

stimmung der Borsäure in diesen Verbindungen vorschlägt, ist folgende: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trockniß, übergießt die trockne Masse mit Schwefelsäure, und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben.

XLVIII. Fluor.

Bestimmung des Fluors. — Die quantitative Bestimmung des Fluors in seinen festen Verbindungen geschieht unstreitig auf die Weise am sichersten, daß man eine gewogene Menge der Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergießt und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffgas, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Das Metall, welches mit dem Fluor verbunden war, bleibt dann als schwefelsaures Oxyd zurück.

Es ist nöthig, daß dieser Versuch in einem Platintiegel geschieht, und daß keine Gefäße dazu angewandt werden, welche Kieselsäure enthalten. Aus der Menge des schwefelsauren Oxyds berechnet man dann die Menge des Metalles; der Gehalt an Fluor ergibt sich aus dem Verlust. Wenn das Fluor mit mehr als einem Metalle verbunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man muß dann aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde noch untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser,

so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit großer Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mischung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mischung mit dem Bleioxyd wird das Ganze noch einmal gewogen und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen muß in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vielen Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft

etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man dann eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und dann leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt alsdann eine andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des Fluors, sowohl im Fluormetalle, als auch in der Fluorwasserstoffsäure.

Schwerer ist es, die Menge des Fluors in einer Verbindung zu bestimmen, die in Wasser aufgelöst ist. Wenn die Verbindung nicht durch Hülfe einer fremden Säure, sondern nur durch Einwirkung von freier Fluorwasser-

stoffsäure in Wasser aufgelöst ist, und sich durch Kochen mit kohlensaurer oder reiner Kaliallösung zerlegen läßt, so könnte man nachher das überschüssige Alkali durch eine Säure sättigen, und die ganze Menge des Fluors in entstandenen Fluorkalium durch die Auflösung eines Kalk-erdesalzes als Fluorcalcium aus der ammoniakalisch gemachten Auflösung niederschlagen; aus dem Gewichte des gefällten Fluorcalciums ließe sich dann die Menge des Fluors berechnen. Es kann die Bestimmung des Fluors in einer solchen aufgelösten Fluorverbindung nur selten vorkommen; die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, sollen jedoch weiter unten umständlich beschrieben werden.

Trennung des Fluors vom Bor. — Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Wenn man sie auf ähnliche Weise, wie die Fluormetalle, durch Schwefelsäure, unter Hülfe der Wärme zerlegt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die Menge des Fluorbors und des Fluors, die mit dem Metalle des entstandenen Oxyds verbunden war, bestimmen. Enthalten sie Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd auf dieselbe Weise, wie sie in den Fluormetallen bestimmt wird. Es glückt nicht, diese Verbindungen durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali oder von Kalihydrat zu zerlegen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte bleibt Fluormetall zurück, während Fluorbor entwickelt wird. Man könnte dann zwar die Menge des Fluormetalls bestimmen, und daraus die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, doch hält es oft sehr schwer, diese Verbindungen durch Glühen auf die angegebene Weise ganz vollständig zu zersetzen.

Trennung des Fluors vom Kiesel. — Die Verbindung des Fluors mit dem Kiesel, vorzüglich aber die

Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können leichter analysirt werden. Will man in einer Auflösung von Fluorkiesel in Wasser die Zusammensetzung der Verbindung finden, so verfährt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. I. S. 137.), auf folgende Weise: Man setzt zu der sauren Flüssigkeit so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht; es wird dadurch schwerlösliches Kieselfluornatrium gefällt, welches man auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und auswäscht. Hierauf wird das Kieselfluornatrium in einem gewogenen Platintiegel so getrocknet, daß der Theil des aufgelösten Salzes, welcher das Papier des Filtrums durchdrungen hat, nicht verloren gehen kann. Es wird dann die Menge des Doppelsalzes bestimmt, und daraus die Menge des Kiesels und des Fluors berechnet. Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit übersättigt man durch kohlensaures Natron, und versetzt sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in reinem Ammoniak; hierauf dampft man die Flüssigkeit bis nahe zur Trockniß ab. Das Zinkoxyd verbindet sich mit der Kieselsäure zu einer kieselsauren Verbindung, welche, wenn das Ganze mit warmen Wasser behandelt wird, ungelöst zurückbleibt und ausgewaschen werden kann, ohne daß sich etwas davon auflöst. Nach dem Aussüßen zersetzt man das kieselsaure Zinkoxyd durch Salpetersäure, und dampft das Ganze bis zur Trockniß ab, um die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen; darauf behandelt man es mit sauer gemachtem Wasser, wodurch sich das salpetersaure Zinkoxyd auflöst. Die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Menge der Kieselsäure berechnet man die des Kiesels. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche noch Fluornatrium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Essigsäure gesättigt, aber nicht bis zur vollkommenen Neutralität gebracht, um einen möglichen Verlust von Fluorwasserstoff-

säure beim Abdampfen zu vermeiden. Wenn man darauf die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft hat, wird der trockne Rückstand mit einer Mischung von Weingeist und Essigsäure übergossen; hierdurch wird die kleine Menge von kohlenurem Natron, die noch in der trocknen Masse, da die alkalische Flüssigkeit nicht vollkommen gesättigt wurde, enthalten ist, in essigsures Natron verwandelt. Die ganze Menge des essigsuren Natrons löst sich nun in dem Weingeist auf, während das Fluornatrium ungelöst zurückbleibt; es wird dies mit Weingeist ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Es lassen sich nun aus den gefundenen Resultaten die Bestandtheile der wässrigen Auflösung des Fluorkiesels berechnen.

Will man die Bestandtheile der gasförmigen Verbindung des Fluors und des Kiesels quantitativ bestimmen, so muß man das Gas in Wasser leiten, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Man kann so lange mit dem Zuleiten des Gases fortfahren, bis der breiartige Zustand, der durch die Ausscheidung der Kieselsäure hervorgebracht wird, die Absorption des Gases verhindert. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Zuleitungsröhre das Wasser nicht berührt, weil sie sonst leicht würde verstopft werden. Man befördert die Absorption des Gases durch öfteres Schwenken der Flüssigkeit. Man kann auch die Zuleitungsröhre in Quecksilber endigen lassen, auf welches man das Wasser gegossen hat, durch welches das Gas absorbirt werden soll. Die breiartige Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab, und wäscht sie so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die zurückgebliebene Kieselsäure, welche nach vollständigem Auswaschen keine Spur von Fluorwasserstoffsäure mehr enthält, wird getrocknet, geglüht und gewogen. Die von der

Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man auf die Weise, wie es so eben angegeben worden ist.

Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel. — Die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können in ihrem trocknen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig abraucht, so wird dadurch alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel verjagt, während das Metall des Fluormetalles als Oxyd mit Schwefelsäure zurückbleibt. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure werden die meisten dieser Verbindungen schnell zersetzt, während sich Fluorkieselgas mit Heftigkeit entwickelt. Einige dieser Verbindungen, wie z. B. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum, werden jedoch erst bei Anwendung von Hitze zerlegt. — Man bestimmt die Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds, und berechnet daraus die Menge des Metalls. Es ergibt sich hieraus die ganze Zusammensetzung der Verbindung, wenn diese kein Krystallisationswasser enthält.

Die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen kann man in ihrem trocknen Zustande auch noch auf die Weise bestimmen, das man sie glüht. Es entweicht dann Fluorkieselgas, während das Fluormetall zurückbleibt; man kann dann aus der Menge des Fluormetalles die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn kein Krystallisationswasser vorhanden ist. Es wird indessen eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann von dem geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den Versuch

in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich zur Erhitzung einer Spirituslampe bedient, weil durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen (Poggendorff's Annal., Bd. I. S. 189.), wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen Kohlen, so daß die zu untersuchende Verbindung in dem innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Seite des äußersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Enthalten die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechsfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einem kleinen Destillationsapparate von Glas sehr genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zusammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallisationswassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluormetall in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, daß man die aufgelöste Verbindung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlen-sauren Natron zu kochen, wodurch alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure Fluornatrium, während das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor verbunden war, wenn es in der Auflösung des kohlen-sauren Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kieselsäure,

gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in Ammoniak löslich ist, so wird beim Zusatz desselben nicht Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd niederschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem alkalischen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so übersättigt man die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen Ueberschuß von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird das Ganze so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak verjagt worden ist. Die Fällung von kieselsaurem Zinkoxyd wäscht man dann mit Wasser aus, und zersetzt sie durch Salpetersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft man das Ganze bis zur Trockniß ab; der Rückstand wird dann mit Salpetersäure befeuchtet und darauf mit Wasser übergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluornatrium anschießt. Die übrigbleibende Flüssigkeit übersättigt man mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu; das ausgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles muß nun aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure und des Fluornatriums berechnet werden, da sie sich wegen des hinzugesetzten Natrons nicht bestimmen läßt. Man kann indessen einen andern Theil der Auflösung abdampfen, und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxydes läßt sich dann die Menge des Metalles berechnen. — Enthält die Auflösung, statt Fluornatrium, Fluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt dabei übrigens ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetall, dessen Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlen saurem Natron zuerst die Menge des erhaltenen Fluornatriums auf die so eben angegebene Weise; darauf zersetzt man das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxydes.

Trennung der Fluormetalle von kieselsauren Verbindungen. — Hat man Verbindungen von einem Fluormetalle mit einem oder mehreren kieselsauren Oxyden, dergleichen Verbindungen in der Natur vorkommen, so werden diese bei der quantitativen Untersuchung mit kohlen saurem Natron zerlegt. Ist die zu untersuchende Verbindung von der Art, daß sie sich durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zersetzen läßt, so wird, nach Berzelius Vorschrift (Schweigger's Jahrb. der Chemie, Bd. XVI. S. 426.), eine gewogene Menge derselben im geschlämmten und getrockneten Zustande mit dem vierfachen Gewicht an kohlen saurem Natron in einem Platintiegel zusammen gemengt und längere Zeit einer vollkommenen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt man das Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wasser aus, bis das Aussüßungswasser nicht mehr auf Lackmuspapier alkalisch reagirt. Es ist oft unmöglich, das Ungelöste so vollkommen auszuwaschen, daß einige Tropfen des Aussüßungswassers, auf Platinblech abgedunstet, gar keinen Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche, außer Fluornatrium und dem überschüssigen kohlen sauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure und auch wohl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird mit kohlen saurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge sich gewöhnlich noch etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem

kleineren Volum abgedunstet wird. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Niederschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelösten Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er mit Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn eine concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gewöhnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft darauf das Ganze bis zur völligen Trockniß ab; nach dem Erkalten wird dann die trockne Masse auf die bekannte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, welche in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Bestimmung derselben geschieht nach früher beschriebenen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüssigkeit, in welcher außer diesem noch kohlen-saures Natron enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt werden, die im Vorhergehenden beschrieben worden ist, nach welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, und das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alkohol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluormetalle in der zur Untersuchung angewandten Verbindung nur gering ist, so bedient man sich lieber einer andern Methode: Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu einem schicklichen kleinen Volum ein, und übersättigt sie dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies darf indessen nur in einer Schale von Silber, oder besser, in einer Schale von Platin geschehen; auch muß man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läßt dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwär-

men; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mälsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht $+30^{\circ}$ übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt, und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschließt die Flasche sogleich. Es setzt sich dann Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, muß nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man muß auch, nach dem Zusatz von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läßt das Fluorcalcium sich wieder setzen, und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man muß es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so muß das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist übergossen werden; man süßt es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein.

Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll natürlicher Flussspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so muß er vorher gepulvert werden.

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, mittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läßt, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, daß man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschuß von Ammoniak enthielt. Ein größerer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlensaure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heißt, enthält die Kieselsäure drei Mal so

viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlen-saure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, aufser dem Fluornatrium und kohlen-sauren Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem grösseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurückbleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlen-saurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden muß. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurückbleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die größte Menge Fluormetall. Kleinere Mengen davon sind im Chondrodit, in den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Läßt sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so muß die Zersetzung der Verbindung durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man muß jede äußere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus die-

sem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäße durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaurer Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Sind hingegen in der Verbindung andere Bestandtheile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so muß die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich gefällt werden. Man bestimmt dann die Menge des Fluors auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Die in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phosphorsauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterinn der Fluorverbindungen, dafs man nie versäumen muß, wenn man in einer natürlichen Ver-

bindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und so umgekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in der Natur vorkommen und für sehr rein gehalten worden sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phosphorsäure gefunden, z. B. im reinsten Flußspath (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 37.). Eben so findet man in phosphorsauren Verbindungen sehr kleine Mengen von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in den Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läßt sich eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthält sie sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine überwiegende Menge von kieselsauren Oxyden, so glüht man sie mit kohlsaurem Natron; die geglühte Masse wird dann auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angegeben worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückstande abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält dann Fluornatrium, phosphorsaures Natron und kohlsaures Natron. Der Gang der Untersuchung dieser Flüssigkeit ist dem ähnlich, der kurz vorher, S. 474., angegeben worden ist. Man setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag erhält, der aus einer Mischung von phosphorsaurer Kalkerde und von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgewaschen, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, und darauf gewogen.

Die Methode, die Quantitäten beider Verbindungen in diesem Niederschlage zu bestimmen, ist folgende: Man übergießt die Mischung in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mischung frei von Kieselsäure und koh-

kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, daß eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde, so wie die Phosphorsäure, aufgelöst werden. Die Auflösung wird in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, mit Ammoniak etwas übersättigt. Es fällt dadurch phosphorsaure Kalkerde. Man läßt den Niederschlag derselben sich absetzen, während die Flasche verkorkt ist, um den Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Er wird darauf filtrirt und sein Gewicht bestimmt; man findet dann in ihm die Menge der Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, S. 355., angegeben worden ist.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Kalkerde, die vorher als Fluorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde verbunden war, durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak als oxalsaure Kalkerde. Man verwandelt dieselbe auf die Weise, wie es oben, S. 17., angegeben wurde, in kohlensaure Kalkerde, und berechnet daraus die derselben entsprechende Menge von Fluorcalcium.

Nach einer anderen Methode, in dem Niederschlage des Fluorcalciums und der phosphorsauren Kalkerde diese zu bestimmen, behandelt man denselben mit concentrirter Schwefelsäure, um die Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben, auf dieselbe Weise, wie es so eben gezeigt worden ist. Die im Platintiegel zurückgebliebene saure Masse wird darauf mit Alkohol übergossen, welcher die gebildete schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurückläßt, die Phosphorsäure hingegen und die überschüssige Schwefelsäure auflöst. Die schwefelsaure Kalkerde wird mit Weingeist aus-

gestüßt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Zu der weingeistigen Auflösung setzt man Ammoniak und Wasser, vertreibt durch eine sehr gelinde Wärme den Alkohol, setzt dann mehr Wasser und eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, wodurch phosphorsaure Kalkerde gefällt wird, während schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Wasser hinzugesetzt worden ist. Wenn noch ein Ueberschufs von Ammoniak vorhanden war, muß das Fällen mittelst der Auflösung von Chlorcalcium in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann, damit sich die phosphorsaure Kalkerde beim Ausschluß der Luft gut absetzen kann. Man bestimmt die Menge der phosphorsauren Kalkerde, und findet, wie viel Phosphorsäure sie enthält, auf die Weise, wie es S. 355. angegeben ist. Wenn man nun in dem aus Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlage die Menge der Phosphorsäure und die der Kalkerde, welche man aus dem Gewichte der schwefelsauren Kalkerde berechnet, kennt, so kann man leicht die relativen Mengen der Bestandtheile des Niederschlags berechnen.

Läßt sich eine kieselsaure Verbindung, welche kleine Mengen von Fluorverbindungen und phosphorsauren Salzen enthält, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so muß die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Plattingefäß geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, außer Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergießt man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich, außer der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde und die Phosphorsäure auf.

In der Auflösung fällt man durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben, S. 479., angegebenen Verhältnisse.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure größer, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen nicht so abgeschieden werden, daß sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es muß dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellith, so muß die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es S. 353. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird, außer kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphorsaures Natron aufgelöst, worin die Mengen des Fluors und der Phosphorsäure nach so eben angeführten Methoden gefunden werden können.

Trennung der Fluorverbindungen von schwefelsauren Salzen. — Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flusspath, kommen mit schwefelsauren Verbindungen in der Natur vor. Ist die schwefelsaure Verbindung Schwerspath, so braucht man bloß die Substanz in einem Platingefäß mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Flusspath aufgelöst wird, der Schwerspath aber bei der Verdünnung ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Die Auflösung des Flusspaths in Chlorwasserstoffsäure

kann, mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Trockniss abgedampft werden, wobei man schwefelsaure Kalkerde erhält, deren Gewicht bestimmt, und daraus die Menge des Flussspaths berechnet wird.

Lösen sich die schwefelsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser mit den Fluorverbindungen auf, so wird die verdünnte saure Auflösung in einem Platingefäß mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, und dadurch die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Die Basen findet man, indem man einen andern Theil der Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, und alle Basen in schwefelsaure Oxyde verwandelt.

XLIX. Chlor.

Bestimmung des Chlors in Verbindungen, die im Wasser auflöslich sind. — Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff geschieht auf die Weise, daß man die Verbindung, wenn sie sich im Wasser auflösen läßt, hierin auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlorsilber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers zu beobachten hat, sind schon oben, S. 147., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung