulver schüttet man sorgfältig in einen größeren Platintiegel; nach dem Heraus-schütten bleibt eine höchst geringe Menge des Pulvers noch in dem kleinen Tiegel zurück, weshalb dieser nachher wieder gewogen werden muß. Man wird finden, daß

gewöhnlich nur einige Milligramme noch darin enthalten sind, die man dann von dem Gewichte des zu analysirenden Pulvers abzieht.

Das Pulver wird in dem großen Platintiegel sehr sorgfältig mit dem drei- und ein halbfachen oder vierfachen Gewichte desselben an reinem kohlen-sauren Kali, welches vorher in einem erwärmten Mörser muß zerrieben worden sein, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstab, und muß so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung auf's innigste erfolgt ist und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind; auch darf man mit dem Mengen nicht zu lange säumen, weil sonst das kohlen-saure Kali feucht wird. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trocknen Feder davon abgestrichen.

Statt des kohlen-sauren Kali's kann auch kohlen-saures Natron, nachdem es entwässert worden, angewandt werden; es hat dasselbe noch den Vortheil vor dem kohlen-sauren Kali, daß es während des Mengens mit dem Steinpulver nicht feucht wird; auch bedarf man davon einer geringeren Menge als vom kohlen-sauren Kali.

Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen und in einen Windofen zwischen Kohlen gestellt. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so daß der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der Glühhitze ausgesetzt wird. Da ein Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen oft dadurch beschädigt wird, daß er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden aus der Asche der Kohlen entsteht, und sich schwer von der äußeren Oberfläche des Tiegels fortschaffen läßt, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel, der aber nicht die gewöhnliche conische, sondern eine cylindrische Form haben muß, und setzt einen passenden Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man

zugleich, dafs der Platintiegel nicht umfallen kann, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlen-sauren Alkali die Masse im Tiegel vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Man kehrt nun den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen und in das Glas zu schütten. Dies gelingt sehr gut, wenn die Masse blofs zusammengesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut gelingt es, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ungeachtet des Biegens, eine grofse Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und spült so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können leichter durch Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch mufs man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein zu starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies selbst der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, macht man die über derselben stehende Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei muß man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Man bedeckt daher das Becherglas mit einer concaven Glasplatte. Wenn das starke Brausen aufgehört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein großer Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn man eine große Menge kohlen-sauren Alkali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, besonders auch, wenn die Substanz nur wenig Kieselsäure enthält.

Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende Substanz vollständig durch Glühen mit kohlen-saurem Kali zersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäßes; unzersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehenden kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kieselsäure wird bis zur Trockniß abgedampft; es kann dies in einer Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in einer Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium oder Chrom vorhanden sind, muß man die Flüssigkeit immer in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdampfen geschieht auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze, die besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf. Das Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die Flüssigkeit vor Staub zu bewahren, muß sehr oft erneuert werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlorwasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, daß sie anfängt dick-

flüssig zu werden, so muß man nur eine äußerst gelinde Hitze anwenden, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure kann bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verursachen, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man hingegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze beschleunigen, so muß man während des Abdampfens die dickliche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren. Es wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis das Abgedampfte vollkommen trocken geworden ist. — Geschieht das Abdampfen in einem Wasserbade, so hat man kein Sprützen der Masse zu befürchten, selbst wenn sie auch gallertartig ist. Ganz zuletzt muß man indessen zum völligen Eintrocknen der Masse eine Hitze anwenden, welche stärker sein muß, als ein Wasserbad sie geben kann.

Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäßig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hierauf übergießt man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile der Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüßt; hierauf läßt man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann, und bestimmt das Gewicht derselben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 376. bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, so hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt,

wels-

weshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüssig ist, und aus anderen Rücksichten ganz vermieden werden muß.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse anfängt trocken zu werden und die Hitze verstärkt wird, ihre Säure verlieren, und dadurch in Wasser unlöslich werden. Die Talkerde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorzüglich durch starkes Eintrocknen größtentheils in Wasser unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nachher in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber durchaus nicht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist. Es findet dies nie statt, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockne Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlen-saures Kali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten andern Bestandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwendet man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen

Alkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten ein, die besonders Ursache sind, daß man nach den meisten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden sind, nie mit der größten Genauigkeit die richtige Menge der Alkalien erhalten kann, sondern fast immer etwas weniger bekommt, als in der Substanz wirklich enthalten ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in solchen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es sollen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich, bei gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können. Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder durch kohlensaure Baryterde, oder durch Flußspath, oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst kohlensaurer Baryterde. — Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure Baryterde zersetzen, so muß man sie vorher außerordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Kali zersetzt werden soll. Man wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und mengt sie auf's innigste in einem Platintiegel mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der Auflösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie dann noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden.

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde muß außerordentlich genau geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus dem Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommeneren Mengung, mit

allen Theilen des Pulvers in Berührung kommt; durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali wird daher die Verbindung fast immer vollkommen zersetzt. Die kohlen-saure Baryterde schmilzt nicht, wenn man nicht die Hitze bis zum Weißglühen verstärkt, sondern sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle von kohlen-saurer Baryterde umgeben ist. Man muß daher beim Mischen mit vieler Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden.

Der Platintiegel wird, nach der Mengung, einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein muß, als wenn zur Zersetzung kohlen-saures Kali würde angewandt worden sein. Je stärker die Hitze hierbei ist, desto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so, als wenn sie mit kohlen-saurem Kali wäre geschmolzen worden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein Becherglas geschüttet und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure muß indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu großem Ueberschuß angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich sehr schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch die Säure erfolgt ist, muß man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden; es pflegt dies sehr oft der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlen-sauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Es ist dann beinahe besser, wenn man eine hinreichende Menge von der zu untersuchenden Substanz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies nicht, so muß man durch Schlämmen die leichte, flockig ausgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird

dann dem Gewichte nach bestimmt und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn die Zerlegung durch kohlen saure Baryterde bewirkt worden, größer, als wenn kohlen saures Kali zur Zersetzung genommen wird; es hat sich jedoch immer noch eine bedeutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuschneiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben, S. 383., beschrieben worden ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommenen Trockniss ab. Die trockne Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure, welche frei von jeder Spur von Schwefelsäure sein muss, benetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hier auf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man muss nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlen saurem Kali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen dann die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dass die Substanz durch kohlen saure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlen saures Kali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man muss sich hüten, einen großen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die große Masse der erhaltenen schwefelsäuren Baryterde wird ausgesüßt; es muss das Aussüßen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr groß, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so

lange auszustüßen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süßt sie nur so lange aus, bis man glaubt, daß alles schwefelsaure Alkali ausgesüßt sei.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlsaures Kali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trocknen Masse muß man die größte Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der größte Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockne Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlsaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne daß dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei sprüht es

ziemlich stark, und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockne Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Sprützen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale oder einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trocknifs ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so muß man während des Glühens festes kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen (S. 2.); man erhält dann neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Alkali's noch schwieriger und mit noch mehr Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und dann an feuerbeständigen Bestandtheilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösung der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorher durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einander, wie es oben, S. 33., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsauren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man

bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dann nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung, und nach dem Glühen der trocknen Masse das Alkali als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben ziemlich groß ist, so wird beim Ausstüßen immer mehr oder weniger davon aufgelöst; die aufgelöste kohlensaure Baryterde wird durch die Gegenwart des Chlorwasserstoff-Ammoniaks in der Flüssigkeit in Chlorbaryum verwandelt, so daß das erhaltene alkalische Chlormetall immer Chlorbaryum enthält.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst salpetersaurer Baryterde.— Statt der kohlensauren Baryterde hat man sich früher zu gleichen Zwecke der salpetersauren Baryterde bedient; die Anwendung derselben ist aber mit mehr Schwierigkeiten verbunden. Die salpetersaure Baryterde zersetzt sich beim Glühen, und die entstehende reine Baryterde bewirkt allein nur die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Substanz. Da die reine Baryterde indessen beim Glühen die Platintiegel beschädigt, so ist man genöthigt, die Zersetzung in einem Silbertiegel vorzunehmen, welcher aber keine sehr starke Hitze erträgt. Hat man ferner den größten Theil der geglühten Masse durch Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht, und wendet man Chlorwasserstoffsäure an, um sie vollständig von den Wänden des Tiegels los zu machen, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure Chlorsilber. Das Unangenehmste bei dieser Zersetzung ist indessen der Umstand, daß die salpetersaure Baryterde, wenn sie durch Glühen zersezt wird, außerordentlich leicht über den

Rand des Tiegels steigt. Am besten wird dies noch auf die Weise verhindert, daß man zuerst die Mengung des zu untersuchenden Pulvers mit der gepulverten salpetersauren Baryterde (die vorher so stark erhitzt worden ist, daß sie nicht mehr decrepitiert) im Silbertiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anfangs sehr gelinde, nach und nach aber stärker erhitzt, und damit so lange anhält, bis das Steigen der Masse aufgehört hat, und die salpetersaure Baryterde fast vollständig zersetzt werden ist. Hierauf stellt man den Tiegel zwischen Kohlen, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse dann erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlenaurer Baryterde behandelt worden wäre.

Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene Baryterde viel kräftiger wirkt, als die kohlen-saure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmäßig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei solchen, die der Einwirkung der kohlen-sauren Baryterde widerstehen.

Der Silbertiegel, welcher bei diesen Untersuchungen angewandt wird, muß sehr stark sein, weil ein dünner Tiegel leicht beim Glühen feine Risse erhält, durch welche ein Theil der schmelzenden Masse dringt.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Flußspaths. — Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Flußspaths quantitativ zu bestimmen ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz n einer Platin-

schale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Flusspath, der frei von metallischen Beimengungen sein muß. Es ist nicht nöthig, den Flusspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, mittelst eines Platinspatens, so viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, daß die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäßes, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird dann verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, größtentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäßig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läßt diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gießt mehr Wasser hinzu, und läßt es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüßt.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüßt ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüßungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muß man mit dem Aussüßen so lange fortfahren, bis in dem Aussüßungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüßungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern

müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlen saure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der großen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschuß von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, daß sich nicht kohlen saure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und des Eisenoxydes; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlen saurem Kali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, daß noch fast immer im Niederschlag Kalkerde enthalten ist. Es ist daher nöthig, denselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Thonerde und das Eisenoxyd noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, welches noch mit kohlen saurem Ammoniak behandelt wird. Das Glühen der trocknen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlen saure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Platinretorte, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluor-

wasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flußspaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flußspath aufgeschlossen wird, da im letztern Fall das Aussüßsen der großen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man muß sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert.

Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flußspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein muß; es wird dieser in dem unteren Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, daß beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den obern Theil der Retorte auf den untern, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte muß die Oberfläche des Wassers so berühren, daß ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiemit so lange fort, bis die wässrige Säure im Platintiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken.

Mit dieser Säure übergießt man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, daß die Säure gewöhnlich in's

Kochen kommt und ein Sprützen veranlaßt, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäße würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei einer anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trockniß abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure geht erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale auf dem Boden schwach glühen muß. Nach dem Erkalten wird die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit eingewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch gewöhnlich Alles, bis auf einen geringen Rückstand von unzersetztem Steinpulver, aufgelöst wird. Dieses läuft beim Filtriren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn diese indessen vorher erwärmt wird, läßt sie sich besser filtriren. Oft ist indessen ein oft wiederholtes Filtriren nöthig, um das Steinpulver vollständig von der Flüssigkeit zu trennen. Man trocknet und glüht dasselbe, bestimmt sein Gewicht und zieht es von dem der zur Analyse angewandten Substanz ab. — Man kann auch dieses unzersetzte Steinpulver von neuem mit Fluorwasserstoffsäure behandeln, um es vollständig aufzulösen; dann braucht man dasselbe nicht zu filtriren, sondern nur sorgfältig die klare Flüssigkeit von demselben abzugießen.

Die filtrirte chlorwasserstoffsäure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig bestimmt werden; da indessen die schwefelsäure Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so muß der unlösliche Rückstand so lange

mit Wasser ausgestüft werden, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufgelöst worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali verjagt werden muß, nur sehr gering sein kann.

Es werden indessen nicht alle kieselsäurehaltige Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung gleich daran bemerken, daß beim Uebergießen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlen-saures Kali widerstehen, hat man Ursach, zu glauben, daß sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an feuerbeständigem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit kohlen-saurer Baryterde, auf eine Weise, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, daß die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält.

Da die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen mittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor andern Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, kieselsäurehaltige Verbindungen, wenn dieselben auch keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung mittelst kohlen-sau-

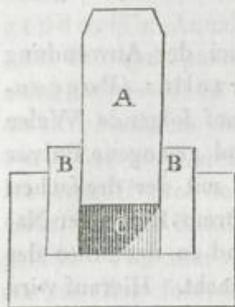
ren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen mittelst Kali- oder Natronhydrats, oder durch kohlen saure Baryterde bei Weisglühhitze. — Es muß nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlen sauren Kali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr grofse Härte aus, weshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, dafs dabei viel von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäfsrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockne Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Man kann sich aber auch zum Zerkleinern dieser sehr harten Substanzen eines Stahlmörzers bedienen, welchen Abich (Poggendorff's Annal. Bd. XXIII. S. 309.) zuerst beschrieben hat. — Sämmtliche Theile dieses Mörsers sind aus dem feinsten englischen Stahl geschmiedet, auf das Feinste polirt, und genau an einander gepafst.

Der Stempel *A* ist so in den Ring *B* gefügt, dafs er sich leicht auf und nieder bewegen läfst. Der etwas konische Ring steht in demselben Verhältnisse zum Mörser.

Die zu zerkleinernden Stücke werden an den Ort *C* gelegt, und der Stempel durch den leichten Schlag eines



hölzernen Hammers heruntergetrieben. Man hebt ihn alsdann ein wenig, und wiederholt den Schlag. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens, wobei es gut ist, bisweilen an die Seiten des Mörsers zu klopfen, erhält die zertrümmerte harte Substanz Gelegenheit sich über die ganze untere Fläche des Mörsers zu verbreiten, und während der auf- und niedersteigende Ring jedem Verlust

vorbeugt, wird das Pulver allmählig zum höchsten Grade der Feinheit gebracht.

Das so erhaltene Pulver wird nun zur Reinigung von dem während der Operation abgeriebenen Stahl, welcher jedoch im Durchschnitt niemals mehr als ein halbes bis ein Procent beträgt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man gewöhnlich sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes Kalihydrat an, sondern übergießt das fein geschlämmte Pulver in einem großen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kennt, und dampft, unter beständigem Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zur Trockniss ab, worauf man die eingetrocknete Masse glüht. Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen wird. Während des Glühens spritzt die Masse, weshalb im Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden muß. Wenn das Kochen aufgehört hat, glüht man die Masse so stark, wie es der Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, nach

dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber.

Diese großen Nachteile, die bei der Anwendung des Kalihydrats statt finden, hat Berzelius (Poggenдорff's Annalen, Bd. IV. S. 132.) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an kohlen saurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man läßt ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas mehr als einen Theil Kalihydrat oder Natronhydrat. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmählig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, daß der Tiegel weiß glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlen saurem Kali zersetzt worden wäre.

Statt des Kali- oder Natronhydrats kann man sich auch, nach Abich (Poggenдорff's Annal., Bd. XXIII. S. 310.), der kohlen sauren Baryterde bedienen, wenn man dieselbe, mit dem Steinpulver gemengt, einer so starken Hitze aussetzt, daß dieselbe zum Schmelzen gebracht wird. Das Steinpulver wird mit dem vierfachen Gewicht kohlen sauren Baryts in einem Platintiegel von heinahe zwei Zoll Höhe wohl unter einander gemengt, und erst so lange über einer Weingeistlampe geglüht, bis die schwach zusammengesinterte Masse anfängt Spalten zu zeigen. Als dann wird der Tiegel, fest verschlossen und mit Platindraht umwickelt, in einen starken hessischen Tiegel von etwa

etwa 4 Zoll Höhe gestellt, und dieser, mit einem genau schließenden Deckel versehen, in einen Schmelzofen gebracht, wie ihn Sefström zuerst construiert hat (Poggendorff's Annal., Bd. XV. S. 612.). Man stellt ihn erst auf eine passende Unterlage in solcher Höhe, daß sein unterer Theil gerade in dem Brennpunkt des Ofens steht. Nachdem der Tiegel in dem schon vorher erhitzten Ofen zum märsigen Glühen gekommen ist, wird er bis zum Deckel mit Kohlen umgeben, und alsdann der Ofen bis zum Rande mit Coaks von passender Größe angefüllt. Von nun an wird vermittelst des Blasebalges ein starker Zug fortwährend unterhalten. Sobald nun die sich schnell verzehrenden Coaks bis zum Deckel des Tiegels herunter gebrannt sind, wird der Ofen von Neuem gefüllt. Die nöthige Vorsicht, den hessischen Tiegel in einer Eisenschmelzhitze vor dem Zerschmelzen und den eingeschlossenen Platintiegel vor dem Verderben zu schützen, muß die Erfahrung kennen lehren. Der Zeitpunkt, wenn der hessische Tiegel weich zu werden anfängt, hängt natürlich von der Construction des Ofens, so wie von der Beschaffenheit der Feuerung ab, und muß durch Beobachtung ausgemittelt werden.

Es sind besonders drei Punkte, deren Beobachtung einen günstigen Erfolg sichert. Erstens muß der hessische Tiegel mit dem Deckel genau an einander passen; zweitens muß man ein allzu starkes Blasen vermeiden, und drittens muß nicht länger als eine Viertelstunde das Schmelzen unterhalten werden.

Noch ehe die letzten Kohlen vollständig niedergebrannt sind, muß, um das Anhängen der Schlacke und der Unterlage zu vermeiden, der Tiegel herausgenommen und zur allmählichen Erkaltung in Sand gestellt werden. — Deckel und Tiegel sind alsdann so fest an einander geschmolzen, daß sie ein vollkommen geschlossenes Gehäuse bilden, welches, zertrümmert, den Platintiegel ungestört und unversehrt enthält.

Ist der Proceß gut von Statten gegangen, so zeigt sich die Masse vollkommen geschmolzen, und von krystalinischer mit glänzenden Schüppchen bedeckter Oberfläche. Sie läßt sich leicht vom Tiegel losmachen. Man behandelt sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz auf die Weise, wie es schon S. 387. gezeigt worden ist. Die Auflösung in Säure erfolgt ganz ohne Gasentwicklung, weil die kohlen saure Baryterde durch die starke Hitze ihre Kohlensäure verloren hat.

Auf diese Weise können auch Substanzen, welche keine Kieselsäure enthalten, durch kohlen saure Baryterde zersetzt werden, welche sonst der Einwirkung der stärksten Reagentien widerstehen, wie Spinell, Pleonast, Gahnit und Chromeisenstein.

Die kohlen saure Baryterde ist bei diesen Versuchen dem kohlen sauren Kali und Natron vorzuziehen, weil diese nicht so vollständig die erwähnten Substanzen zersetzen.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so muß man nie versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies muß besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Substanzen, die sich durch kohlen saures Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anzuwenden pflegt, besteht darin, daß man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbenloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr große Menge von andern Stoffen.

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Sub-

stanzen, die sich durch kohlen-saures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer und nur durch Kalihydrat zerlegen läßt, so muß die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf diese Weise nicht ausmitteln läßt; denn es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne daß dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man muß dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlen-sauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trockne Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kieselsäure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn vorzüglich die kieselsäurehaltigen Substanzen lassen sich oft durch kohlen-saures Kali, und selbst durch Kalihydrat nicht vollkommen zersetzen, welche eine zu große Menge von Thonerde enthalten.

Die Kieselsäure, welche aus Verbindungen abgeschieden ist, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind, muß ganz besonders noch auf ihre Reinheit untersucht werden. Wenn die Zersetzung der Verbindung

nicht ganz vollständig gewesen ist, oder wenn dieselbe mit kleinen Antheilen anderer kieselsaurer Verbindungen innig gemengt war, und diese nur unvollkommen, nach der S. 374. angeführten Methode, mittelst Schlämmen getrennt worden sind, so findet sich die ganze Menge davon in der abgeschiedenen Kieselsäure, welche indessen sich davon sehr gut durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlen saurem Kali oder Natron trennen läßt. Man übergießt die Kieselsäure, nachdem sie gegläht und gewogen worden ist, mit einer Auflösung des kohlen sauren Alkali's, und kocht sie damit. Es geschieht dies am besten in einer Platinschale. Nach dem Kochen läßt man die Flüssigkeit erkalten. Hat sich die ganze Menge der Kieselsäure aufgelöst, so war sie vollkommen rein. Ist dies indessen nicht der Fall, so läßt man die kleinen Mengen der ungelösten Substanz sich gut absetzen, gießt die klare Auflösung ab, und kocht das Ungelöste mit einer neuen Menge von einer Auflösung von kohlen saurem Kali oder Natron, bis dafs nichts mehr davon aufgelöst wird. Man filtrirt alsdann das Unaufgelöste, süßt es aus, bestimmt das Gewicht davon, und zieht es von dem der Kieselsäure ab. — Man nimmt zu diesem Versuche ein solches Uebermaafs von kohlen saurem Alkali, dafs nach dem Erkalten die Auflösung der Kieselsäure nicht gelatinirt.

Die Kieselsäure, die aus Verbindungen ausgeschieden worden ist, welche nur durch Schmelzen mit kohlen saurem Alkali zerlegt werden können, kann auf diese Weise auch geprüft werden, wenn die Verbindung sich schwer durch das kohlen saure Alkali zersetzen liefs. Ein Gehalt von Thonerde indessen kann darin nicht auf diese Weise, sondern nur auf die oben angeführte gefunden werden, da die Thonerde durch Kochen mit einer concentrirten Auflösung von feuerbeständigem kohlen sauren Alkali aufgelöst werden kann.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden an-

gegeben sind, läßt sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes, S. 551., angeführt worden, dafs in den meisten in der Natur vorkommenden kieselensäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul, und ein Alkali. Da sie sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in künstlich dargestellten kiesel-säuren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen wenigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselensäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, sind besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

**Trennung des Wassers in kiesel-säuren Verbindungen.** — Viele von den in der Natur vorkommenden kiesel-säuren Verbindungen enthalten Wasser. Alle kiesel-säuren Verbindungen, die Wasser enthalten, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kiesel-säurehaltige Verbindung in den meisten Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es mufs daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Gramm, dafs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Be-

standtheile angestellt werden kann, so muß die Verbindung, nach der Bestimmung des Wassers, mit kohlen-sau-rem Kali, oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlos-sen werden.

Trennung der Vanadinsäure von der Kie-selsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als an-dere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie in Säuren und Alkalien löslich, und wenn man sie einmal durch Einwirkung letzterer abge-schieden hat, so befindet sie sich beim Auswaschen in demselben Zustande der Löslichkeit, wie die aus Fluor-kiesel durch Wasser ausgefällte Kieselsäure.

Es giebt keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die, daß man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergießt, und dann Fluor-wasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der Kie-selsäure abdunstet, und bei verstärkter Hitze darauf die Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rein zu-rückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsau-ren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läßt sie sich durch Chlor-wasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kie-selsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vor-hergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es in-dessen, die kieselsäurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlen-sauren Kali's oder Natrons in einem Platintiegel zu vermischen, und damit zu glühen. Wird die kieselsäurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoff-säure nicht zersetzt, so muß man das geschlämmte Pul-ver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die ge-glühete Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt

das Ungelöste ab, und süßt es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali oder Natron gebunden; auch ist das überschüssig zugesetzte kohlen saure Kali noch darin enthalten. Das Ungelöste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten waren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom kieselsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der Auflösung etwas kohlen saures Ammoniak, und läßt sie etwas abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure abscheiden; diese werden abfiltrirt und nach dem Aussüßen zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzugefügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird. Die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber die ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in einer Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur vollkommenen Trockniß ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man gleichmäßig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergießt sie nach einiger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die vom Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst kleinen Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Aussüßen mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergießen, da es schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und ohne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von ausgeschiedener Kohle, doch gelingt es, die weiße Farbe derselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der Luft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Dies muß vorsichtig geschehen, damit durch

zu heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch hat man einen zu großen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läßt man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, bloß mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, gießt man sie in eine Flasche, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man läßt die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell filtrirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filtrum und süßt ihn schnell aus. Da bei der Fällung der phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abgehalten worden ist, so kann sie nicht durch kohlen saure Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrocknet ist, glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben; hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fügt noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt an trockner Phosphorsäure.

312 Enthält eine zu untersuchende Substanz Phosphorsäure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so muß man noch vor dem Schmelzen mit kohlen saurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, daß ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Theile Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure muß vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Es wird das Gewicht derselben nachher von dem

der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

**Trennung der Vanadinsäure und der Phosphorsäure von der Kieselsäure.** — Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, im Wasser löslich sind, und die auf die Weise quantitativ analysirt werden können, daß man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge man bestimmt, darauf den Ueberschuß von kohlen saurem Ammoniak abdunstet, und das vanadinsäure Ammoniak vom phosphorsäuren auf die Weise trennt, wie es S. 368. angegeben worden ist.

**Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kieselsäuren Verbindungen.** — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läßt, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsäuren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läßt sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlammten Zustande mit kohlen saurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsäure Alkali und das überschüssige kohlen saure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man

hierauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so eben angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 298. angeführt wurde; es wird hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise, wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorffs Annalen, Bd. III. S. 58.).

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall, so wird ein bestimmter Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure, und der, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelt einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch gewöhnlich das Schwefelmetall, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der andern Analyse mittelst Salpetersäure erhalten wurde, wodurch sich die Menge der Schwefelsäure ergibt, die durch Oxydation

des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung mittelst Chlorwasserstoffsäure so viel wie möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure bald zu filtriren, und die Schwefelsäure bald zu fällen.

**Trennung des Chromoxyds in kiesel-sauren Verbindungen.** — Enthält eine kiesel-säurehaltige Substanz Chromoxyd, und läßt sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben mit keinen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind.

Läßt sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlen-saurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Aca-demiens Handlingar*, 1825, pag. 217.), nicht weiß, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, muß man sie noch einmal mit kohlen-saurem Alkali im Platintiegel auf dieselbe Weise wie die kiesel-saure Verbindung glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trockniß abdampfen, und die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann reine Kieselsäure zurück. Die hier-von abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit

der früher erhaltenen vermischt. Bei der fernern Analyse wird dann das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es S. 257. angegeben ist.

**Trennung der Titansäure in kiesel-sauren Verbindungen.** — Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, daß sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlammten Zustande digerirt. Die Digestion muß aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, daß dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird, denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich in keinem Uebermaasse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nicht bestimmt werden; sie ist indessen gering und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung muß die Vorsicht beobachtet werden, daß man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüßt; vorzüglich aber muß man darauf sehen, daß bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Man bedient sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlammte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlen-saurem Kali oder kohlen-saurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben

gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nachher diese Säure im Ueberschufs hinzu, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz löst sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure auf die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen. Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zurück; die gröfsere oder geringere Menge derselben hängt von der gröfseren oder geringeren Menge des kohlen-sauren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmolzen worden ist, und der gröfseren oder geringeren Verdünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäure wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab, und süfst sie mit kaltem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit der Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Hierauf läfst man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an der Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen darf. Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hierdurch wird die Titansäure aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Sobald die Auflösung der Titansäure erfolgt ist, wird die Kieselsäure abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Man darf die saure Auflösung der Titansäure nicht lange über der ungelösten Kieselsäure stehen lassen, weil nach längerer Zeit sich etwas Titansäure daraus ausscheiden könnte. Man fällt dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, geglüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, enthält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie alle die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die sich durch Ammoniak nicht fällen

lassen. Um die Kieselsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trocknifs.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es S. 219. gezeigt worden ist.

Eine bessere Methode, Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen zu trennen, welche gar nicht, oder doch schwer durch Säuren zersetzt werden können, ist die, daß man die geschlämmte Verbindung in einem größeren Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit der vierfachen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fließt. Nachdem sie erkaltet ist, wird sie mit vielem kaltem Wasser behandelt. Die Titansäure bleibt in der sauren Auflösung aufgelöst, die Kieselsäure indessen scheidet sich aus. Man filtrirt sie und bestimmt ihr Gewicht. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Titansäure mittelst Ammoniak.

Diese Methode ist auch anwendbar, wenn in der zu untersuchenden Verbindung, außer Kieselsäure und Titansäure, noch andere Bestandtheile enthalten sind. Ist Kalkerde zugegen, so muß die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse mit so vielem kaltem Wasser behandelt werden, daß die gebildete schwefelsaure Kalkerde vollständig dadurch aufgelöst wird.

Man mag nun die Kieselsäure von der Titansäure nach der ersten oder nach der zweiten Methode getrennt haben, so ist es nothwendig, dieselbe zu prüfen, ob sie rein von Titansäure sei. Dies kann schon vermittelt des Löthrohrs geschehen, wenn man die erhaltene Kieselsäure

mit Phosphorsalz auf Kohle lange in der innern Flamme behandelt. Es zeigt sich dann ein Gehalt von Titansäure dadurch, daß nach dem vollständigen Erkalten die Perle etwas bläulich oder violett wird.

Trennung des Zinnoxyds in kieselensäurehaltigen Verbindungen. — Es findet sich häufig, daß kieselensäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und deshalb durch Behandlung mit kohlenurem Alkali zerlegt werden müssen, so trifft es sich manchmal, daß bei der ausgeschiedenen Kieselensäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurückbleiben. Zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese kleine Menge Zinnoxyd sehr leicht, wenn man die Kieselensäure vor dem Glühen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Die Digestion geschieht am besten auf die Weise, daß man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselensäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert und auf eine kleine Flasche setzt, die eine enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, daß die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergießt man die Kieselensäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sehr lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfließen kann. Wenn man glaubt, daß alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche und läßt die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trockniß abgedampft und die trockne Masse stark geglüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in reines Zinnoxyd.

Wenn sich das Zinnoxyd schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselensäure abfiltrirten sauren Flüssig-

keit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann ge-  
glüht, und dadurch in Zinnoxid verwandelt.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben, S. 143., gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxyds, die sich in der Substanz befindet, nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung oft leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt. In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmung entfernt. Man oxydirt darauf das Eisenoxydul zu Oxyd, wenn dasselbe zugegen ist.

Trennung des Uranoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Wenn dieselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zerlegen lassen, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde, wenn diese zugegen sind, gefällt, von denselben aber, nach Auflösung des Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure, durch kohlen-saures Ammoniak getrennt.

Trennung des Bleioxyds in kieselsauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen sind nur Spuren von Bleioxyd enthalten. Läßt sich die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so fällt man die Spuren von Bleioxyd aus der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei, denn sonst könnten dieselben bei der fernern Untersuchung leicht übersehen werden. —

In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man, wenn Eisen zugegen sein sollte, das Eisenoxydul zu Oxyd.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde bei der Zersetzung, vermittelt Chlorwasserstoffsäure, das Chlorblei bei der Kieselsäure bleiben, das nur durch langes Auslöschen davon getrennt werden könnte. Es ist daher besser, eine solche kieselsaure Verbindung im gepulverten Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu zersetzen, und, nach Abscheidung der Kieselsäure, das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Ist eine viel Bleioxyd enthaltende kieselsaure Verbindung durch Salpetersäure schwer oder gar nicht zersetzbar, so wird dieselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel geglüht. Man vermeidet hierbei eine zu starke und zu lange anhaltende Hitze, so wie auch die Einnengung von Kohle oder organischen Stoffen, damit nicht etwas Bleioxyd reducirt werde. Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure übersättigt, das Ganze, zur Gewinnung der Kieselsäure, bis zur Trockniß abgedampft, die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser behandelt, und die Kieselsäure abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst, vermittelt Schwefelwasserstoffgas, das Bleioxyd.

Trennung des Cadmiumoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Auch das Cadmiumoxyd wird in diesen Verbindungen, unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure, aus der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit, wie das Kupferoxyd und Bleioxyd, vermittelt Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelmetall gefällt.

Trennung des Nickeloxyds in kieselsauren Verbindungen. — Kleine Mengen von Nickeloxyd in

kieselsauren Verbindungen können, nach Abscheidung der Kieselsäure, in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsaurer Flüssigkeit am besten auf die Weise bestimmt werden, daß man dieselbe durch kohlen-saures Kali oder Natron der Sättigung nahe bringt, und dann mit einem Uebermaafs von reiner Kalialösung erhitzt, wodurch die Thonerde aufgelöst wird, das Nickeloxyd aber gemeinschaftlich mit Eisenoxyd gefällt wird, von welchem es auf die Weise, wie S. 119. angeführt wurde, getrennt werden muß. — Ist Talkerde zugegen, so ist die Trennung beider schwierig; sie geschieht nach der Methode, die S. 120. beschrieben worden ist.

**Trennung des Zinkoxyds in kieselsauren Verbindungen.** — Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man bei der Analyse dieser Verbindungen in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsaurer Flüssigkeit, mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas, die dadurch als Schwefelmetalle fällbaren Oxyde, wie Cadmiumoxyd u. s. w., wenn solche zugegen sind. In der davon getrennten Auflösung oxydirt man das darin enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd, mittelst eines Stromes von Chlorgas, und trennt das Eisenoxyd und die Thonerde, wenn diese zugegen ist, vom Zinkoxyde durch Ammoniak.

**Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen.** — Es ist schon oben, S. 91., erwähnt worden, daß es nicht möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läßt. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlen-saurem Alkali, oder durch Kalihydrat zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten.

Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoff-

säure zersetzen läßt, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es S. 86. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschluß der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mischung von Kieselsäure und Schwefel ab, und süßt sie aus. Man läßt sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kieselsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. In der Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf das aufgelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; man fällt dasselbe, und aus dem Gewichte desselben wird der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einem andern Theil der Substanz zersetzt man mit denselben Vorsichtsmaafsregeln beim Ausschluß der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der

aus einer Mischung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und stüßt ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mischung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

Wenn man die kieselsäurehaltige Substanz mit Chlorwasserstoffsäure beim Ausschluß der Luft zersetzt hat, kann man auch das Eisenoxyd vom Eisenoxydul, nach der Methode von Fuchs (S. 88.), mittelst kohlensaurer Kalkerde trennen.

Trennung der Zirconerde in kieselsauren Verbindungen. — In der Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide so innig mit einander verbunden, daß dieselbe nur durch Behandlung mit Kalihydrat zerlegt werden kann. Dies geschieht auf die Weise, wie es S. 400. angeführt worden ist. Die geglühte Masse wird auf die bekannte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze bis zur Trockniß abgedunstet, die trockne Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann, nach Zusatz von Wasser, die Kieselsäure abfiltrirt. Diese enthält häufig, auch wenn man bei der Untersuchung sehr vorsichtig gewesen ist, nicht ganz unbedeutende Mengen von unzersetzter Verbindung. Nach dem Trocknen wird die Kieselsäure ihrem Gewichte nach bestimmt. Sie wird darauf mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäße übergossen, welche die Kieselsäure auflöst, und die unzersetzte Verbindung ungelöst zurückläßt, dessen Menge bestimmt und von der Kieselsäure abgezogen wird. In der Auflösung der Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure kann auch etwas Zir-

conerde aufgelöst enthalten sein. Man versetzt sie daher mit Schwefelsäure, und verdampft die Auflösung bis zur Verjagung aller Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Rückstand wird darauf in Wasser gelöst, und aus der Auflösung die Zirconerde durch Ammoniak gefällt. Man bestimmt das Gewicht derselben, und zieht dasselbe ebenfalls von dem der Kieselsäure ab, wodurch sich der wahre Gehalt derselben ergibt. Dieser Gehalt von Zirconerde rührt davon her, daß nach dem Eintrocknen der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten geglühten Masse ein Theil der Zirconerde, welcher seine Säure verloren hatte, nicht wieder von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird mittelst Ammoniak die Zirconerde gefällt. Nach dem Glühen und Wägen kann sie nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wobei, nach Verdünnung mit Wasser, eine kleine Menge von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, die filtrirt wird, deren Gewicht man bestimmt, und dasselbe von der Zirconerde abzieht.

Enthält die Zirconerde noch Eisenoxyd, so wird dies auf die Weise von ihr getrennt, wie es S. 74. angeführt wurde.

In der Verbindung der Zirconerde mit der Kieselsäure, welche man Eudialith nennt, und die noch aufser diesen Kalkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Natron enthält, von welchem wahrscheinlich ein Theil als Chlornatrium darin enthalten ist, scheidet man nach Zersetzung der Substanz durch Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure ab, fällt dann mittelst Ammoniak die Zirconerde und das Eisenoxyd, filtrirt den Niederschlag schnell, damit er nicht durch kohlen-saure Kalkerde verunreinigt werde, und scheidet darauf, nach Auflösung des Niederschlags des Eisenoxyds und der Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure, beide nach der Methode, die S. 74. angeführt wurde. Den Gehalt der Kalk-

erde und des Natrons findet man darauf nach bekannten Methoden. Den Gehalt an Chlormetall bestimmt man in einer andern Menge der Verbindung, welche zu diesem Zwecke mittelst Salpetersäure zerlegt werden muß.

**Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde in kieselsauren Verbindungen.** — Beide Substanzen scheinen fast immer zusammen vorzukommen. Sie finden sich bei der Untersuchung in dem nach Abscheidung der Kieselsäure durch Ammoniak erzeugten Niederschlage zugleich mit Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., von welchen sie nach Methoden, die im Vorhergehenden hinreichend ausführlich angegeben sind, geschieden werden können.

**Trennung der Thorerde in kieselsauren Verbindungen.** — Nach der auf die gewöhnliche Weise erfolgten Abscheidung der Kieselsäure wird in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Thorerde mittelst Ammoniak gefällt, der Niederschlag darauf schnell filtrirt, damit er nicht durch kohlen-saure Kalkerde verunreinigt werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält außer Thonerde noch mehrere Stoffe, die in den kieselsäurehaltigen Verbindungen zugegen, und durch Ammoniak gefällt worden sind. Man trennt sie von der Thorerde bei einer quantitativen Analyse auf ähnliche Weise, wie dies bei der qualitativen Untersuchung im ersten Theile dieses Werkes, S. 564., gezeigt wurde.

**Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen.** — Nach der Scheidung der Kieselsäure wird in der abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, auf die Weise getrennt, wie es oben, S. 45., angeführt worden ist.

Die Beryllerde bildet indessen bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen, mittelst kohlen-sauren Alkali's, mit einigen Metalloxyden Verbindungen,

die der Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure oft widerstehen, welche, nach der Behandlung der mit kohlen-saurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, und die, wie dies schon im ersten Bande dieses Werkes, Seite 570., angeführt worden ist, durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzt werden können.

Trennung der Baryterde in kieselsauren Verbindungen. — Man fällt diese Base in der von der Kieselsäure getrennten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit mittelst verdünnter Schwefelsäure. Befindet sich indessen in der Substanz noch Strontianerde, und zugleich auch noch bedeutende Mengen von Kalkerde, so geschieht die Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Auflösung setzt man Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt die Mengen der schwefelsauren Strontianerde und Kalkerde, und trennt sie auf die Weise, wie es Seite 23. gezeigt worden ist.

Trennung kieselsaurer Verbindungen von einander, wenn sie gemengt vorkommen. — Es finden sich in der Natur unter den nicht geschmolzenen Gebirgsarten viele, welche aus Mischungen verschiedener kieselsaurer Verbindungen bestehen, wie die Klingsteine, Thonschiefer u. s. w. Diese bestehen aus Verbindungen, welche theils durch Säuren zerlegt werden können, theils der Einwirkung derselben widerstehen. Die Untersuchung derselben geschieht auf folgende Weise: Die Verbindung wird so fein wie möglich trocken gepulvert und bei höchst mäßiger Wärme so lange getrocknet, bis sie nichts mehr am Gewichte verliert. Man übergießt sie, nachdem sie gewogen worden ist, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läßt dieselbe bei gelinder Hitze darauf einwirken; dann setzt man Wasser hinzu, und läßt das

Unaufgelöste sich aus der Flüssigkeit vollständig absetzen, welche man darauf filtrirt. Das Unaufgelöste wird ausgesüßt; da indessen beim Aussüßen ein Theil desselben leicht mechanisch durch das Filtrum geht, so ist es gut, zum Aussüßungswasser einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, durch deren Zusatz dies gewöhnlich ganz verhindert wird; man muß indessen das Aussüßungswasser in ein anderes Glas, als die früher filtrirte Flüssigkeit, tröpfeln lassen, damit, wenn ersteres anfängt trübe durch's Filtrum zu gehen, man nicht eine zu große Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren hat.

Das Unaufgelöste besteht aus dem Theile der Verbindung, welche der Einwirkung der Säure widerstand, und der Kieselsäure aus dem Theile, welcher durch die Säure zersetzt worden ist. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird nun nach der Weise, wie sie S. 376. angegeben worden ist, untersucht. Die einzelnen erhaltenen Bestandtheile bilden die Zusammensetzung des durch Säuren zersetzten Theiles der Verbindung, dem die Kieselsäure noch fehlt.

Das Unaufgelöste wird darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, welche die Kieselsäure der zersetzten Verbindung auflöst, ohne auf den durch die Säure nicht zersetzten Theil der Verbindung zu wirken. Bei der Auflösung der Kieselsäure müssen indessen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden. Kocht man die ganze Menge des Unaufgelösten mit der alkalischen Flüssigkeit, und will dasselbe filtriren, so scheidet sich aus ihr beim Erkalten die aufgelöste Kieselsäure als Gallerte aus, und es ist nicht möglich dieselbe zu filtriren. Es ist daher nöthig, nur geringe Mengen des Unaufgelösten mit einem Male mit der alkalischen Auflösung zu kochen; man trägt nicht mehr, als ungefähr eine gute Messerspitze mit einem Platinlöffel in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, bringt dieselbe zum Kochen, und filtrirt sie noch heifs. So fährt man fort, bis

Alles vom Unaufgelösten mit der alkalischen Auflösung gekocht worden ist; zuletzt wird das Filtrum mit den darin sitzenden Theilchen des Unaufgelösten ebenfalls gekocht und filtrirt. Zum Aussüßungswasser setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, um vollständig alles anhängende Alkali fortzunehmen. — Das Köchen mit der Auflösung von kohlensaurem Alkali geschieht am besten in einer Platinschale.

Die filtrirte alkalische Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure vorsichtig übersättigt und mit den Vorsichtsmaafsregeln, die S. 353. angegeben sind, bis zur Trockniß abgedampft, um die Kieselsäure zu erhalten. Nachdem man sie bestimmt, hat man alle Bestandtheile des Theils der Verbindung, welche durch Säuren zersetzt worden war.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Alkali's widerstanden hat, wird getrocknet. Er enthält oft Kohle, deren Menge man durch den Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man ihn beim Zutritt der Luft glüht. Man mengt ihn darauf mit kohlensaurem Alkali oder, weil er gewöhnlich Alkali enthält, mit kohlensaurer Baryterde, glüht ihn damit, und bestimmt dann seine Bestandtheile auf die Weise, wie es im Vorhergehenden angegeben ist. In den meisten Fällen besteht dieser Theil der Verbindung aus Feldspath. — Hat man die Kieselsäure auf die bekannte Weise abgeschieden, so ist es gut, die abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um kleine Antheile von Kupferoxyd abzuscheiden, die sich fast immer darin finden.

Es ist gut, einen andern Theil der Verbindung unmittelbar mit kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Baryterde zu zerlegen. Man kann dann leicht beurtheilen, ob die Analysen des durch Säuren zersetzten und des nicht dadurch zersetzten Theiles der Verbindung richtig sind. Wenn man diese Analyse nicht unternehmen will,

so muß wenigstens der Wassergehalt des durch Säuren zersetzten Theiles bestimmt werden. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so entweicht das Wasser, zugleich verbrennt aber auch die kohlige Substanz, deren Menge man durch Glühen des durch Säuren nicht zersetzten Antheils der Verbindung kennt.

#### XLV. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, und lassen sich nur durch Glühen mit kohlen-saurem Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen. Es bildet sich hierbei tantalsaures Alkali, dessen ganze Menge aber nicht bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt, sondern auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschufs von Alkali hinweg genommen wird. Sättigt man nun die Auflö-sung des tantalsuren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man gleich die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze Menge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man hat dann häufig Antheile derselben noch von andern Bestandtheilen zu trennen, was beschwerlich ist und das Resultat der Analyse unsicher macht.

Berzelius hat deshalb (*Afhandlingar etc., T. IV. pag. 198.*) vorgeschlagen, die Verbindungen der Tantalsäure durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen, wodurch man weit sicherere Resultate erhält. Es wird zu dem Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepulvert und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver getrocknet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon mit dem Sechs- bis Achtfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali in einem großen Platintiegel zusammen, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer