

I. Teil.

Gravimetrie oder Gewichtsanalyse.

A. Gravimetrische Bestimmung der Metalle (Kationen).

Metalle der V. Gruppe.

Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium und Magnesium.

Kalium = K; At.-Gew. = 39.10.

Bestimmungsformen: KCl, K_2SO_4 , K_2PtCl_6 und $KClO_4$.

1. Die Bestimmung als Chlorid.

Diese Bestimmungsform wählt man, wenn das Kalium als Chlorid oder als ein, durch Eindampfen mit Salzsäure, in Chlorid verwandelbares Salz vorliegt. Ist das Kalium als Sulfat vorhanden, so geschieht die Umwandlung in Chlorid durch Füllen mit Baryumchlorid (siehe Orthoklasanalyse); liegt es als Phosphat vor, so scheidet man die Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat ab, siehe Bd. I, S. 333, 6. Aufl., liegt es endlich als Chromat vor, so reduziert man die CrO_4 -Ionen, durch Eindampfen mit Salzsäure und Alkohol, zu Chromionen, die man durch Ammoniak ausfällt und dann abfiltriert.

In fast allen diesen Fällen handelt es sich darum, das Chlorkalium aus der wässrigen Lösung abzuscheiden und meistens von vorhandenem Chlorammonium zu trennen.

Zunächst verdampft man die Lösung in einer Platinschale (in Ermangelung einer solchen kann man eine dünnwandige Berliner oder Meißener Porzellanschale anwenden) im Wasserbad zur Trockene, indem man, sobald sich Salz ausscheidet, mit einem dicken Platindraht öfters umrührt, damit das eingeschlossene Wasser ver-

dampfen kann. Trotz längeren Erhitzens und beständigen Umrührens gelingt es nicht, das in den Kristallhöhlräumen eingeschlossene Wasser zu verjagen; dies geschieht durch 1—2stündiges Erhitzen der mit einem Uhrglas (oder besser mit einem Platintiegeldeckel) bedeckten Schale, bei 130—150° im Trockenschrank. Die immer noch bedeckt zu haltende Schale stellt man auf ein Platindreieck und erhitzt sehr sorgfältig mit der freien Gasflamme, indem man dem Brenner mit der Hand fortwährend eine fächernde Bewegung erteilt. Man hält die Schale während dieser Operation so lange bedeckt, als noch ein knisterndes Geräusch wahrgenommen werden kann. Nun erst entfernt man den Deckel, an welchem sich meistens Salmiak befindet, den man durch sorgfältiges Erhitzen entfernt, und legt den Deckel dann auf ein reines Uhrglas. Die Schale wird nun so lange über bewegter Flamme sorgfältigst erhitzt, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entweichen; jedes Glühen ist wegen der leichten Flüchtigkeit des Chlorkaliums hierbei peinlichst zu vermeiden. Der Deckel wird nun mit wenig Wasser in die Schale abgespült, durch Schwenken der Schale alles Salz in Lösung gebracht und von den fast nie fehlenden kohligten Partikelchen (von der Verkohlung der im Ammoniak resp. Salmiak vorhandenen Pyridinbasen herrührend) durch ein möglichst kleines Filter in einen gewogenen Platintiegel abfiltriert, einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und im Wasserbad zur Trockene verdampft, wiederum 1—2 Stunden lang im bedeckten Tiegel bei ca. 130—150° im Trockenschrank stehen gelassen, hierauf im bedeckten Tiegel über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepitation erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Hierauf erhitzt man wieder einige Minuten über der Flamme, so daß der Boden eben dunkelrotglühend wird (man lüfte aber während dieser Operation den Deckel nicht), läßt erkalten und wägt wieder etc. bis zum konstanten Gewicht.

Das Erhitzen und Wägen bei jeder analytischen Operation ist so oft auszuführen, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen konstant ausfallen! Unter „Erhitzen“ oder „Glühen“ und „Wägen“ ist im folgenden stets bis zum konstanten Gewicht verstanden!

Diese Methode liefert bei richtiger Ausführung exakte Resultate.

Beispiel: Bestimmung des Kaliums in Kaliumbichromat.

Das käufliche Kaliumbichromat ist meistens mit Kaliumsulfat verunreinigt. Das Salz wird daher, wie auf Seite 30 geschildert, dreimal aus Wasser umkristallisiert und das erhaltene feuchte Kristallmehl in einer Schale, unter häufigem Umrühren mit dem Glasstab im Wasserbad getrocknet und hierauf bis zu konstantem

Gewicht im Ölbad und trockenen Luftstrom (vgl. S. 28) bei 130° getrocknet.

Von der so getrockneten Substanz wägt man auf ein tariertes Uhrglas ca. 0.5 g ab, bringt diese in eine ca. 300 ccm fassende Porzellanschale, übergießt mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure, fügt 5 ccm Alkohol hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbad, bis die Lösung rein smaragdgrün erscheint. Hierauf spült man das Uhrglas mit destilliertem Wasser in die Schale ab und verdampft zur Trockene. Nun fügt man 2 ccm konzentrierte Salzsäure und 200 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit möglichst wenig überschüssigem Ammoniak, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, bis 1 ccm des Filtrats, auf einem Platintiegeldeckel verdunstet, keinen Rückstand hinterläßt. Entsteht ein Rückstand, so ist dieser jedesmal in Wasser zu lösen und die Lösung dem Filtrat zuzusetzen. Das erhaltene Filtrat wird nun, wie oben geschildert, zur Trockene verdampft,¹⁾ das Ammonchlorid verjagt und das zurückbleibende Chlorkalium gewogen.

Wenn a die angewandte Menge Kaliumbichromat bedeutet und p das Gewicht des gefundenen Chlorkaliums, so berechnet man den Kaliumgehalt des Kaliumbichromats wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{KCl} : \text{K} &= p : s \\ 74.56 : 39.10 &= p : s \end{aligned}$$

$$s = \frac{39.10}{74.56} \cdot p = \text{Gramm Kalium in } a \text{ g Substanz}$$

und in Prozenten:

$$a : \frac{39.10}{74.56} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 39.10}{74.56} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ K.}$$

Man gewöhne sich daran, jede Bestimmung so oft auszuführen, bis man zwei gut stimmende Resultate erhält, und nehme das Mittel hievon. Nach dieser Methode fallen die Resultate um ein geringes unter dem theoretischen Wert aus, sollten aber nicht mehr als 0.15% darunter sein und untereinander um höchstens 0.1% differieren. Größere Differenzen müßten als nicht gut stimmend bezeichnet werden.

2. Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat.

Diese Art der Bestimmung wählt man, wenn das Kalium in der Lösung bereits als Sulfat vorliegt oder in einer solchen Form,

¹⁾ Häufig scheidet sich beim Verdampfen ein wenig $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus, das abfiltriert werden muß.

welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure in ein Sulfat übergeführt werden kann; am häufigsten aber, um den Kaliumgehalt organischer Kaliumsalze zu ermitteln.

Da K_2SO_4 viel weniger flüchtig ist als Kaliumchlorid, so ist es ratsam, das Kalium als Sulfat zu bestimmen, wenn kein anderes Metall zugegen ist. Handelt es sich aber um die Trennung von Natrium, so ist es vorteilhafter, das Kalium als Chlorid zu bestimmen.

Beispiel: Bestimmung des Kaliums im Kaliumbichromat.

0.5 g des gereinigten und getrockneten Salzes wägt man, wie unter 1 angegeben, in eine 300 ccm fassende Porzellanschale, versetzt mit 20 ccm einer frisch bereiteten, gesättigten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd,¹⁾ fügt 5 ccm doppeltnormale Schwefelsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbad, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, entfernt hierauf das Uhrglas und verdampft fast zur Trockene, fügt 200 ccm Wasser hinzu und fällt das Chrom mit möglichst wenig Ammoniak, filtriert, wäscht und überzeugt sich, wie sub 1, ob das Auswaschen beendet ist. Das Filtrat, welches Kalium- und Ammonsulfat enthält, verdampft man in einer Platinschale zur Trockene, entfernt durch schwaches Glühen das Ammonsulfat (letzteres schmilzt und entwickelt hierbei Gase), löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, spült durch ein Filter mit möglichst wenig Wasser in einen tarierten Platintiegel, verdampft im Wasserbad zur Trockene, erhitzt dann sorgfältig über freier Flamme, bis der Boden des Tiegels schwach rotglühend wird und keine SO_3 -Dämpfe mehr entweichen, läßt erkalten und wägt. Nun wirft man ein erbsengroßes Stück festes Ammonkarbonat in den Tiegel (siehe unten), erhitzt wieder wie vorher und wägt etc. bis zum konstanten Gewicht.

Ist a die angewandte Substanz und p das Gewicht des K_2SO_4 , so ergibt sich der Prozentgehalt des Kaliumbichromats an Kalium zu:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 : K_2 &= p : s \\ 174.27 : 78.20 &= p : s \end{aligned}$$

¹⁾ Die zu diesem Versuch erforderliche Schwefeldioxydlösung bereite man wie folgt: In einen 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben bringt man 150 ccm einer gesättigten Natriumbisulfidlösung, wie sie im Handel erhältlich ist, und läßt aus einem Scheidetrichter langsam konzentrierte Schwefelsäure zufließen, wobei eine lebhaft entwickelte Entwicklung von SO_2 entsteht. Das entweichende Gas passiert zunächst eine kleine Waschflasche, die Wasser enthält, und gelangt von dort in das in einer Flasche befindliche destillierte Wasser. Die Flasche kühlt man während des Einteilens durch Einstellen in ein Gefäß mit kaltem Wasser. Läßt die Entwicklung des SO_2 nach, so unterstützt man sie durch schwaches Erhitzen.

$$s = \frac{78 \cdot 20}{174 \cdot 27} p$$

und

$$a : \frac{78 \cdot 20}{174 \cdot 27} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 78 \cdot 20}{174 \cdot 27} \cdot \frac{p}{a} = \% K$$

Handelt es sich um die Bestimmung des Kaliums in organischen Salzen, so bringt man die abgewogene Probe der Substanz in einen geräumigen, tarierten Platintiegel, befeuchtet mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, stellt den Tiegel in schiefe Lage, ganz so wie beim Verbrennen eines nassen Niederschlages (Seite 25), und erhitzt zuerst den Deckel, wobei dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen; sobald diese nachlassen, rückt man die Flamme dem Tiegel immer näher und erhitzt schließlich zur schwachen Rotglut, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die Masse besteht nun aus K_2SO_4 und $K_2S_2O_7$, welche letztere Verbindung nur durch stärkeres Erhitzen, unter Abgabe von SO_3 , in K_2SO_4 übergeht, wobei leicht Verlust entstehen kann. Durch Zusatz von festem Ammonkarbonat aber wird das SO_3 in Ammonsulfat verwandelt, das sehr leicht flüchtig ist und bei viel niedrigerer Temperatur entfernt werden kann, ohne daß Kalium dabei durch Verflüchtigung verloren geht.

3. Bestimmung des Kaliums als $K_2[PtCl_6]$ und $KClO_4$.

Diese Bestimmungen wendet man nur an, wenn es sich um eine Trennung des Kaliums von Natrium handelt. Wir wollen daher zunächst die Bestimmung des Natriums besprechen und hierauf die Trennung beider Metalle.

Natrium = Na; At.-Gew. = 23·00.

Das Natrium wird, genau so wie das Kalium, in Form des Chlorids und des Sulfats bestimmt und es gelten dieselben Vorsichtsmaßregeln. Erwähnt mag noch sein, daß $NaCl$ und Na_2SO_4 schwerer schmelzbar und weniger flüchtig sind als die entsprechenden Kaliumsalze.

Trennung des Kaliums vom Natrium.

Die Lösung darf außer Ammonsalzen keine anderen Salze enthalten. Um Kalium und Natrium zu bestimmen, verwandelt man sie zunächst in Chloride und ermittelt das Gewicht derselben. Dann scheidet man das Kalium entweder als Kaliumchloroplatinat oder als Kaliumperchlorat ab, berechnet aus der gefundenen Menge dieses oder jenes Salzes die entsprechende Menge Chlorkalium, die man dann von der Summe beider Chloride abzieht, und erhält

so die Menge des Chlornatriums. Letzteres wird also aus der Differenz bestimmt.

Abscheidung des Kaliums als $K_2[PtCl_6]$.

Prinzip. $K_2[PtCl_6]$ ist in absolutem Alkohol praktisch unlöslich, während das entsprechende Natriumsalz löslich ist. Chlornatrium ist in absolutem Alkohol unlöslich, daher ist es unumgänglich notwendig, daß sowohl Kalium als Natrium in Form von Chloroplatinat vorhanden sind, da andernfalls das erhaltene $K_2[PtCl_6]$ mit NaCl verunreinigt und der Kaliumgehalt zu hoch ausfallen würde.

Ausführung: Man nimmt an, die Summe der Chloride p bestehe ganz aus Chlornatrium und berechnet die nötige Menge Chloroplatinsäure, um dieses in Chloroplatinat zu verwandeln:

$$2 \text{ NaCl} : \text{Pt} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Pt}}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p = \text{Gramm Platin als Chloroplatinsäure.}$$

Da unser Reagens (Bd. I, S. 230, 4 Aufl.) 10%₀ig ist, so haben wir:

$$10 \text{ g Platin} : 100 \text{ ccm} = \frac{\text{Pt}}{2 \cdot \text{NaCl}} p : x$$

$$x = \frac{\text{Pt} \cdot 10}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p = \text{Kubikzentimeter } H_2[PtCl_6].$$

Man versetzt die in einer Porzellan- oder Platinschale befindliche Lösung der Chloride mit einigen zehntel *ccm* mehr $H_2[PtCl_6]$ -Lösung als berechnet und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbad fast zur Trockene (das Wasser sollte nicht sieden), versetzt nach dem Erkalten mit wenigen *ccm* absoluten Alkohols¹⁾ (am besten Methylalkohol) (Dupré)²⁾, zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstab oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert durch ein mit Alkohol benetztes Filter und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstab und Dekantieren, bis der Alkohol vollkommen farblos durch das Filter läuft und das zurückbleibende Salz eine rein goldgelbe Farbe annimmt und keine orange gefärbten Punkte ($Na_2[PtCl_6] + 6 H_2O$) mehr enthält. Nun erst spült man den Niederschlag möglichst vollkommen auf das Filter, läßt den Alkohol völlig abtropfen und trocknet bei 80–90° C im Trockenschrank. Jetzt bringt man den

¹⁾ J. Morzewicz (Extrait du Bull. de l'académie des Sciences de Cracovie 1906) zieht vor, 80%₀igen Alkohol zu verwenden, da nach seiner Ansicht das $Na_2[PtCl_6]$ durch absoluten Alkohol in meßbarer Menge in NaCl und $PtCl_4$ zersetzt wird, wodurch das $K_2[PtCl_6]$ durch NaCl verunreinigt wird. Nach meinen Beobachtungen findet eine derartige Zersetzung des $Na_2[PtCl_6]$ nicht statt.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Halle 1893.

größten Teil des Niederschlages auf ein reines Uhrglas, legt das Filter in den Trichter zurück, löst die an der Schale, in welcher der Niederschlag erzeugt wurde, noch haftenden geringen Partien des Niederschlages in siedend heißem Wasser, gießt die Lösung durch das Filter und fängt sie in einer gewogenen Platinschale oder einem Platintiegel auf, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbad zur Trockene, bringt hierauf die Hauptmenge des Niederschlages ohne Verlust in die Schale hinein, trocknet bei 160° C und wägt. Die Berechnung des Kaliums resp. des Chlorkaliums aus dem Gewicht des Niederschlages geschieht wie folgt:

Man multipliziert das gefundene Gewicht p ($K_2[PtCl_6]$) mit 0·3056 und erhält das Gewicht des Chlorkaliums.

Bemerkung:

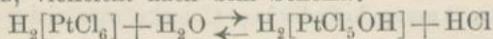
Den Koeffizienten 0·3056 erhält man aus der Formel $K_2[PtCl_6]$ unter Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins = 196·92; K = 39·10; Cl = 35·46. (O = 16.)

$$\begin{array}{r} K_2 = 78\cdot20 \\ Pt = 196\cdot92 \\ Cl_6 = 212\cdot76 \quad 2 KCl \\ \hline 487\cdot88 : 149\cdot12 = 1 : x \\ x = 0\cdot30564 \end{array}$$

Benützt man das Seubertsche Atomgewicht O = 16, Pt = 195·0, so erhält man einen höheren Faktor:

$$\begin{array}{r} K_2 = 78\cdot20 \\ Pt = 195\cdot00 \\ Cl_6 = 212\cdot76 \\ \hline 485\cdot96 : 149\cdot12 = 1 : x \\ x = 0\cdot30685. \end{array}$$

Würde man diese Zahl unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir einen höheren Gehalt an Chlorkalium, welcher aber, trotzdem das Atomgewicht des Pt 195·0 sicher richtiger ist als die alte Berzeliussche Zahl 196·92, falsch ist.¹⁾ Der Grund hievon ist dieser: Der Niederschlag, den wir für $K_2[PtCl_6]$ ansahen, hat in Wirklichkeit nicht genau diese Formel. Er enthält zu wenig Chlor und ferner noch Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei 160° nicht in Form von Wasser entweichen. Wir müssen annehmen, daß die Platinichlorwasserstoffsäure, $H_2[PtCl_5OH]$, beim Eindampfen in geringem Maß, vielleicht nach dem Schema:



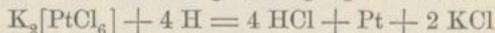
¹⁾ Vgl. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Ch. 1882, S. 234, ferner F. Dupré, „Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid“. Inaugural-Dissert., Halle 1893. Ferner W. Dittmar u. Mc. Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 799 und B. B. 1888. Ref. 412.

hydrolysiert wird, so daß man ein Gemenge der Kaliumsalze ($K_2[PtCl_6] + KH[PtCl_5OH]$) erhält, glücklicherweise jedoch, bei Innehaltung gleicher Arbeitsbedingungen, fast in stets gleichem Verhältnis; die Resultate bei Anwendung des Atomgewichtes $Pt = 197.20$ fallen daher, wie unzählige Kontrollbestimmungen bewiesen haben, stets richtig aus.

Modifikationen der Chloroplatinatmethode.

Anstatt das $K_2[PtCl_6]$ zu wägen, erhitzt man den trockenen Niederschlag im Wasserstoffstrom, wobei HCl und H_2O entweichen, während ein Gemisch von Platin und Chlorkalium zurückbleibt.

1. Bestimmt man den entweichenden Chlorwasserstoff ($= p$ g) und berechnet daraus unter Zugrundelegung der Gleichung:



das Chlorkalium:

$$4 HCl : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{KCl}{2 HCl} \cdot p,$$

so wird man zu wenig KCl finden, weil weniger HCl , als der Gleichung entspricht, entweicht.

2. Bestimmt man das rückständige Gemisch von Platin und Chlorkalium ($= p$ g) und berechnet hieraus das Chlorkalium nach der Gleichung:

$$(Pt + 2 KCl) : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{2 KCl}{Pt + 2 KCl} \cdot p,$$

so erhält man ebenfalls zu niedrige Zahlen.

3. Laugt man endlich das Gemisch von Platin und Chlorkalium mit Wasser aus und bestimmt einerseits das Gewicht des zurückbleibenden Platins und andererseits das Gewicht des in Lösung gegangenen Chlorkaliums (durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes), so ergibt die aus dem Gewicht p des gefundenen Platins berechnete Chlorkaliummenge:

$$Pt : 2 KCl = p : x$$

$$x = \frac{2 KCl}{Pt} \cdot p,$$

ebenfalls zu niedrige Resultate; dagegen liefert die Bestimmung des im wässrigen Auszug befindlichen Chlorkaliums richtige Zahlen.

Alle diese Verfahrensweisen geben, einerlei ob wir das Atomgewicht des Platins $= 196.92$ oder 195.0 setzen, falsche Resultate. Da aber das Kaliumchloroplatinat immer konstante Zusammensetzung besitzt, so lassen sich empirisch, aber nur so, durch Ausführung

einer Reihe von Kaliumbestimmungen mit bekannten Mengen reinen Materials, die jeweils zu benützensden Faktoren bestimmen, mit welchen der gefundene Chlorwasserstoff, das Gemisch von Platin und Chlorkalium oder das Platin multipliziert werden muß, um die richtige Chlorkaliummenge zu erhalten. So berechnet sich aus Duprés Zahlen der Faktor 0.76142, mit welchem das nach 3 gefundene Platin multipliziert werden muß, um die wahre Chlorkaliummenge zu erhalten.

Als Beispiel zu der modifizierten Chloroplatinatmethode führe ich die von Neubauer ¹⁾ abgeänderte

Finkenersche Methode ²⁾

an.

Während es nach der eigentlichen Chloroplatinatmethode unbedingt erforderlich ist, daß die Alkalien als Chloride vorhanden sind, gestattet die Finkenersche Methode Kalium neben Natrium, auch wenn diese Metalle als Sulfate oder in Form anderer Salze vorliegen, genau zu bestimmen.

Prinzip. Man fällt das Kalium als Kaliumchloroplatinat bei Gegenwart von Ätheralkohol und glüht den erhaltenen Niederschlag (ein Gemenge von Kaliumchloroplatinat, Natriumsulfat etc.) im Wasserstoffstrom, entfernt die Salze aus dem Glührückstand durch Auswaschen und wägt das zurückbleibende Platin.

Ausführung. Man versetzt die in einer geräumigen Porzellschale befindliche Lösung, die ca. 0.5 g Substanz enthält, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas mehr Platinchlorwasserstoffsäure, als zur Bildung des Kaliumchloroplatinats erforderlich ist, und dampft bei mäßiger Temperatur ein, bis keine merkliche Abnahme des Schaleninhalts mehr erfolgt. Unnötig langes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Masse mit ca. 1 ccm Wasser und zerreibt sie sorgfältig mit einem an einem Ende breitgedrückten Glasstab; dann setzt man mindestens 30 ccm Alkohol von ca. 93—96 Volumprozent in Portionen von 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatz mit dem Glasstabe. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Masse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schließlich hart und kristallinisch. Man läßt nun die Schale $\frac{1}{2}$ Stunde lang bedeckt stehen und reibt von Zeit zu Zeit den Niederschlag durch. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit durch einen Platin-Goochtiigel ³⁾ mit Neubauerschem Platinfilter und wäscht den

¹⁾ H. Neubauer, Zeitschr. f. anal. Ch. 1900, Bd. 39, S. 485.

²⁾ Handbuch d. anal. Ch. von H. Rose, 6. Aufl. Leipzig 1871, Bd. II, S. 923.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

Niederschlag durch Dekantation mit Alkohol aus. Nach jedem Alkoholaufgüße, verreibt man den Niederschlag mit dem Glasstab gehörig. Sobald die Flüssigkeit farblos durchs Filter geht, spült man den Niederschlag mit Alkohol in den Tiegel, wäscht dann sechsmal mit Äther aus, um den Alkohol zu entfernen, und vertreibt den Äther durch rasches Durchsaugen von Luft. Jetzt bedeckt man den Tiegel mit einem durchlochtem Deckel, leitet Wasserstoff (oder auch Leuchtgas) ein¹⁾ und erhitzt zunächst ganz schwach über sehr kleiner Flamme,²⁾ um Verluste durch Dekrepitation zu vermeiden. Nach fünf Minuten vergrößert man die Flamme ein wenig, so daß der Boden des Tiegels in der Mitte nur eben schwache Rotglut zeigt, und erhält so mindestens 20 Minuten. Hierauf stellt man das Gas ab und läßt erkalten. Nun durchfeuchtet man den Tiegelinhalt mit kaltem Wasser, saugt dann 15mal heißes Wasser durch, bis die leichtlöslichen Salze völlig ausgewaschen sind. Um Calciumsulfat oder andere schwerlösliche Salze zu entfernen, füllt man den Tiegel mit verdünnter 5%iger Salpetersäure (nicht Salzsäure) und läßt dieselbe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas Säure nachgießt. Nun wäscht man mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Platin.

Multipliziert man das Gewicht des Platins p mit 0.76116,³⁾ so erhält man die dem Platin entsprechende Menge Chlorkalium, und durch Multiplikation mit 0.48108 die Menge K_2O .

Bemerkung. Zum Auswaschen der schwerlöslichen Salze darf man nach Neubauer nicht Salzsäure anwenden, weil beim nachfolgenden Waschen mit Wasser das Platin in kolloidaler Form durch das Filter geht, was bei Anwendung von Salpetersäure nicht zutrifft.⁴⁾

Bestimmung kleiner Mengen Kalium bei Gegenwart von viel Natrium.

Die Lösung kann Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in Form von Chloriden oder Sulfaten etc. enthalten. Man leitet in die möglichst konzentrierte wässrige Lösung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein (das untere Ende des Einleitungsrohres ist, wie in Fig. 23 angedeutet, erweitert und taucht nicht in die Flüssigkeit ein),

¹⁾ Wie bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür, vgl. Seite 153.

²⁾ Beim Glühen des Tiegels stellt man ihn auf ein Stück Platinblech, so daß die Flamme nicht direkt mit dem durchlöcherten Boden in Berührung kommt.

³⁾ Nach Neubauer muß man bei Anwendung von Sulfaten den Koeffizienten 0.76116 anwenden, während nach Dupré, bei Anwendung von Chloriden, die Zahl 0.76142 gilt. Nach Dittmar und Mc. Arthur Zeitschr. f. anal. Ch. 28, S. 767) muß man bei Anwesenheit von viel Magnesiumsalz einen noch kleineren Faktor, nämlich 0.761084, benützen.

⁴⁾ M. Kling u. O. Engels, Zeitschr. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 315.

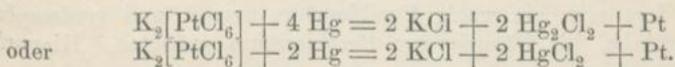
fügt dann zu je 100 *ccm* Lösung 2 *ccm* Wasser hinzu, rührt um, läßt das gefällte Chlornatrium sich absetzen und gießt die überstehende Lösung durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter ab, wäscht das zurückbleibende Salz dreimal durch Dekantation mit 95^o/_oigem Alkohol, bringt es schließlich in den Trichter, saugt die Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst ab und wäscht dann noch dreimal mit Alkohol nach.

In Lösung befindet sich sicher alles Kalium, nebst Natrium und vielleicht auch Calcium, Magnesium und Schwefelsäure.

Man verdampft die erhaltene Lösung im Wasserbad, womöglichst zur Trockene

(wenn dies wegen freier Schwefelsäure nicht möglich sein sollte, so raucht man die Schwefelsäure über freier Flamme ab), wägt den Rückstand, den man nachher in möglichst wenig Wasser löst, und fügt für jedes Dezigramm Salzgemisch 3 *ccm* doppelt-normale Salzsäure und mehr als hinreichend Chloroplatinsäure hinzu, um das Kalium zu fällen, verdampft zu einem Brei und fügt allmählich unter beständigem Zerreiben des Niederschlages mit einem an einem Ende plattgedrückten Glasstab, 20 *ccm* 96^o/_oigen Alkohol zu. Nach fünf Minuten fügt man noch 5 *ccm* Äther hinzu, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde unter einer Glasglocke stehen¹⁾ und filtriert. Da der Niederschlag oft geringe Mengen fremder Chloroplatinate enthält, so reinigt man ihn wie folgt: Man läßt den Niederschlag an der Luft trocknen, löst ihn in heißem Wasser, fügt einige Tropfen Chloroplatinsäure und Salzsäure hinzu und wiederholt obige Operation. Der so erhaltene Niederschlag enthält alles Kalium, nebst Kochsalz und vielleicht Natriumsulfat etc. Man wäscht mit Ätheralkohol, bis dieser völlig farblos durch das Filter fließt, trocknet, befeuchtet mit heißem Wasser, fügt einige Tropfen chemisch reines Quecksilber²⁾ hinzu und digeriert, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab, im Wasserbad, bis die Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

Durch diese Behandlung wird das Kaliumchloroplatinat unter Abscheidung von Platin vollständig zersetzt:



¹⁾ Wurde genügend Chloroplatinsäure zugesetzt, so ist die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt; ist das nicht der Fall, so fügt man noch Chloroplatinsäure hinzu, rührt um und läßt eine Stunde stehen.

²⁾ Sonnstädt, Zeitschr. f. anal. Ch., 36 (1897), 501.

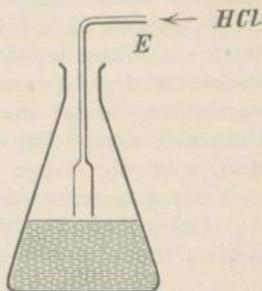


Fig. 23.

Nun trocknet man im Wasserbad völlig ein und glüht gelinde, bis das Quecksilber verjagt ist; dabei wird das Platin dicht und läßt sich dann leicht durch Dekantation waschen. Man behandelt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser, gießt die wässrige Lösung durch ein Filter, wäscht das rückständige Metall mit heißem Wasser, trocknet und glüht vorsichtig. Das Filter äschert man in der Platinspirale ein, bringt die Asche zu der Hauptmasse in den Tiegel, glüht und wägt. Das gefundene Gewicht (p) mit 0.76116 multipliziert, gibt die Menge des Chlorkaliums, oder mit 0.3994 multipliziert die entsprechende Menge Kalium an.

Obige Methode eignet sich ganz vortrefflich, um kleine Mengen Kalium in Solquellen zu bestimmen.

Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense.¹⁾

Prinzip: Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumperchlorats und der Löslichkeit des Natriumperchlorats in perchlorsäurehaltigem 97⁰/₁₀igen Alkohol.

Sie wird wie folgt ausgeführt:

Die beiden Chloride (Sulfate dürfen wegen der Unlöslichkeit des Natriumsulfats in Alkohol nicht anwesend sein) löst man, nach dem Wägen, in 20 *ccm* heißen Wassers, versetzt mit der 1½fachen Menge Perchlorsäurelösung, verdampft unter Umrühren zur Sirupkonsistenz, fügt abermals heißes Wasser hinzu, verdampft unter stetem Umrühren, bis alle Salzsäure vertrieben ist und schwere Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Nun setzt man ein wenig heißes Wasser zu und verdampft, unter häufigem Umrühren, wieder. Die sich verflüchtigende Perchlorsäure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit ca. 20 *ccm* 97⁰/₁₀igen Alkohols, dem man 0.2 Gewichtsprocente Perchlorsäure zufügt, und rührt stark um.²⁾ Man muß sich jedoch hüten, die Kristalle des Kaliumperchlorats in allzu feines Pulver zu verwandeln, weil dieses leicht durch das Asbestfilter hindurchgeht. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man den Alkohol durch einen Goochtiegel,³⁾ behandelt den Rückstand nochmals mit Waschalkohol, vertreibt den Alkohol, nachdem man die Hauptmenge durch den Goochtiegel abgegossen hat, durch gelindes Erwärmen, löst in 10 *ccm* heißen Wassers, dem man ein wenig Perchlorsäure zusetzt, und verdampft unter Umrühren, bis Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Hierauf

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1891, S. 691, und ebenda 1892, S. 233.

²⁾ 100 *ccm* dieses Alkohols lösen ca. 5 *mg* $KClO_4$, während 100 *ccm* 97.2⁰/₁₀igen Alkohols, ohne Zusatz von Perchlorsäure, 0.0158 *g* $KClO_4$ lösen. Vgl. W. Wense loc. cit.

³⁾ Am besten verwendet man hierzu einen Gooch-Neubauer-Platintiegel.

fügt man 1 *ccm* Waschalkohol hinzu, bringt das Kaliumperchlorat, um einen Überschuß von Waschalkohol zu vermeiden, mittels einer Gummifahne in den Goochtiigel, wäscht mit wenigen Kubikzentimetern reinen 97%igen Alkohols aus, trocknet bei 130° C und wägt.¹⁾

Bei Anwesenheit von Schwefelsäure wird diese durch Chlorbaryum gefällt. Phosphorsäure braucht man nicht zu entfernen, nur ist es geraten, das Kaliumperchlorat mit einem Überschuß von Perchlorsäure stehen zu lassen, bevor man es mit Alkohol behandelt.

Bereitung der Perchlorsäure nach Kreider.²⁾

100—300 *g* des käuflichen Natriumchlorats (NaClO_3) werden in einem Kolben allmählich so weit erhitzt, daß Sauerstoff sich langsam entwickelt. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die Masse vollständig fest wird, wodurch eine fast vollkommene Umwandlung in Perchlorat und Chlorid erfolgt. (Dauer des Erhitzens ca. $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden.)

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fügt genug Salzsäure hinzu, um noch vorhandenes Chlorat zu zersetzen, und verdampft zur Trockene, indem man beständig umrührt, sobald Salze sich abzuscheiden anfangen.

Die trockene Masse zerreibt man und behandelt in einem hohen Becherglas mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure, wobei sich nach wenigen Minuten das NaCl absetzt. Die Lösung, welche Perchlorsäure und Salzsäure nebst geringen Mengen Chlornatrium enthält, gießt man durch einen Goochtiigel und wäscht den Rückstand ein- oder zweimal durch Dekantation mit konzentrierter Salzsäure. Das Filtrat verdampft man im Wasserbad, bis die Chlorwasserstoffsäure völlig vertrieben ist und schwere weiße Dämpfe von Perchlorsäure auftreten.

Da das Natriumchlorat des Handels oft kaliumhaltig ist, so muß die so gewonnene Perchlorsäure auf Kaliumgehalt geprüft werden. Zu diesem Zweck verdampft man eine kleine Menge der erhaltenen Lösung im Wasserbad zur Trockene und behandelt den stets bleibenden, meist geringen Rückstand mit 97%igem Alkohol, der, bei Abwesenheit von Kaliumperchlorat, sich leicht darin löst. Ist Kalium anwesend, so wird die Schmelze, nach Zerstörung des NaClO_3 durch Salzsäure und Eindampfen zur Trockene, fein verrieben und so oft mit 97%igem Alkohol behandelt (1 *ccm* Alkohol löst 0.2 *g* NaClO_4) und durch Asbest filtriert, bis eine kleine Probe der alkoholischen Lösung nach dem Verdampfen nur noch einen geringen Rückstand hinterläßt.

¹⁾ R. Fitzenkam erhielt nach dieser Methode in drei Versuchen: 100.11—100.04—100.24, im Mittel 100.13% des angewandten Chlorkaliums.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. IX, S. 342.

Die alkoholische, nunmehr kaliumfreie Lösung destilliert man aus einem geräumigen Kolben, bis das Perchlorat anfängt auszukristallisieren, gießt rasch in eine Schale, verdampft zur Trockene und behandelt, wie oben angegeben, mit Salzsäure etc.

1 *ccm* der so gewonnenen Perchlorsäure gab 0.0369 *g* Rückstand, der in 97%igem Alkohol völlig löslich war.

Um den Gehalt der Lösung an Perchlorsäure annähernd zu kennen, versetzt man 1 *ccm* derselben mit einem Überschuß an KCl, verdampft zur Trockene, behandelt mit überschüssigem, 97%igem Alkohol, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht, bis das Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung mehr gibt, trocknet bei 130° und wägt.

Lithium = Li; At.-Gew. = 7.00.

Bestimmungsformen: Li_2SO_4 und LiCl.

Für die Bestimmung des Lithiums in Form obiger Salze gilt im wesentlichen das bei Kalium und Natrium angeführte. Zu bemerken ist, daß beim Verdampfen eines Lithiumsalzes mit konzentrierter Schwefelsäure ein sehr leicht zersetzbares Monometallsalz LiHSO_4 entsteht, das durch schwaches Glühen, ohne Zusatz von Ammonkarbonat, in schwerflüchtiges Li_2SO_4 übergeht.

Da das Lithiumchlorid ein sehr zerfließliches Salz ist, muß die Wägung bei Abschluß von feuchter Luft vorgenommen werden.

Man stellt den Platintiegel, nachdem er schwach gegläht worden ist, in einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Exsikkator und daneben ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Wägegglas. Nachdem Tiegel und Glas die Temperatur des Zimmers angenommen haben, stellt man den ersteren rasch in das Glas, verschließt, läßt 20 Minuten an der Wage stehen und wägt.

Bestimmung des Lithiums, Kaliums und Natriums nebeneinander.

Man bestimmt in einer Probe der Substanz das Kalium als $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, nachdem man die Summe der Chloride ermittelt hat, und in einer zweiten Probe das Lithium nach einer der folgenden Methoden:

a) Nach Gooch.¹⁾

Prinzip: Wasserfreies LiCl ist in wasserfreiem Amylalkohol löslich (15 Teile Amylalkohol lösen in der Kälte 1 Teil LiCl,

¹⁾ Proceedings of the Americ. Academy of Arts and Sciences 22 [N. S. 14] 177.

oder 10 *ccm* lösen 0.66 *g* LiCl), während KCl und NaCl darin sehr schwer löslich sind (Löslichkeit von NaCl = 1 : 30000, von KCl = 1 : 24000).

Ausführung: Die möglichst konzentrierte Lösung, welche nicht mehr als 0.2 *g* LiCl enthalten darf, bringt man in einen 40–50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, fügt 5–6 *ccm* Amylalkohol (Siedepunkt 132° C) hinzu, stellt auf eine Asbestplatte und erhitzt sorgfältig. Die unten liegende wässrige Lösung gerät bald ins Sieden und Wasserdampf entweicht durch die darüber liegende Amylalkoholschicht.¹⁾ Sobald alles Wasser verjagt ist, scheiden sich Kalium- und Natriumchlorid aus, während das Lithiumchlorid größtenteils in Lösung bleibt. Während des Eindampfens der wässrigen LiCl-Lösung bildet sich durch Hydrolyse in Amylalkohol unlösliches LiOH. Um dieses noch völlig in Lösung zu bringen, versetzt man die Amylalkohollösung mit 2–3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, kocht 2–3 Minuten und filtriert noch warm durch ein kleines Asbestfilter, wäscht die zurückbleibenden Krusten von Kalium- und Natriumchlorid mit heißem ausgekochten Amylalkohol aus, verdampft das Filtrat zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom kohligen Anteil in einen gewogenen Platintiegel ab, verdampft so weit als möglich im Wasserbad, verjagt die überschüssige H₂SO₄ im schrägliegenden Tiegel über freier Flamme, glüht schwach und wägt. Da das so gefundene Lithiumsulfat stets kleine Mengen Kalium- und Natriumsulfat enthält, so ziehe man von dessen Gewicht für je 10 *ccm* des Filtrats (ausschließlich des Waschalkohols) 0.00041 *g* ab, wenn nur Chlornatrium zugegen ist, 0.00051, wenn nur Chlorkalium, und 0.00092, wenn beide zugegen sind.

Sind in dem ursprünglichen Salzgemisch 10–20 *mg* Lithiumchlorid vorhanden, so löst man den nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Amylalkohol verbleibenden Rückstand in wenig Wasser, wiederholt die obige Behandlung und bestimmt in den vereinigten Filtraten das Lithium.

Diese Methode ist recht genau und meiner Ansicht nach vor allen anderen zu empfehlen.

b) Nach Rammelsberg.

Prinzip: Wasserfreies Lithiumchlorid ist in einem Gemisch von gleichen Volumen absoluten, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten

¹⁾ Hierbei stößt die Flüssigkeit leicht, wodurch Verluste entstehen können. Versieht man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, durch welchen zwei Röhren gehen, und leitet während des Erhitzens beständig Luft durch, so gelingt es, das Wasser sehr viel schneller und ohne jedes Stoßen zu verdampfen.

Alkohols und Äthers löslich, während Natrium- und Kaliumchlorid darin fast unlöslich sind.

Ausführung: Die Lösung der Chloride verdampft man in einem kleinen Kolben von Jenaer Glas mit eingeschlifftem Zweiwegstöpsel (S. 29, Fig. 21 a), indem man durch die lange Röhre a einen trockenen Luftstrom ein- und durch die kurze Röhre b hinausleitet. Ist die Masse trocken, so stellt man den Kolben in ein Ölbad, erhitzt auf 140° — 150° und leitet $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen trockenen Strom von Chlorwasserstoffgas hindurch, entfernt hierauf den Kolben vom Ölbad und läßt im Chlorwasserstoffgasstrom erkalten, versetzt dann mit einigen Kubikzentimetern absoluten, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers, verschließt den Kolben mit einem passenden eingeriebenen Glasstöpsel, läßt unter häufigem Schütteln 12 Stunden stehen, gießt die Lösung durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter, dekantiert den Rückstand dreimal mit Ätheralkohol, fügt abermals zum Rückstand im Kolben einige Kubikzentimeter Ätheralkohol, läßt wiederum 12 Stunden stehen, gießt die Flüssigkeit wieder ab und wäscht nun so lange mit Ätheralkohol, bis eine Spur des Rückstandes im Spektrum die völlige Abwesenheit von Lithium zeigt. Nun verdampft man die ätheralkoholischen Auszüge sorgfältig zur Trockene im lauwarmen Wasserbad, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, spült in einen gewogenen Platintiegel und setzt genügend verdünnte Schwefelsäure zu, um das vorhandene Lithiumchlorid in Sulfat zu verwandeln, verdampft, so weit wie möglich, im Wasserbad, raucht den Überschuß an Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das entstandene Lithiumsulfat.¹⁾

Bemerkung: Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Kaliumsalz entfernt man dasselbe größtenteils durch Ausfällen mit Chlorwasserstoffgas (vgl. S. 42), filtriert durch Asbest, wäscht mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aus, bis der Rückstand kein Lithiumspektrum mehr gibt, verdampft hierauf das Filtrat und behandelt nun wie oben angegeben. Die erhaltenen Resultate sind recht befriedigend.

Außer diesen Methoden sind noch zwei andere vorgeschlagen worden, um das Lithium von den Alkalien zu trennen: die von

¹⁾ Die soeben geschilderte Methode ist die vom Verfasser modifizierte Rammelsberg'sche. Rammelsberg dampft die Chloride im Wasserbad ein, erhitzt sie zum Schmelzen und extrahiert dann mit Ätheralkohol. Durch das Eindampfen und Schmelzen des Lithiumchlorids bildet sich das Lithiumoxydhydrat, das durch die Kohlensäure der Luft in Karbonat übergeht, welches in Ätheralkohol unlöslich ist. Die Extraktion mit Ätheralkohol ist daher nicht vollkommen.

W. Mayer¹⁾ und die von A. Carnot.²⁾ Nach Meyer scheidet man das Lithium bei Gegenwart von NaOH als Li_3PO_4 ab, das nach dem Waschen mit Ammoniakwasser gegläht und gewogen wird. Nach Rammelsberg enthält jedoch das Li_3PO_4 stets Natrium, weshalb er die Methode für ungenau erklärt. Zahllose vergleichende Versuche, die in diesem Laboratorium angestellt wurden, führten zu dem gleichen Resultat.

Nach Carnot wird das Lithium als Fluorid abgeschieden und in Sulfat übergeführt. Walter³⁾ hält die Methode für genau, aber umständlich.

Übungsbeispiel. Lepidolithanalyse, siehe diese.

Indirekte Bestimmung des Lithiums neben Natrium.

Man wägt das Gemisch der beiden Chloride und bestimmt hierauf das Chlor, entweder gravimetrisch nach Seite 264 oder volumetrisch nach Seite 578. Dann ist:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} + \text{LiCl} \\ x + y &= a \\ mx + ny &= b \text{ (Chlor)}, \end{aligned}$$

woraus sich x berechnet zu:

$$\begin{aligned} x &= \frac{n}{n-m} \cdot a - \frac{1}{n-m} b \\ x &= 3 \cdot 6538 \cdot a - 4 \cdot 3750 \cdot b. \end{aligned}$$

In obiger Gleichung ist:

$$m = \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} = \frac{35 \cdot 46}{58 \cdot 46} = 0 \cdot 60657; \quad n = \frac{\text{Cl}}{\text{LiCl}} = \frac{35 \cdot 46}{42 \cdot 46} = 0 \cdot 83514$$

Indirekte Bestimmung des Lithiums neben Kalium.

$$\begin{aligned} \text{KCl} \quad \text{LiCl} \\ x + y &= a \\ mx + ny &= b \text{ (Chlor)} \\ \hline x &= \frac{n}{n-m} \cdot a - \frac{1}{n-m} b \\ x &= 2 \cdot 3227 \cdot a - 2 \cdot 7813 \cdot b. \end{aligned}$$

In obiger Gleichung ist:

$$m = \frac{\text{Cl}}{\text{KCl}} = \frac{35 \cdot 46}{74 \cdot 56} = 0 \cdot 47559; \quad n = \frac{\text{Cl}}{\text{LiCl}} = \frac{35 \cdot 46}{42 \cdot 46} = 0 \cdot 83514.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 98 u. 193 u. Merling, Zeitschr. f. anal. Ch. 18, (1879) S. 563.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 29, (1890) S. 332.

³⁾ The Analyst 16, 209.

Ammonium = NH₄; At.-Gew. = 18·042.

Bestimmungsformen: NH₃, NH₄Cl, (NH₄)₂[PtCl₆], Pt, N.
Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

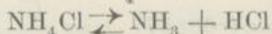
1. Das Ammonium befindet sich allein als Chlorid in wässriger Lösung.
2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung.

1. In der Lösung seien außer NH₄-Ionen nur Cl-Ionen vorhanden.

In diesem Fall verdampft man zur Trockene und wägt das zurückbleibende Chlorammonium; oder man scheidet das Ammonium als (NH₄)₂[PtCl₆] ab, das gewogen wird; oder man glüht es und wägt das zurückbleibende Platin.

a) Bestimmung als NH₄Cl.

Man verdampft die wässrige Lösung nach Zusatz von konzentrierter HCl bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbad auf ein kleines Volumen, gießt die Lösung in einen gewogenen Platin- oder Porzellantiegel, verdampft im Wasserbad zur Trockene und trocknet hierauf im bedeckten Tiegel bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank. Resultate gut, stets etwas zu niedrig. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung geht immer etwas NH₄Cl fort, und zwar um so mehr, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur ist, weil das NH₄Cl zum Teil nach dem Schema



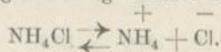
in NH₃ und HCl zerfällt, welche beide flüchtig sind.¹⁾

Setzt man dagegen Salzsäure hinzu, so wird diese Dissoziation größtenteils zurückgedrängt, so daß der Verlust auf ein Minimum reduziert wird. Das Trocknen des Chlorammoniums muß im bedeckten Tiegel vorgenommen werden, weil sonst ebenfalls kleine Verluste entstehen, die aber im Vergleich zu denen beim Eindampfen der wässrigen Lösung verschwindend gering sind.

b) Bestimmung als (NH₄)₂[PtCl₆].

(NH₄)₂[PtCl₆] erleidet beim Erhitzen auf 130° C keine Veränderung; es findet daher bei Temperaturen bis zu 130 C keine Dissoziation statt. In wässriger Lösung findet nur elektrolytische Dissoziation statt, folglich geht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung obigen Salzes kein NH₄ verloren.

¹⁾ In kalter wässriger Lösung erleidet das NH₄Cl nur elektrolytische Dissoziation:



Man versetzt daher die wässrige Salmiaklösung mit etwas überschüssiger Chloroplatinsäure und Salzsäure, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, nimmt mit absolutem Alkohol auf und filtriert durch einen Goochtiigel, trocknet bei 130° C, wägt und berechnet daraus den Gehalt an Chlorammonium, unter Anwendung des alten Atomgewichtes: Pt = 196·92. Durch Anwendung des neuen Atomgewichtes Pt = 195·0 erhält man aus den bei Kalium angeführten Gründen zu hohe Resultate.

Ist das Gewicht des $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] = p$, so ist:

$$p \times 0\cdot24004 = \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$p \times 0\cdot08095 = \text{NH}_4$$

$$p \times 0\cdot07643 = \text{NH}_3$$

c) Bestimmung als Platin.

Anstatt das $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ als solches zu wägen, kann man es durch Glühen ¹⁾ zersetzen und das zurückbleibende Platin wägen. Man erhält aber nach dieser Methode bei Anwendung des alten Atomgewichtes Pt = 196·92 um ca. 0·5% zu niedrige Resultate, dagegen um ca. 0·8% zu viel bei Anwendung von Pt = 195·0. ²⁾

Richtige Resultate erhält man durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes an Platin (p) mit den folgenden Faktoren:

$$p \times 0\cdot54527 = \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$p \times 0\cdot18391 = \text{NH}_4$$

$$p \times 0\cdot17364 = \text{NH}_3$$

2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung oder in fester Form.

a) Man destilliert die Lösungen nach Zusatz von starken Basen (NaOH — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ³⁾) fängt das entwei-

¹⁾ Da das Ammoniumchloroplatinat beim Glühen stark dekrepitiert, so muß das Glühen in einem geräumigen, mit gut schließendem Deckel versehenen Porzellantiigel geschehen. Das Erhitzen muß ganz allmählich vor sich gehen, weil sonst leicht beträchtliche Verluste eintreten. Am besten glüht man den Niederschlag nach Roses Angaben, indem man ihn in einen Porzellantiigel bringt, das Filter darüber stülpt, den Tiegel bedeckt und über sehr kleiner Flamme erhitzt, bis das Papier vollständig verkohlt ist, ohne daß dabei sichtbare Dämpfe aus dem Tiegel entweichen. Hierauf glüht man stark bei Luftzutritt, bis die Kohle verbrannt ist.

²⁾ Bei der Analyse der Platinate organischer Basen (Wägen des Pt) wird man richtigere Zahlen erhalten, wenn man Pt = 196·92 setzt.

³⁾ Häufig wird MgO zum Austreiben des Ammoniaks empfohlen. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Bormann in Neunkirch eignet sich MgO zu diesem Zwecke durchaus nicht.

chende Ammoniak in Salzsäure auf und verfährt dann nach 1.

Ausführung der Destillation. In den ca. 400–500 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben K (Fig. 24) bringt man ca. 1 *g* der zu analy-

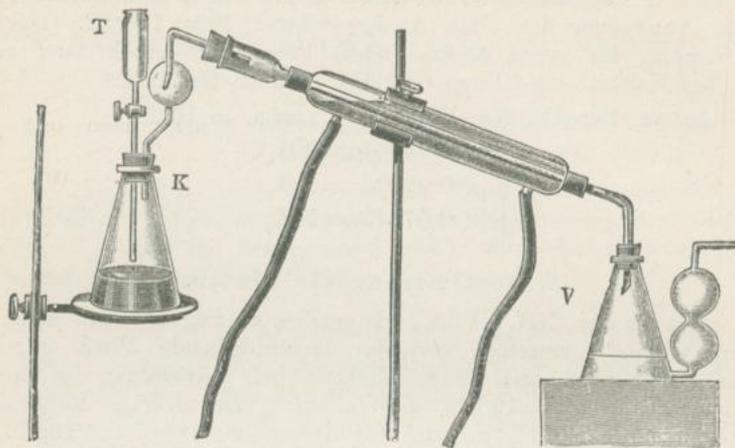


Fig. 24.

sierenden Substanz, löst in 200 *ccm* Wasser, fügt einen Tropfen Lackmustinktur hinzu und läßt, falls die Lösung sauer reagiert, aus T von der vorher ausgekochten 10%igen Natronlauge, unter beständigem Umschwenken, bis eben zur Bläuung der Lösung zufließen und dann noch 10 weitere Kubikzentimeter der Lauge. ¹⁾ Nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und destilliert rasch 100 *ccm* in die Vorlage V über, die vorher mit 20 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure beschickt wurde. Der Sicherheit halber bringt man nach der Vorlage V eine kleine Péligrötöhre mit 5 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure und ein wenig destilliertem Wasser an.

Sind 100 *ccm* Flüssigkeit überdestilliert, so befindet sich alles Ammoniak in der Vorlage und kann nun nach 1 a oder b, am besten nach b bestimmt werden. Schneller und auch genauer läßt sich die Bestimmung ausführen, wenn man in die Vorlage eine gemessene Probe titrierter Schwefelsäure bringt und den Überschuß der Säure nach der Destillation mit einer Lauge zurücktitriert (vgl. Alkaliometrie 1, d).

¹⁾ Die Trichterröhre versieht man vor der Zusammenstellung des Apparats, mittels eines Farbstiftes, mit einer ganz rohen Kubikzentimereinteilung, indem man kubikzentimeterweise Wasser hineingießt und den Stand der Flüssigkeit jeweils markiert.

Auch auf gasvolumetrischem Weg läßt sich das Ammoniak sehr leicht und genau bestimmen.¹⁾

Kolorimetrische Bestimmung des Ammoniums.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak, wie sie in vielen Trink- und Mineralwässern vorkommen, eignen sich die obigen Methoden nicht. In diesem Fall verfährt man genau so wie in Bd. 1, 6. Aufl., S. 53, angegeben. (Bei Mineralwasser braucht man mehr als einen Tropfen der Sodalösung; wieviel nötig ist, erfährt man, indem man eine besondere gemessene Probe des Wassers mit Lackmus und hierauf mit der Sodalösung bis zur deutlichen Bläuung versetzt.) Das Destillat fängt man in 50 *ccm*-Zylindern auf (in dem vierten Zylinder findet sich meistens kein Ammoniak mehr) und „neßlerisiert“ diese; d. h. man versetzt die 50 *ccm* Destillat mit 2 *ccm* Neßlerlösung und vergleicht die Gelbfärbung mit der, die erhalten wird, wenn man je 2 *ccm* Neßlerlösung zu einer Reihe von Proben (ebenfalls à 50 *ccm*) mit bekannten Ammoniakmengen zusetzt. Zeigen 50 *ccm* der Probelösung dieselbe gelbe Nuance wie eine der Normalproben, so enthält jene eben soviel Ammoniak wie diese.

Die zu dieser Bestimmung erforderliche Salmiaklösung bereitet man wie folgt:

3·1409 *g*²⁾ reines, bei 100° C getrocknetes Chlorammonium löst man zu 1 *l* in ammoniakfreiem Wasser. (Vgl. Fußnote Bd. I, 6. Aufl., S. 54.) 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Ammoniak (NH₃), was aber für die meisten Fälle zu stark ist; man verdünnt daher 10 *ccm* der obigen Lösung auf 1 *l*. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0·01 *mg* NH₃. Enthält das fragliche Wasser sehr viel Ammoniak, so würde das erste Destillat (50 *ccm*) von 500 *ccm* Wasser mit der Neßlerschen Lösung eine so intensive Gelbfärbung oder gar braune Fällung ergeben, daß man keine Vergleichung mehr vornehmen könnte. In einem solchen Fall nimmt man 50 *ccm* des Wassers, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser auf 500 *ccm* und destilliert dann.

Um nicht unnötigerweise die Destillation vorzunehmen, führt man zunächst eine Vorbestimmung aus:

In einen ca. 150 *ccm* fassenden, möglichst engen Zylinder mit eingeriebenem Stöpsel bringt man 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers,

¹⁾ Vgl. Teil III Gasanalyse.

²⁾ $\left(\frac{\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3}{53 \cdot 502 : 17 \cdot 034} = x : 1 ; x = 3 \cdot 1409 \right)$

fügt hierauf 2 *ccm* Entkalkungsflüssigkeit ¹⁾ hinzu, schüttelt kräftig und läßt den entstehenden Niederschlag sich absetzen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man 50 *ccm* in einen 50 *ccm*-Zylinder ab, fügt 2 *ccm* Neßlerlösung hinzu und mischt. ²⁾ Entsteht eine stark orangegelbe Färbung oder gar eine Fällung, so verwende man zu dem Destillationsversuch 50 *ccm*, die man auf 500 *ccm* verdünnt. Entsteht dagegen keine oder nur eine sehr schwache Färbung, so verwendet man 500 *ccm* Wasser ohne weiteres zum eigentlichen Versuche.

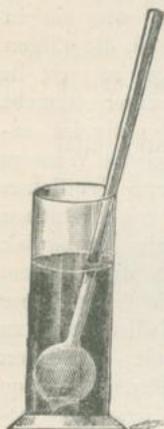


Fig. 25.

Zum Neßlerisieren stellt man die drei Zylinder mit je 50 *ccm* Destillat auf einen Bogen weißes Papier, versetzt jeden derselben mit 2 *ccm* Neßlerlösung und mischt. Daneben stellt man eine Serie gleicher Zylinder, welche der Reihe nach:

0·0, 0·5, 1·0, 1·5, 2·0, 2·5, 3·0 *ccm* der verdünnten Normalsalmiaklösung enthalten, versetzt mit 2 *ccm* Neßlerlösung und vergleicht die Färbung der Probezylinder mit der der Normallösungen, woraus sich die Ammoniakmenge leicht berechnen läßt.

Die Neßlersche Lösung soll mit 50 *ccm* Wasser, welches 0·005 *mg* NH_3 enthält, deutlich reagieren; wenn dies nicht der Fall ist, so muß sie durch Zusatz von Sublimatlösung empfindlicher gemacht werden.

Zum Mischen der Flüssigkeit in den Zylindern bedient man sich kleiner Kugelröhren, Fig. 25, deren Kugeldurchmesser nur um ein geringes kleiner ist als der des Zylinders. Durch zweimaliges Auf- und Abbewegen der Röhre ist die Flüssigkeit vollkommen gemischt.

Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode. ³⁾

Die bisher besprochenen Methoden eignen sich nur zur Bestimmung des Stickstoffes, wenn dieser in Form von NH_4 -Ionen in der Lösung vorhanden ist. Da es nun von der größten Wichtigkeit ist, den Stickstoff, wenn er in anderer Form als Ammonium-

¹⁾ 50 *g* Natriumhydroxyd und 50 *g* Natriumkarbonat (kalziniertes) werden in 600 *ccm* reinem destillierten Wasser gelöst und die Lösung so lange im Sieden erhalten, bis das Volumen nur noch 500 *ccm* beträgt.

²⁾ Bei Mineralwässern, die reich an Magnesiumsulfat sind (Tarasp, Luciusquelle), entsteht oft, trotz Anwendung von 10 *ccm* und mehr der Entkalkungsflüssigkeit, beim Versetzen der klar abgessenen Lösung mit Neßlerschem Reagens, eine starke Trübung, die eine kolorimetrische Messung unmöglich macht. Versetzt man aber das Wasser zuerst mit 10 *ccm* einer ausgekochten Baryumchloridlösung (120 *g* $\text{BaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ zu 500 *ccm* gelöst) und dann mit 10 *ccm* der Entkalkungsflüssigkeit, so erhält man in allen Fällen eine Lösung, welche sich durch Neßlers Reagens nicht mehr trübt und sich vorzüglich zur kolorimetrischen Bestimmung eignet.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 22 (1883), S. 366.

verbindung vorliegt, zu bestimmen (Eiweißstoffe, Steinkohle etc.), und da die Bestimmung des Ammoniaks so außerordentlich genau und, bei Anwendung der maÑanalytischen Methode, sehr rasch ausführbar ist, so war man bestrebt, Methoden ausfindig zu machen, um den Nichtammonstickstoff in Ammonstickstoff zu verwandeln. Nach der Kjeldahlschen Methode und ihren Modifikationen ist dies leicht zu erreichen.

Durch Oxydation der organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Quecksilberoxyd etc. wird die organische Substanz vollständig zerstört und der Stickstoff quantitativ in Ammonium resp. in Ammoniumsulfat übergeführt, aus dem der Ammoniak nun leicht durch Destillation ausgetrieben und bestimmt werden kann.

Ausführung der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung (Modifikation Wilfarth).¹⁾ In einen 500—600 *ccm* fassenden Kolben von schwerschmelzbarem Kaliglas bringt man 1—2 *g* der zu untersuchenden Substanz, fügt 20 *ccm* einer Schwefelsäure hinzu, die aus 3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen reiner rauchender Schwefelsäure besteht, setzt einen Tropfen Quecksilber zu, verschließt mit einem kleinen gestielten Glaskügelchen und erhitzt in einer kleinen mit Asbest ausgekleideten Eisenschale bis zu gelindem Sieden. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz, besonders die mehrlartigen Stoffe, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind und sich in dem Gemisch keine unbenetzten Klümpchen befinden. Um einen Verlust an stickstoffhaltiger Substanz zu vermeiden, erhitzt man zuerst ca. $\frac{1}{2}$ Minute über ganz kleiner, später über starker Flamme, nie aber darf die letztere bis über den von der Flüssigkeit eingenommenen Raum des Kolbens reichen.

Das Erhitzen wird nun so lange fortgesetzt, bis die Lösung klar und vollständig farblos geworden ist. Bei Anwesenheit von viel Eisenverbindungen ist die Flüssigkeit bisweilen schwach gelb. Die Zersetzung ist meistens in 2—3 Stunden vollendet. Nach vollendeter Verbrennung läßt man abkühlen, verdünnt unter gleichzeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit ca. 250 *ccm* Wasser, fügt nach dem Erkalten rasch 80 *ccm* salpetersäurefreie Natronlauge von 1.35 spezifischem Gewicht hinzu und so viel Kaliumsulfidlösung (40 *g* künstliches Kaliumsulfid im Liter), bis alles Quecksilber ausgefällt ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint (man wird meistens mit ca. 25 *ccm* Kaliumsulfidlösung auskommen), dann einige Körnchen Zinkpulver und verbindet rasch mit dem Destillationsrohre. Letzteres taucht in einen 250—300 *ccm* fassenden

¹⁾ Chem. Ztg. 9 (1885), S. 502.

Erlenmeyerkolben, der mit 10—20 *ccm* normaler Schwefelsäure und so viel Wasser beschickt ist, daß die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht. Sobald deutlich Wasserdämpfe mit übergehen, braucht das Destillationsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit zu tauchen. Nachdem 100 *ccm* Flüssigkeit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.¹⁾

Aus der verbrauchten Schwefelsäure berechnet man den Stickstoff wie folgt: Es seien *t ccm* $\frac{1}{1}$ normale Schwefelsäure durch den aus *a g* Substanz entwickelten Ammoniak neutralisiert worden und diese entsprechen:

$$t \cdot 0.01401 \text{ g Stickstoff,}$$

somit enthält die Substanz Stickstoff in Prozenten:

$$a : t \cdot 0.01401 = 100 : x$$

$$x = \frac{1.401 \cdot t}{a} = \% \text{ Stickstoff.}$$

Ist der Stickstoff in Form von Nitraten, Oxyden, Cyaniden in größerer Menge vorhanden, so wird nach der eben besprochenen Modifikation der Kjeldahlschen Methode nicht aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt. Man wendet in diesem Fall am besten eine von M. Jodlbauer²⁾ angegebene Modifikation an: Zu 0.2—0.5 *g* Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge eines anderen Nitrats fügt man 20 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 2.5 *ccm* Phenol-schwefelsäure (50 *g* Phenol werden in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. zu 100 *ccm* gelöst), setzt dann noch 2—3 *g* Zinkstaub und 5 Tropfen Chlorplatinsäure (1 *ccm* = 0.04 *g* Pt) zu und erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit farblos und bereit zur Destillation mit Natronlauge.

Magnesium = Mg; At.-Gew. = 24.32.

Bestimmungsformen: MgSO_4 , MgO , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Bestimmung als MgSO_4 .

Diese Bestimmung des Magnesiums kann immer dann ausgeführt werden, wenn die vorliegende Magnesiumverbindung durch

¹⁾ Beim Zurücktitrieren verfährt man folgendermaßen: Man läßt die Natronlauge zu der mit Methylorange versetzten Säure bis zur Gelbfärbung fließen, dann beendet man die Titration mit der Säure. Hierauf stellt man die Natronlauge gegen die Säure unter den nämlichen Bedingungen wie beim eigentlichen Versuch ein; d. h. man verwendet ebensoviel Säure als beim Versuch vorgelegt wurde, verdünnt sie auf dasselbe Volumen mit Wasser, fügt Methylorange hinzu, hierauf Natronlauge bis zur Gelbfärbung und läßt Säure zufießen, bis die Flüssigkeit dieselbe Nuance von Rosa aufweist wie beim Versuch. Der Endpunkt der Titration ist viel schärfer zu erkennen, wenn man mit Säure auf Rosa, als wenn man mit Lauge auf Gelbfärbung titriert.

²⁾ Chem. Zentralbl. [3 F.] 17, 433 und Zeitschr. f. anal. Ch. XXVI, S. 92.

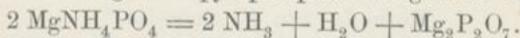
Schwefelsäure vertreibbare Säuren und außer Ammonium keine anderen Metalle enthält. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die im Platintiegel abgewogene Substanz mit einem geringen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure,¹⁾ verdampft im Wasserbad so weit als möglich und verjagt die überschüssige freie Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen des schrägliegenden Tiegels. Schließlich erhitzt man die trockene Masse im bedeckten Tiegel bis zur beginnenden Rotglut und wägt rasch nach dem Erkalten, weil das wasserfreie Magnesiumsulfat hygroskopisch ist.

Bestimmung als MgO.

Diese Bestimmungsart wird nur noch selten verwendet, und zwar dann, wenn die Magnesiumverbindung in einer Form vorliegt, die beim Glühen leicht in Magnesia übergeführt werden kann: als Karbonat, Nitrat und als Salz organischer Säuren. Die Ausführung geschieht einfach durch sorgfältiges Erhitzen, zuerst im bedeckten Platintiegel und hierauf mit der vollen Flamme des Teclubrenners im halbbedeckten Tiegel.

Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Diese wichtigste aller Magnesiumbestimmungsformen ist in allen Fällen anwendbar und beruht auf folgendem Prinzip: Versetzt man eine Magnesiumsalzlösung mit einem Alkaliorthophosphat bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak, so fällt alles Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat aus und dieses wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und gewogen

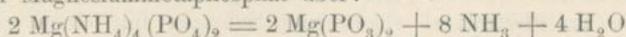


Bisher war es allgemein üblich, die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Kälte vorzunehmen. Dabei erhält man, wie H. Neubauer²⁾ zeigte, je nach den Versuchsbedingungen bald zu niedrige, bald zu hohe Resultate. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in stark ammoniakalischer ammonsalzärmer Lösung, besonders bei langsamem Zufließenlassen der Phosphatlösung, der Niederschlag ist dann stets mit dreibasischem Magnesiumphosphat verunreinigt. Zu hoch fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung bei Anwesenheit von viel Ammonsalzen, überschüssiger Phosphatlösung und nachherigem Zusatz von Ammoniak ausgeführt wird. In diesem Fall ist der Niederschlag mit Monomagnesiumammoniumphosphat

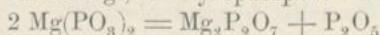
¹⁾ Verbindungen, die heftig mit H_2SO_4 reagieren, übergießt man zuerst mit Wasser und fügt nach und nach verdünnte H_2SO_4 hinzu.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439. Vgl. auch Gooch und Austin, Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XX, S. 121.

[Mg(NH₄)₄(PO₄)₂] verunreinigt. Beim mäßigen Glühen geht dieses Salz in Magnesiummetaphosphat über:



und daher fallen die Resultate zu hoch aus. Zuweilen, aber nur wenn wenig Metaphosphat zugegen ist, erhält man durch anhaltendes Glühen vor dem Gebläse fast richtige Werte, weil das Metaphosphat unter Abspaltung von Phosphorpenoxyd, das sich bei der hohen Hitze allmählich verflüchtigt, in Pyrophosphat übergeht:



Neubauer empfiehlt daher die schwach saure Magnesiumsalzlösung mit Natriumphosphat im Überschuß zu versetzen, hierauf unter Umrühren $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens 10⁰/₀iges Ammoniak zuzufügen, nach 4—5stündigem Stehen zu filtrieren, mit 2 $\frac{1}{2}$ ⁰/₀igem Ammoniak einigemal zu waschen, dann den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und nach Zusatz von einigen Tropfen Natriumphosphatlösung, das Magnesiumammoniumphosphat ein zweites Mal durch Versetzen der Lösung mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an 10⁰/₀igem Ammoniak zu fällen.

Nach K. K. Järvinen¹⁾ erhält man nach der Neubauerschen Methode stets zu hohe Resultate, was ich auch bestätigen kann. Mein Assistent Dr. P. Joshua erhielt bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat (MgSO₄ + 7 H₂O) statt des theoretischen Wertes 9·88⁰/₀ Mg, 9·97; 9·95; 9·98⁰/₀ Mg.

Ganz anders verhält sich die Sache, wenn man die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Hitze vornimmt. Dabei verfährt man am besten nach B. Schmitz wie folgt:

Methode von B. Schmitz.²⁾

Man versetzt die saure, ammonsalzhaltige³⁾ Magnesiumsalzlösung mit einem Überschuß von Natrium- oder Ammoniumphosphat, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt die heiße Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung, dann mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an 10⁰/₀igem Ammoniak, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, am besten durch einen Platin-Goochtiiegel mit Neubauerischem Platinfilter (vgl. Seite 24), wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$ ⁰/₀igem Ammoniak, trocknet und glüht im elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1905, S. 333.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, S. 512. Ferner G. Jörgensen, Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, S. 278.

³⁾ Ammonsalze sind, wenn in der Hitze gearbeitet wird, durchaus nicht schädlich; sie begünstigen im Gegenteil, wie Järvinen bereits gezeigt hat, die Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats in grob kristallinischer, leicht filtrierbarer Form.

das gebildete $Mg_2P_2O_7$. Aus dem Gewicht (p) des letzteren berechnet man das des Magnesiums nach der Gleichung:

$$Mg_2P_2O_7 : 2 Mg = p : s$$

$$s = \frac{2 Mg}{Mg_2P_2O_7} \cdot p$$

und in Prozenten, wenn a die Menge der angewandten Substanz bedeutet:

$$a : \frac{2 Mg}{Mg_2P_2O_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{2 Mg \cdot p \cdot 100}{Mg_2P_2O_7 \cdot a} = \text{‰ Mg.}$$

Bemerkung: Ist man nicht im Besitz eines Platin-Goochtiegels, so filtriert man das Magnesiumammoniumphosphat durch ein Filter von Papier, wäscht mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem sandigen Niederschlag als möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, erhitzt zuerst über kleinem Flämmchen, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird, dann steigert man die Hitze und glüht schließlich über dem Teclubrenner oder vor dem Gebläse bis zum Weißwerden und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

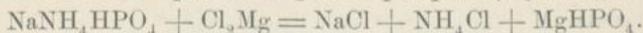
Nach dieser Methode erhielten meine Assistenten Dr. P. Joshua und A. Wein bei der Analyse von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7 H_2O$), statt der theoretischen Magnesiummenge 9.88% , als Mittel von 25 Versuchen 9.89% Mg.

Auch nach der alten

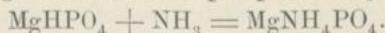
Methode von W. Gibbs¹⁾

erhält man vorzügliche Resultate. Man verfährt wie folgt:

Die neutrale, nicht zu konzentrierte, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung wird bei Siedehitze mit einer $\frac{1}{4}$ n-Lösung von Natriumammoniumphosphat ($NaNH_4HPO_4 + 4 H_2O$) versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Es fällt jetzt schon fast 90% des vorhandenen Magnesiums als amorphes Dimagnesiumphosphat ($MgHPO_4$) aus:



Man läßt nun die Lösung erkalten²⁾ und fügt, unter beständigem Umrühren, ca. $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens 10% iges Ammoniak hinzu, wobei der amorphe Niederschlag sofort in das kristallinische Magnesiumammoniumphosphat übergeht:



¹⁾ Amer. Journ. Sc. [Sill.] [3] 5. S. 114.

²⁾ Noch besser ist es der heißen Lösung das Ammoniak zuzusetzen.

Auch die in Lösung gebliebenen 10⁰/₀ des Dimagnesiumsalzes gehen in die kristallinische Verbindung über und fallen vollständig aus.

Nach 2—3stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag dreimal durch Dekantation mit 2¹/₂⁰/₀igem Ammoniak, bringt ihn schließlich aufs Filter und wäscht mit 2¹/₂⁰/₀igem Ammoniak vollständig aus, trocknet im Dampftrockenschrank, bringt so viel als möglich von dem Niederschlag in einen tarierten Platintiegel, äschart das Filter in der Platinspirale ein, läßt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel fallen, bedeckt und erhitzt zuerst gelinde, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftritt, dann stärker und schließlich vor dem Gebläse, bis die Masse schneeweiß wird, und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

Bemerkung: Nach K. K. Järvinen erhält man nach der Gibbsschen Methode zu hohe Resultate. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen, denn meine Assistenten P. Joshua und A. Wein fanden bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) im Mittel von 14 Versuchen 9·90⁰/₀ Mg, statt der berechneten Menge 9·88 und nach der Methode von Järvinen¹⁾ im Mittel von 12 Versuchen 9·86⁰/₀.

Die Löslichkeit des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ in 2¹/₂⁰/₀igem Ammoniak ist praktisch gleich Null.

Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

Soll die Trennung behufs Bestimmung des Magnesiums allein geschehen, so fällt man letzteres nach Schmitz oder Gibbs als Magnesiumammoniumphosphat und wägt nach dem Glühen als Pyrophosphat.

Sollen aber in ein und derselben Probe Magnesium und Alkalien bestimmt werden, so leistet die von F. A. Gooch und E. A. Eddy²⁾ verbesserte

Schaffgottsche Methode³⁾

gute Dienste.

Die Methode beruht darauf, daß Magnesium mittels einer alkoholischen Ammonkarbonatlösung quantitativ als kristallinisches Magnesiumammoniumkarbonat ($\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$) gefällt wird.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, S. 339 u. 341.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 58 (1908), S. 427.

³⁾ Pogg. Ann. 104 (1858), S. 482.

Bereitung des Fällungsreagens. Die zur Fällung dienende Ammonkarbonatlösung bereitet man durch Sättigen eines Gemisches von 180 *ccm* konzentriertem Ammoniak, 800 *ccm* Wasser und 900 *ccm* absolutem Alkohol mit festem käuflichen Ammonkarbonat. Man schüttelt die Lösung mit gepulvertem Ammonkarbonat und filtriert nach einigen Stunden von ungelöstem Salz ab.

Ausführung der Trennung: Man versetzt die neutrale Lösung, welche nur Magnesium- und Alkalisalze (Lithium darf nicht zugegen sein), am besten Chloride, enthält, mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol und dann mit Ammonkarbonatlösung im Überschuß, rührt tüchtig mehrere Minuten um, läßt mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, filtriert durch einen Platin-Gooch-Neubauertiegel, wäscht mit der alkoholischen Schaffgottschen Lösung, trocknet, glüht und wägt die zurückbleibende Magnesia (MgO).

Bei großen Mengen Alkali enthält der Niederschlag stets Alkali in geringer Menge. In solchen Fällen löst man den Niederschlag in Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser und wiederholt die Trennung.

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die vereinigten Filtrate zur Trockene und verfährt nach Seite 37 ff.

Soll aber das Magnesium von den Alkalien getrennt werden behufs Bestimmung letzterer, so scheidet man das Magnesium aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Barytwasser als Magnesiumhydroxyd ab, filtriert und bestimmt nach Entfernung der Baryumsalze durch Füllen mit Ammonkarbonat im Filtrat die Alkalien. Die detaillierte Schilderung dieser Methode siehe Silikatanalyse. Besser noch als durch Barytwasser scheidet man, wie oben angegeben, das Magnesium mittels der alkoholischen Schaffgottschen Lösung ab.

Metalle der IV. Gruppe.

Calcium, Strontium, Baryum.

Calcium = Ca; At.-Gew. = 40.09.

Bestimmungsformen: CaO, CaCO₃, CaSO₄.

1. Bestimmung als Kalk (CaO).

Zur Bestimmung des Calciums als CaO scheidet man es am besten als Oxalat ab, welches dann durch starkes Glühen in Kalk übergeführt wird.

Ausführung: Die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, welche außer Alkalien ¹⁾ keine anderen Metalle enthalten

¹⁾ Enthält die Lösung Magnesium, so verfähre man zur Abscheidung des Calciums nach S. 66.

darf, wird mit Chlorammonium versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat gefällt. Nach einigem Stehen setzt sich der Niederschlag grob kristallinisch ab und man überzeugt sich durch erneuten Zusatz von Ammonoxalat von der vollständigen Fällung. Nach 4—12stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, übergießt den Niederschlag mit warmem ammonoxalathaltigen Wasser,¹⁾ gießt nach dem Absitzen des Niederschlages die Flüssigkeit ab und wiederholt diese Operation dreimal. Schließlich bringt man den ganzen Niederschlag aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem ammonoxalathaltigen Wasser,¹⁾ gießt nach dem Absitzen des Niederschlages die Flüssigkeit ab und wiederholt diese Operation dreimal. Schließlich bringt man den ganzen Niederschlag aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem ammonoxalathaltigen Wasser aus, erwärmt so lange im Trockenschrank, bis der Niederschlag fast trocken ist, bringt ihn dann samt Filter in einen geräumigen Platintiegel und verbrennt naß. Hierbei muß man sehr sorgfältig verfahren, damit nicht durch zu rasche Entwicklung von Kohlenmonoxyd Verluste entstehen. Nachdem das Filter verbrannt ist, bedeckt man den Tiegel und erhitzt kräftig, zuerst über dem Teclubrenner und schließlich 20 Minuten vor dem Gebläse.

Hierauf stellt man den Tiegel noch recht warm in den Exsikkator, Fig. 7, neben ein offenes Wäggläschen und läßt darin eine Stunde stehen. Beim Abkühlen strömt die Luft von außen durch das U-Rohr, dessen äußere Hälfte mit Natronkalk und dessen innere Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist, kohlenstofffrei und trocken in den Exsikkator. Man stellt den Tiegel nun in das Wäggläschen, bedeckt rasch, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde neben der Wage an der Luft stehen und wägt. Nun glüht man den Tiegel wieder 10 Minuten vor dem Gebläse, läßt in genau derselben Weise, wie eben geschildert, erkalten und wägt. Sollte das Gewicht nicht konstant sein, so muß das Glühen etc. wiederholt werden. Verfährt man genau nach Vorschrift, so wird, wenn nicht über 1 g CaO gewogen werden soll, meistens nach dem zweiten Glühen das Gewicht konstant sein.

Beispiel: Calcit: 0.5 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials löst man in einem 300 ccm fassenden

¹⁾ T. W. Richards (Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 28, 1901, S. 85) fand, daß Calciumoxalat in Wasser merklich löslich ist:

| | | | |
|---------|----------------------|----------|---------------|
| 100 ccm | Wasser lösen bei 95° | 0.00145 | Calciumoxalat |
| 100 ccm | " " " 50° | 0.000955 | " |
| 100 ccm | " " " 25° | 0.00068 | " |

In ammonoxalathaltigem Wasser ist das Calciumoxalat fast unlöslich.

Becherglas, übergießt mit 20 *ccm* Wasser, bedeckt das Glas mit einem Uhrglas, fügt tropfenweise konzentrierte reine Salzsäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang, um die Kohlensäure zu vertreiben, neutralisiert möglichst genau mit Ammoniak; verdünnt mit heißem Wasser auf ca. 150—200 *ccm* und fällt die siedende Lösung wie oben angegeben, mit siedender Ammonoxalatlösung etc.

Bemerkung: Versäumt man, beide Lösungen siedend heiß zu machen, so fällt das Calciumoxalat nicht dicht kristallinisch aus, setzt sich sehr langsam ab und geht leicht durchs Filter.

Calciumoxalat ist in ammonoxalathaltigem Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen leicht löslich in Mineralsäuren.

2. Bestimmung des Calciums als Sulfat (CaSO_4).

Diese Bestimmungsart wird meistens ausgeführt bei Calciumsalzen organischer Säuren. Zu diesem Zweck wird das Calciumsalz zunächst im gewogenen Platintiegel verascht, dann sorgfältig bei aufgesetztem Uhrglas mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad bis zum Aufhören der meist auftretenden Kohlensäureentwicklung erwärmt, das Uhrglas mit Wasser in den Tiegel abgespült, die Flüssigkeit so weit wie möglich verdampft, die überschüssige Schwefelsäure im schrägliegenden Tiegel (oder auch im Luftbad, vgl. Fig. 11, S. 24) abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht und gewogen. Durch starkes Glühen verliert das Calciumsulfat leicht SO_3 .¹⁾

Auch durch Fällung läßt sich das Calcium als Sulfat abscheiden. Man versetzt die Lösung, welche möglichst wenig freie Salzsäure enthalten soll, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit 4 Volumen Alkohol, läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 70^{0/10}igem Alkohol vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse hinzu, glüht schwach und wägt.

3. Bestimmung des Calciums als Karbonat (CaCO_3).

Nur selten fällt man das Calcium mittels Ammonkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak als Karbonat. In diesem Fall wird der filtrierte und getrocknete Niederschlag schwach geglüht und als Karbonat gewogen. Nach dem Wägen versäume man nicht, den

¹⁾ 0.2052 *g* CaSO_4 blieben bei einstündigem Erhitzen auf Dunkelrotglut unverändert, verloren aber nach einstündigem Erhitzen mit der vollen Flamme des Teclubrenners 0.0004 *g* und nach einstündigem Erhitzen vor dem Gebläse 0.0051 *g* (J. Weber).

Niederschlag mit Ammonkarbonatlösung zu versetzen, im Wasserbad zur Trockene zu verdampfen und abermals ganz schwach zu glühen. Dies ist nötig, um etwa geringe Mengen Calciumoxyd, die sich beim Einäschern des Filters gebildet haben könnten, wiederum in Karbonat zu verwandeln.

Bei Gegenwart von viel Chlorammonium ist die Fällung des Calciums durch Ammonkarbonat nicht ganz vollständig, was aber durch Ammonoxalat stets der Fall ist. Man wird daher das Calcium, wie oben geschildert, immer am besten als Oxalat abscheiden und dieses in Kalk überführen und wägen.

Strontium = Sr; At.-Gew. = 87.62.

Bestimmungsformen: SrSO_4 , SrCO_3 und SrO .

Am sichersten bestimmt man das Strontium als Sulfat.

Bestimmung des Strontiums als Sulfat.

Ausführung: Zu der möglichst neutralen Strontiumlösung fügt man einen reichlichen Überschuß an verdünnter Schwefelsäure und hierauf ebenso viel Alkohol, als wässrige Lösung vorhanden ist, rührt um, läßt zwölf Stunden stehen, filtriert und wäscht zuerst mit 50%igem Alkohol, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, hierauf mit reinem Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und verbrennt, wie beim Kalziumsulfat angegeben.

Löslichkeit des Strontiumsulfats nach Fresenius:

6895 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur (17—20°) lösen 1 Teil SrSO_4 .

9638 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil SrSO_4 .

In schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Sulfat schwerer löslich:

12000 Teile schwefelsäurehaltiges Wasser lösen 1 Teil SrSO_4 .

In kalter, verdünnter Salz- und Salpetersäure ist das SrSO_4 bedeutend leichter löslich, ebenso in Essigsäure, Alkali- und Magnesiumchloridlösungen.

Ist daher viel freie Säure zugegen, so entfernt man dieselbe durch Eindampfen zur Trockene und Lösen des Rückstandes in Wasser und fällt erst dann das Strontium, wie oben angegeben, als Sulfat.

Bestimmung des Strontiums als SrO .

Man fällt das Strontium als Karbonat, manchmal als Oxalat und führt diese durch Glühen in Strontiumoxyd über, wie bei Kalk angegeben.

Löslichkeit des Strontiumkarbonats in Wasser nach Fresenius:

18045 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil SrCO_3 .

In ammonkarbonathaltigem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend vermindert, dagegen wird sie durch Ammonchlorid und Ammonnitrat merklich erhöht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-, Magnesium- und Alkalisalzen, wie in Mineralwässern und Mineralien, fällt man das Calcium und Strontium als Oxalat, verwandelt beide durch Glühen in Oxyd und wägt (vgl. S. 69).

Löslichkeit des Strontiumoxalats in Wasser:

12000 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil $\text{SrC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

In ammonoxalathaltigem Wasser ist die Löslichkeit sehr vermindert.

Baryum = Ba; At.-Gew. = 137.37.

Bestimmungsformen: BaSO_4 , BaCrO_4 und BaCO_3 .

1. Bestimmung als Baryumsulfat.

Man erhitzt die schwach salzsaure Lösung zum Sieden und fällt mit überschüssiger, siedend heißer, verdünnter Schwefelsäure, läßt im Wasserbad stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, gießt die Lösung durch ein Filter und wäscht durch Dekantation viermal mit 50 *ccm* Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, bringt den Niederschlag ohne Verlust auf das Filter und wäscht dann mit reinem, heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus, trocknet den Niederschlag ein wenig, verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Gebläse) und wägt.

Bemerkung: Durch das Verbrennen des Filters wird stets etwas von dem Baryumsulfat zu Sulfid reduziert, aber letzteres geht durch mäßiges Glühen im schräg liegenden Tiegel glatt in Sulfat über, so daß man hierbei keinen Verlust zu befürchten hat.

Für die Bestimmung des Baryums als Karbonat gilt das bei Calcium angeführte.

Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser:

344000 Teile Wasser lösen 1 Teil BaSO_4 .

2. Bestimmung des Baryums als Chromat.

Man versetzt die auf ca. 200 *ccm* verdünnte, neutrale Baryumsalzlösung mit 4—6 Tropfen Essigsäure (spez. Gew. 1.065), erhitzt zum Sieden, fällt mit etwas überschüssigem Ammonchromat (her-

gestellt durch Versetzen einer reinen, schwefelsäurefreien Ammonbichromatlösung mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung) in geringem Überschusse, läßt erkalten, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, bis 20 Tropfen des Filtrats mit neutraler Silbernitratlösung kaum noch eine rotbräunliche Färbung geben. Nun trocknet man den Niederschlag im Trockenschrank und befestigt den Tiegel hierauf in einem größeren Porzellantiegel mittels eines Asbestringes so, daß überall ein etwa $\frac{1}{2}$ cm weiter Zwischenraum besteht (vgl. S. 24) und erhitzt bei offenem Tiegel so lange zum schwachen Glühen, bis der Niederschlag hellgelb erscheint. ¹⁾

Löslichkeit des Baryumchromats: ²⁾

| | | | |
|-------|---|---------------------------|-----|
| 86957 | Teile Wasser von gewöhnl. Temperatur lösen | 1 Teil BaCrO ₄ | |
| 23000 | " siedendes Wasser | " 1 " | " " |
| 49381 | " einer 0.75 ⁰ / ₁₀ igen Ammonacetatlösung (15 ⁰) lösen | 1 Teil BaCrO ₄ | |
| 45152 | " einer 0.5 ⁰ / ₁₀ igen Ammonnitratlösung (14 ⁰) lösen | 1 Teil BaCrO ₄ | |
| 23555 | " einer 1.5 ⁰ / ₁₀ igen Ammonacetatlösung (15 ⁰) lösen | 1 Teil BaCrO ₄ | |
| 22988 | " einer 0.5 ⁰ / ₁₀ igen Ammonchloridlös. lösen | 1 Teil BaCrO ₄ | |
| 3670 | " " 1 ⁰ / ₁₀ " Essigsäure | " 1 " | " " |
| 2618 | " " 5 ⁰ / ₁₀ " " | " 1 " | " " |
| 1986 | " " 10 ⁰ / ₁₀ " " | " 1 " | " " |
| 1893 | " " 10 ⁰ / ₁₀ " Chrmsäure | " 1 " | " " |

Die Löslichkeit des Baryumchromats nimmt also mit wachsender Menge Essigsäure oder Chrmsäure in hohem Maß zu; in weit geringerem Grad wird die Löslichkeit durch neutrale Ammonsalzlösungen erhöht. Auf Zusatz von geringen Mengen neutralen Ammonchromats wird die Löslichkeit fast auf Null herabgemindert.

Trennung der alkalischen Erden von Magnesium und den Alkalien.

Trennung des Calciums von Magnesium (und Alkalien).

Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Oxalate. Das Calciumoxalat ist in heißem Wasser prak-

¹⁾ Häufig werden, durch Spuren von organischen Substanzen, geringe Mengen des Niederschlags zu Chromoxyd reduziert, wodurch er sich schwach grün färbt. Durch fortgesetztes Glühen im offenen Tiegel wird das Chromoxyd wieder oxydiert und der Niederschlag erscheint gleichmäßig gelb gefärbt.

²⁾ P. Schweizer, Zeitschr. f. anal. Ch. 1890, S. 414, und R. Freisenius, Zeitschr. f. anal. Ch. 1890, S. 418.

tisch unlöslich, während das Magnesiumoxalat darin verhältnismäßig leicht löslich ist.

1500 Teile kaltes Wasser lösen 1 Teil $\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
1300 Teile kochendes Wasser lösen 1 Teil $\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

In überschüssigem Ammonoxalat ist aber das Magnesiumoxalat infolge der Bildung von komplexen Salzen erheblich leichter löslich. Fällt man das Calcium aus einer verdünnten Lösung, bei Gegenwart von Magnesium, als Oxalat, so wird stets ein Teil des Magnesiumoxalats, wenn auch die Löslichkeitsgrenze noch lange nicht erreicht ist, von dem Calciumoxalat „okkludiert“, so daß man stets zu hohe Resultate für Calcium erhält.

In solchen Fällen pflegte man diesen Fehler, nach Angabe von Fresenius, zu beseitigen, indem man das gefällte Calciumoxalat nach dem Filtrieren in Chlorwasserstoffsäure löste und durch Ammoniak und Ammonoxalat wieder fällte.

Nun hat T. W. Richards ¹⁾ gezeigt, daß die vom Calciumoxalat okkludierte Magnesiumoxalatmenge abhängig ist von der Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles des in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats und ferner von der Dauer der Berührung des Calciumoxalats mit der Magnesiumoxalatlösung, und daß diejenigen Mittel, die zur Zurückdrängung der Dissoziation dieses Salzes beitragen, eine Erhöhung der okkludierten Menge desselben und infolgedessen auch eine Erhöhung des Calciumresultats bedingen. Ferner zeigte Richards, daß alle die Mittel, welche die Ionisierung des Magnesiumoxalats begünstigen, diesen Fehler auf ein Minimum herabdrücken.

Zurückdrängend auf die Dissoziation des Magnesiumoxalats wirken zu konzentrierte Lösungen und zu große Konzentration der Oxalationen, also des Ammonoxalats.

Begünstigt wird die Dissoziation des Magnesiumoxalats durch Wasserstoffionen und durch große Verdünnung der Lösung.

Zur quantitativen Abscheidung des Calciumoxalats ist aber ein großer Überschuß von Ammonoxalat erforderlich, da jedoch das Magnesiumoxalat mit nicht dissoziiertem Ammonoxalat leichtlösliche komplexe Salze bildet, die vom Calciumoxalat nicht okkludiert werden, so muß man für eine möglichst vollständige Zurückdrängung der Dissoziation des Ammonoxalats sorgen, was durch Zusatz eines leichter dissoziierbaren Ammonsalzes, am besten des Ammonchlorids geschieht.

Ausführung der Trennung:

Man verdünnt die Lösung mit heißem Wasser so, daß das Magnesium in einer Konzentration von höchstens $\frac{1}{50}$ normal vorhanden ist, und fügt eine reichliche Menge Ammonchlorid hinzu

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 28 (1901), S. 71.

Zu dieser Lösung gießt man, um das Calcium zu fällen, eine hinreichende Menge kochender Oxalsäurelösung, die man zweckmäßig, um die Dissoziation derselben herabzumindern, mit der dreibis vierfach äquivalenten Menge Salzsäure versetzt. Zu der kochenden, mit etwas Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter beständigem Umrühren langsam, mit gelegentlichen Pausen, sehr verdünntes Ammoniak hinzu bis zur Gelbfärbung.

Das Ende der Neutralisation soll erst in etwa einer halben Stunde erreicht werden.

Nach der Neutralisation fügt man einen großen Überschuß an heißer Ammoniumoxalatlösung hinzu, läßt vier Stunden ¹⁾ stehen, filtriert und wäscht mit warmer 1⁰/₁₀iger Ammonoxalatlösung aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Fällung mit Silbernitrat mehr gibt.

Der Niederschlag, der 0.1—0.2⁰/₁₀ Magnesium enthält, wird naß verbrannt und gewogen (vgl. S. 24).

Was dieser Niederschlag zu viel an Magnesium enthält, übrigens eine äußerst kleine Menge, enthält er zu wenig an Calcium, das sich mit dem Magnesium im Filtrat befindet, so daß sich diese Fehler gegenseitig aufheben.

Zur Bestimmung des Magnesiums im Filtrat kann man, wenn nicht allzuviel Ammonsalz vorhanden ist, das Magnesium direkt mit Natriumphosphat und Ammoniak (vgl. S. 57) fällen, nach 2 bis 3stündigem Stehen filtrieren und nach S. 59 in $Mg_2P_2O_7$ überführen und wägen.

Sind aber bedeutende Mengen von Ammonsalzen zugegen, so ist es zu empfehlen, nach dem Verdampfen der Lösung in einer Platin- oder Porzellanschale die Ammonsalze durch Glühen zu vertreiben, den erhaltenen Rückstand mit wenig Salzsäure aufzunehmen, vom ausgeschiedenen Kohlenstoff abzufiltrieren und dann das Magnesium nach S. 57 abzuscheiden und als $Mg_2P_2O_7$ zu bestimmen.

Über die Trennung des Calciums von Magnesium mittels Schwefelsäure und Alkohol verweise ich auf die Arbeit von C. Stolberg.²⁾

Trennung des Strontiums von Magnesium.

Diese Trennung findet bei der Analyse fast aller Mineralwässer und strontiumhaltigen Mineralien praktische Anwendung. In allen diesen Fällen kommt aber das Strontium in relativ kleiner

¹⁾ Vier Stunden genügen vollständig zur quantitativen Abscheidung des Calciumoxalats; ein längeres Stehenlassen, wie man es früher vorschrieb, ist nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich, weil dadurch mehr Magnesiumoxalat von dem Calciumoxalat okkludiert wird (T. W. Richards).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, I, S. 769.

Menge neben großen Mengen Calcium und wechselnden Mengen Magnesium vor, so daß es sich immer darum handelt, Calcium und Strontium von Magnesium zu trennen.

Die Trennung geschieht durch Fällung des Calciums und Strontiums als Oxalat, wie auf S. 61 und 64 geschildert.

Das magnesiumhaltige Filtrat kann noch Spuren von Strontium enthalten, wovon man sich überzeugt, indem man den nach dem Verjagen der Ammonsalze erhaltenen Rückstand in Salzsäure löst, mit Schwefelsäure und etwas Alkohol versetzt und stehen läßt (12 Stunden). Ein entstehender Niederschlag von Strontium- oder auch Baryumsulfat wird abfiltriert und gewogen. Aus dem magnesiumhaltigen Filtrat scheidet man das Magnesium nach S. 58 als Magnesiumammoniumphosphat ab und wägt als Pyrophosphat.

Trennung des Baryums von Magnesium.

Handelt es sich um die Trennung des Baryums von Magnesium, so versetzt man die Lösung, die keine Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und fällt aus der siedenden Lösung das Baryum mit siedender verdünnter Schwefelsäure (vergl. S. 65) und aus dem Filtrat das Magnesium wie üblich als Magnesiumammoniumphosphat. Meistens wird es sich um eine Trennung von Ca, Sr, Ba von Magnesium handeln. In diesem Fall werden die drei alkalischen Erden als Oxalat gefällt, aus dem Filtrat das noch vorhandene Strontium und Baryum mittels Schwefelsäure gefällt und aus dem Filtrat hievon das Magnesium wie üblich abgeschieden und bestimmt.

Trennung der alkalischen Erden voneinander.

Prinzip: Man behandelt das Gemisch der trockenen Nitrate mit Ätheralkohol, worin sich nur das Calciumnitrat löst, und scheidet aus dem in Wasser gelösten Rückstand das Baryum als Chromat ab und aus dem Filtrat hievon das Strontium als Sulfat.

Ausführung:

a) Trennung des Calciums von Strontium und Baryum nach Rose-Strohmayer-Fresenius.

Die drei Metalle seien als Nitrate in Lösung. Man verdampft die Lösung in einem kleinen Erlenmeyer, wie bei Lithium S. 47 angegeben, zunächst im Ölbad, unter beständigem Durchsaugen von trockener warmer Luft. Ist alles Wasser verdunstet, so steigert man die Temperatur auf 140° C und erhält 1—2 Stunden bei dieser Temperatur, indem man beständig trockene, warme Luft durchstreichen läßt. Nach dem Erkalten versetzt man die trockenen Salze

mit der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 1–2 Stunden stehen. Hierauf setzt man ein gleiches Volumen absoluten Äthers hinzu, verschließt, schüttelt um und läßt 12 Stunden stehen. Nun filtriert man durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter, wäscht mit Ätheralkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen am Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen.

Das Filtrat verdampft man im lauwarmen Wasserbad zur Trockene, löst das Calciumnitrat in Wasser, fällt als Oxalat, führt letzteres durch Glühen in Kalk über und wägt.

Bemerkung: War nur wenig Calciumnitrat vorhanden (bis gegen 0.5 g), so ist die oben geschilderte Trennung vollständig. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Calciumnitrat ist der Rückstand (Strontium- und Baryumnitrat) fast immer durch Calciumnitrat verunreinigt. In diesem Fall löst man den Rückstand in Wasser wieder auf, verdampft, wie oben angegeben, zur Trockene und behandelt in gleicher Weise zum zweitenmal mit Alkohol und Äther. Nach Filtration des Strontium- und Baryumnitrats wird aus den vereinigten Filtraten das Calcium, wie oben geschildert, abgeschieden und bestimmt.

Diese Trennung findet bei jeder Mineralwasseranalyse Anwendung.

b) Trennung des Baryums vom Strontium nach Fresenius.¹⁾

Erfordernisse:

1. Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (1 ccm Lösung enthält 0.1 g Salz). Man stellt die Lösung dar durch Versetzen von reinem, schwefelsäurefreiem Ammoniumbichromat mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung. Die Lösung soll eher sauer als alkalisch sein.

2. Lösung von Ammonacetat (1 ccm enthält 0.31 g Salz).

3. Essigsäure vom spez. Gew. 1.065.

4. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.20.

Ausführung: Den nach der Behandlung mit Ätheralkohol verbleibenden Rückstand, bestehend aus Strontium- und Baryumnitrat, löst man in wenig Wasser und verdünnt für je 1 g Salzmischung auf 300 ccm, kocht, fügt 6 Tropfen Essigsäure und ca. 10 ccm Ammonchromat (also einen Überschuß) hinzu, läßt eine Stunde stehen und wäscht durch Dekantation mit ammonchromathaltigem Wasser, bis das Filtrat mit Ammon und Ammonkarbonat keine Fällung mehr gibt; dann wäscht man mit reinem, warmem Wasser, bis das letzte Washwasser mit neutralem Silbernitrat nur noch eine ganz geringe rötlichbraune Färbung gibt. Den auf dem Filter befindlichen, noch strontiumhaltigen Niederschlag spritzt man

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 29 (1890), S. 427.

vorsichtig in die Schale zurück, löst den am Filter noch haftenden Teil des Niederschlages in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure, wäscht das Filter in die Schale, welche das Baryumchromat enthält und fügt tropfenweise noch so viel Salpetersäure hinzu, daß das Baryumchromat beim Erwärmen völlig gelöst wird (hiez u sind ca. 2 *ccm* der Salpetersäure erforderlich). Nun verdünnt man auf 200 *ccm*, erhitzt und setzt nach und nach unter beständigem Umrühren 6 *ccm* Ammonacetat und noch Ammonchromat bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs zu (hiez u werden ca. 10 *ccm* erforderlich sein). Nach einer Stunde gießt man die Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel, behandelt den Niederschlag in der Schale mit heißem Wasser, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat mit neutraler Silbernitratlösung nur noch eine geringe Opaleszenz erzeugt, trocknet und glüht gelinde im Luftbad (vgl. S. 66) und wägt das $BaCrO_4$. Die strontiumhaltigen Filtrate werden unter Zusatz von 1 *ccm* Salpetersäure konzentriert, heiß mit Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt und das stets chromhaltige Strontiumkarbonat abfiltriert, einigemal mit heißem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, nach S. 64 als Sulfat gefällt und als solches bestimmt.

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Versuche, die in diesem Laboratorium¹⁾ ausgeführt wurden, bestätigten Fresenius' Angaben vollauf.

Bemerkung: Alle übrigen Methoden zur Trennung der alkalischen Erden geben unrichtige Resultate; sie finden deshalb hier keine Berücksichtigung.

Metalle der III. Gruppe.

Aluminium, Chrom, Titan, Eisen, Uran, Nickel,
Kobalt, Zink und Mangan.

A. Abteilung der Sesquioxide.

Aluminium, Chrom, Eisen, Titan und Uran.

Aluminium = Al; At.-Gew. = 27.1.

Bestimmungsform: Al_2O_3 .

Um das Aluminium in dieser Form zu bestimmen, fällen wir dasselbe mit Ammoniak als Aluminiumhydroxyd und führen dieses durch Glühen in das Oxyd über.

¹⁾ So wurden in 7 Versuchen folgende Werte für a) $BaCrO_4$ 99.9 — 99.9 — 100.3 — 100.3 — 100.7 — 100.4 — 100.6; Mittel = 100.3%, b) $SrSO_4$ 100.0 — 99.73 — 99.86 — 99.84 — 99.47 — 99.77 — 99.61; Mittel = 99.75% gefunden. (H. Schmidt.)

Dabei hat man sich daran zu erinnern, ¹⁾ daß das Aluminiumhydroxyd in einer löslichen Form (Hydrosol) und einer unlöslichen Form (Hydrogel) existiert und daß das Hydrosol durch bloßes Kochen nicht vollständig in das unlösliche Hydrogel verwandelt wird. Letzteres findet nur statt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen, am besten von Ammonsalzen. Unter keinen Umständen aber darf man die ammonsalzhaltige Lösung zu lange kochen, weil dadurch die Flüssigkeit infolge der Zersetzung der Ammonsalze sauer reagieren und merkliche Mengen des Aluminiumhydroxyds lösen würde. Ferner ist zu beachten, daß das Hydrogel in der Kälte teilweise wieder in das Hydrosol übergeht, namentlich dann, wenn die Lösung arm an Salzen ist.

Hieraus ergibt sich folgende Methode:

Die Aluminiumlösung, welche keine Phosphorsäure oder andere durch Ammoniak fällbare Substanzen enthalten darf, versetzt man mit viel Salmiak oder Ammonnitrat, erhitzt zum Sieden in einer Platin- oder Porzellanschale und versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, läßt den Niederschlag absitzen, gießt die Lösung durch ein Filter, das sich in einem mit Platinkonus versehenen Trichter befindet, ohne aber vorläufig unter Druckverminderung zu arbeiten, dekantiert den Niederschlag dreimal mit heißem Wasser, dem man einen Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat zugesetzt hat, und bringt ihn schließlich auf das Filter. Die an der Schalenwandung noch anhaftenden kleinen Mengen des Niederschlags wischt man mittels eines Stückchens reinen Filtrierpapiers ab und wirft letzteres in den Trichter. Nun wäscht man möglichst rasch durch Aufspritzen der heißen Waschflüssigkeit (und zwar so, daß der Niederschlag jedesmal aufgewirbelt wird), bis kein Chlor mehr im Filtrat nachgewiesen werden kann. Nun erst saugt man mit der Pumpe den Niederschlag möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel. Ist das Filter weiß gebrannt, so erhitzt man ca. 10 Minuten im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse und überzeugt sich durch abermaliges Glühen und Wägen von der Gewichtskonstanz.

Bestimmung des Aluminiums nach der Methode von Chancel. ²⁾

Handelt es sich um die Bestimmung von Aluminium in einer Alaunlösung durch Fällung mit Ammoniak, so stellen sich verschiedene Übelstände ein. Erstens enthält der Niederschlag stets beträchtliche Mengen basischen Aluminiumsulfats, das nur durch anhaltendes Glühen seine Schwefelsäure abgibt, wodurch die Methode sehr in die Länge gezogen wird. Durch andauerndes Auswaschen

¹⁾ Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 82.

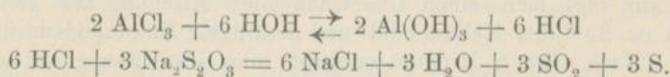
²⁾ Compt. rend. 46, S. 987; ferner Zeitschr. f. analyt. Ch. 3 (1864), S. 391.

des Niederschlags mit Ammoniak und Ammonnitrat enthaltendem Wasser gelingt es schließlich, die Schwefelsäure zu entfernen; die Operation ist aber sehr mühsam und erfordert enorm viel Waschflüssigkeit. Zweitens hat die Methode noch einen Nachteil. Wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlags ist, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure, die Filtration mühevoll und langwierig.

Bei der Methode von Chancel und den beiden folgenden Methoden fallen alle diese Übelstände fort.

Das Prinzip dieser und der folgenden Methoden besteht darin, daß man die durch Hydrolyse der Aluminiumsalze frei werdende Mineralsäure durch Salze flüchtiger Säuren neutralisiert und letztere durch Kochen oder Neutralisation entfernt.

Bei der Chancelschen Methode wird die Mineralsäure mittels Natriumthiosulfat entfernt:

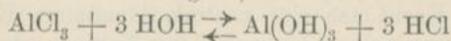


Ausführung: Man versetzt die neutrale verdünnte¹⁾ Aluminiumsalzlösung mit einem Überschuß von Natriumthiosulfat und kocht, bis jede Spur von SO_2 entfernt ist, fügt hierauf Ammoniak²⁾ hinzu, bis der Geruch eben bleibend auftritt, kocht noch einige Minuten, filtriert den aus Al(OH)_3 und Schwefel bestehenden Niederschlag ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet und verbrennt im Porzellantiegel. Das so erhaltene Al(OH)_3 ist viel dichter als das durch Fällung mit Ammoniak erzeugte und ist sehr leicht zu filtrieren und zu waschen.

Bemerkung: Diese Methode wird vielfach zur Trennung des Aluminiums von Eisen verwendet. Ferrieisen wird durch das Thiosulfat zu Ferrosalz reduziert und daher nicht gefällt, während die Tonerde gefällt wird. In diesem Fall darf man nicht, wie oben vorgeschrieben, gegen Schluß der Reaktion Ammoniak zusetzen, weil sonst etwas Eisen gefällt würde.

Bestimmung des Aluminiums nach der Methode von Alfred Stock.³⁾

Man versetzt die neutrale Aluminiumsalzlösung, welche infolge der Hydrolyse stets sauer reagiert,

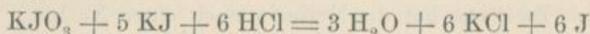


¹⁾ Die Lösung sollte für 0.1 g Al_2O_3 ca. 200 ccm betragen.

²⁾ Unterläßt man es Ammoniak zuzusetzen, so bleiben fast immer geringe Mengen von Aluminium in der Lösung.

³⁾ B. B. 1900, S. 548.

in der Kälte mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat. Die freigewordene Säure wirkt nun auf letzteres Gemisch unter Abscheidung von Jod ein:



das Gleichgewicht wird gestört und die Hydrolyse des noch unzersetzten Aluminiumsalzes quantitativ zu Ende geführt. Fügt man nun Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinzu und erwärmt hierauf eine halbe Stunde im Wasserbad, so ballt sich der Niederschlag so zusammen, daß er sich sehr schnell filtrieren und auswaschen läßt.

Ausführung: Die Lösung, in der Aluminium bestimmt werden soll, darf nur ganz schwach sauer sein. Enthält sie viel Säure, so neutralisiert man diese durch Natronlauge bis zur beginnenden Fällung und löst letztere in einigen Tropfen Säure wieder auf. Nun fügt man einen Überschuß einer Mischung aus gleichen Teilen ca. 25%iger Kaliumjodid- und gesättigter Kaliumjodatlösung¹⁾ hinzu. Nach etwa 5 Minuten entfärbt man die Lösung mit einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung und setzt noch eine kleine Menge der Jodid-Jodatmischung hinzu, um sich zu vergewissern, daß dieselbe nicht noch weitere augenblickliche Jodausscheidung bewirkt, daß man also genügend davon zugegeben hat. Hierauf fügt man noch 1—2 *ccm* Natriumthiosulfatlösung hinzu und erwärmt eine halbe Stunde im Wasserbad. Der rein weiße Niederschlag setzt sich völlig ab, wird durch ein weitporiges Filter filtriert, mit siedendem Wasser gewaschen, naß verbrannt, geglüht und gewogen.

Ich habe die Methode prüfen lassen und kann sie sehr empfehlen.

Bemerkung: Die Anwesenheit von Calcium- und Magnesiumsalzen, ebenso von Borsäure beeinträchtigt die Methode nicht, wohl aber Phosphorsäure, welche mit dem Aluminiumhydroxyd als Phosphat gefällt wird. Bei Gegenwart von organischen Substanzen wie Weinsäure, Zitronensäure, Zucker etc. ist die Methode selbstverständlich nicht anwendbar.

Bestimmung des Aluminiums nach der Methode von G. Wynkoop²⁾ und E. Schirm.³⁾

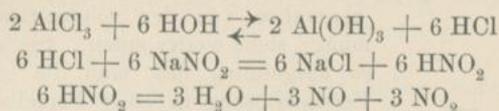
Prinzip: Kocht man eine neutrale Aluminium-(Eisen-, Chrom- oder Titan-)Lösung mit einem Überschuß von Natrium- oder Ammonium-

¹⁾ Dieselbe enthält ca. 7% KJO_3 .

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1897, Bd. 19, S. 434.

³⁾ Ch. Ztg. 1909, S. 877.

nitrit, bis keine Stickoxyde mehr entweichen, so fällt das Aluminiumhydroxyd in ebenso leicht filtrirbarer Form wie nach den beiden vorhergehenden Methoden aus.



Ausführung: Wenn eine saure Lösung von Aluminiumsalz vorliegt, so neutralisiert man sie sorgfältig mit Ammoniak, d. h. man versetzt die Lösung solange mit Ammoniak, bis der erzeugte Niederschlag sich nur langsam beim Umrühren wieder löst, fügt einen Überschuß einer 6%igen Ammoniumnitritlösung ¹⁾ hinzu, verdünnt auf 250 *ccm* und kocht, bis keine Stickoxyde mehr entweichen (ca. 20 Minuten), filtrirt, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt naß im Platintiegel, glüht und wägt das Al_2O_3 .

Bemerkung: Bei Anwesenheit von mehr als 1% Ammonsalzen (auf 250 *ccm* berechnet) ist infolge der hydrolytischen Spaltung und daher schwach sauren Reaktion der letzteren die Fällung auch bei längerem Kochen nicht vollständig. In diesem Fall fügt man nach dem Vertreiben der Stickoxyde tropfenweise Ammoniak hinzu, bis der Geruch desselben eben bleibend auftritt, läßt im Wasserbad absitzen und verfährt weiter wie oben.

Befindet sich das Aluminium in Lösung als Chlorid, Nitrat oder Sulfat, so kann es bestimmt werden durch Verdampfen der Lösung im Platintiegel auf dem Wasserbad, nach Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen der letzteren über freier Flamme im schräg liegenden Tiegel; hierauf wird das rückständige Aluminiumsulfat durch starkes anhaltendes Glühen vor dem Gebläse in Oxyd verwandelt.

Liegen Aluminiumsalze organischer Säuren vor, so läßt sich durch sorgfältiges Veraschen im Platintiegel das Aluminium glatt in Al_2O_3 verwandeln.

Eisen = Fe; At.-Gew. = 55.85.

Bestimmungsformen: Eisenoxyd (Fe_2O_3) und metallisches Eisen.

¹⁾ C. A. F. Kahlbaum liefert die 6%ige Ammoniumnitritlösung in zwei Qualitäten. Das eine Präparat enthält etwas Baryum, das vor dem Gebrauch durch Fällen mit Ammoniumsulfat beseitigt werden muß. Das andere Präparat ist rein.

1. Bestimmung als Fe_2O_3 .

a) Durch Fällung mit Ammoniak.

Dies ist die gebräuchlichste Form der Bestimmung des Eisens (abgesehen von der volumetrischen Bestimmung; siehe weiter unten). Sie wird meistens so ausgeführt, daß man die salmiakhaltige Ferrisalzlösung in einer Porzellanschale oder auch in einem Jenaer Becherglas auf ca. 70° erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschuß fällt, filtriert, durch Aufspritzen¹⁾ von heißem Wasser wäscht, trocknet und im Porzellantiegel verbrennt, dann im bedeckten Tiegel allmählich erhitzt und später im halbbedeckten Tiegel über halbaufgedrehtem Teclubrenner.²⁾ Das so erhaltene Fe_2O_3 hat je nach dem Erhitzungsgrade ein verschiedenes Aussehen. Schwach geglühtes Eisenoxyd ist rotbraun, stark geglühtes fast graphitfarbig. Beide sind in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich, leicht aber nach einiger Digestion mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbad.

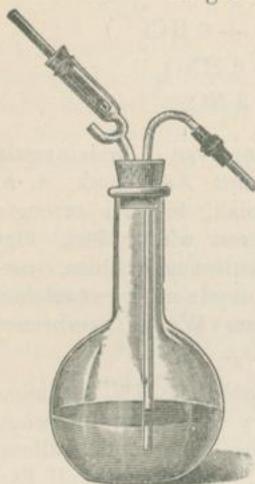


Fig. 26.

b) Durch Fällung mit Ammoniumnitrit nach G. Wynkoop und E. Schirm.³⁾

Die Abscheidung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus neutralen Ferrisalzlösungen wird ganz analog, wie die Fällung des Aluminiums, S. 74, ausgeführt. Ist das Eisen in Lösung (sei es als Ferri- oder als Ferrosalz flüchtiger Säuren), so läßt es sich leicht durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Eindampfrückstandes in Fe_2O_3 überführen.

2. Bestimmung als metallisches Eisen.

Das Eisen läßt sich auch durch Elektrolyse abscheiden. Diese Methode bietet aber vor der obigen und namentlich der folgenden

¹⁾ Zum Aufspritzen des Wassers bedient man sich einer Spritzflasche, wie sie in Fig. 26 abgebildet ist. Man bläst durch den langen Schenkel des gebogenen U-Rohres, das mit einem Bunsenventil versehen ist, und verschließt gleichzeitig den kurzen Schenkel mit dem Daumen, so daß ein kontinuierlicher Wasserstrahl aus der Ausflußspitze strömt, der durch Lüften des Daumens unterbrochen wird. Die Ausflußspitze stellt man dar, indem man das eine Ende eines kurzen Glasrohres drehend in die Gebläseflamme hält, bis es auf eine $\frac{1}{2}$ mm weite Öffnung zugeschmolzen ist. Man zieht das Rohr nicht zu einer Spitze aus.

²⁾ Starkes Erhitzen vor dem Gebläse ist unstatthaft, weil das Fe_2O_3 dadurch zum Teil in Fe_3O_4 verwandelt wird, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden.

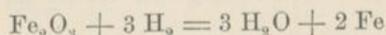
³⁾ Vgl. S. 74.

maßanalytischen Bestimmung keinen Vorteil, weshalb wir die nähere Beschreibung derselben hier übergehen wollen.

Handelt es sich um die Analyse von oxydischen Eisenerzen oder Gemengen von viel Eisenoxyd mit wenig Tonerde, Kieselsäure, Zirkonerde etc., so führt die folgende von Rivot¹⁾ angegebene Methode rasch und sicher zum Ziel.

Die in einem Porzellanschiffchen befindliche, äußerst fein pulverisierte und gewogene Substanz²⁾ wird in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas im trockenen Wasserstoffstrom so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis sich an dem vorderen, kalten Teil der Röhre keine Wassertropfen mehr absetzen und der Inhalt des Schiffchens grau und nicht schwarz erscheint.

Hiedurch wird das Eisenoxyd zu Metall reduziert:



Hierauf läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, verdrängt dann den Wasserstoff durch reines, trockenes Kohlendioxyd und wägt nach einigem Verweilen im Exsikkator.

Die Gewichtsabnahme (p) entspricht dem im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffe, woraus sich die Menge des Eisens berechnen läßt:

$$3 \text{ O} : 2 \text{ Fe} = p : x$$

$$x = \frac{2 \text{ Fe}}{3 \text{ O}} \cdot p$$

Bemerkung: Bei der Reduktion des Eisenoxyds durch Wasserstoff ist es sehr wichtig, daß das Oxyd auf helle Rotglut erhitzt werde. Wird es nur auf dunkle Rotglut erhitzt, so wird es wohl zu Metall, aber zu schwarzem pyrophorischen Eisen reduziert und dieses läßt sich nicht an der Luft wägen, ohne sich zu oxydieren. Erhitzt man dagegen auf helle Rotglut, so wird das Eisen grau und ist dann nicht mehr pyrophorisch und kann, namentlich, wenn man es im Wasserstoffstrom erkalten läßt und dann den Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt, ohne die geringste Oxydation zu erleiden, an der Luft gewogen werden.

Obwohl diese Methode außerordentlich einfach ist, so möchte ich bemerken, daß sie mit der größten Vorsicht angewendet werden muß. Sie eignet sich nur dann zur Bestimmung des Eisens, wenn das Eisen-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 3. Serie, 30 (1850), S. 188. — Liebigs Ann. 78 (1851), S. 211.

²⁾ Da das pulverisierte und geglühte Eisenoxyd hygroskopisch ist, so darf man das Schiffchen mit der Substanz nicht offen auf der Wage wägen. Nach dem Ausglühen der Substanz im Schiffchen bringt man letzteres nach dem Erkalten im Exsikkator in ein trockenes Wägegglas, verschließt mit einem eingeschliffenen Stöpsel und wägt.

oxyd gegenüber den übrigen Oxyden sehr stark vorwiegt; ist die Menge der letzteren einigermaßen erheblich, so erfolgt keine vollständige Reduktion des Eisenoxyds, wie dies aus der Arbeit von Daniel und Leberle¹⁾ hervorgeht und was ich in bezug auf Gemische von Eisenoxyd und Zirkonoxyd vollauf bestätigen kann.²⁾

Noch genauer verfährt man, wenn man das entstandene metallische Eisen bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auflöst und mit Kaliumpermanganatlösung maßanalytisch bestimmt.

3. Maßanalytische Bestimmung des Eisens nach Margueritte.³⁾

Ogleich die maßanalytische Bestimmung der Elemente im zweiten Teil dieses Buches behandelt wird, so führe ich diese wichtige volumetrische Bestimmung des Eisens an dieser Stelle an,

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 34 (1903), S. 393.

²⁾ Als Belege teile ich hier die von meinem Assistenten Dr. E. Wegelin bei der Bestimmung von Eisenoxyd neben Zirkonoxyd nach dieser Methode erhaltenen Resultate mit:

| | Angewandt Fe ₂ O ₃ | Angewandt ZrO ₂ | O-Verlust | Fe ₂ O ₃ aus O-Verlust | Differenz in mg | % Fe ₂ O ₃ aus O-Verlust | Gebr. cem 1/10 KMnO ₄ | Fe ₂ O ₃ aus Titration | % Fe ₂ O ₃ aus Titration |
|----|---|-------------------------------|-----------|---|--------------------|---|-------------------------------------|---|---|
| 1 | 0·2598 | 0·0887 | 0·0771 | 0·2567 | —3·1 | 98·81 | 32·93 | 0·2598 | 100·0 |
| 2 | 0·2672 | 0·0913 | 0·0793 | 0·2640 | —3·2 | 98·80 | 33·83 | 0·2669 | 99·93 |
| 3 | 0·2640 | 0·0904 | 0·0789 | 0·2627 | —1·3 | 99·51 | 33·44 | 0·2638 | 99·92 |
| 4 | 0·2689 | 0·0916 | 0·0804 | 0·2677 | —1·2 | 99·56 | 34·09 | 0·2689 | 100·0 |
| 5 | 0·1345 | 0·1835 | 0·0393 | 0·1308 | —3·7 | 97·25 | 16·43 | 0·1296 | 96·58 |
| 6 | 0·1281 | 0·1745 | 0·0374 | 0·1245 | —3·6 | 97·19 | 15·82 | 0·1248 | 97·42 |
| 7 | 0·1333 | 0·1818 | 0·0388 | 0·1292 | —4·3 | 96·78 | 16·34 | 0·1289 | 95·55 |
| 8 | 0·1337 | 0·1826 | 0·0389 | 0·1295 | —4·2 | 96·86 | 16·38 | 0·1291 | 96·56 |
| 9 | 0·0683 | 0·3721 | 0·0178 | 0·0093 | —9·0 | 86·82 | | | |
| 10 | 0·0670 | 0·3657 | 0·0174 | 0·0579 | —9·1 | 86·42 | | | |
| 11 | 0·0676 | 0·3685 | 0·0177 | 0·0589 | —8·7 | 87·21 | | | |
| 12 | 0·0671 | 0·3657 | 0·0173 | 0·0576 | —9·5 | 85·84 | | | |

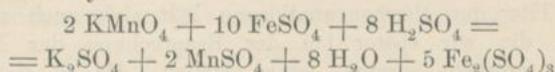
Wie die Versuche 5—12 zeigen, fallen die Resultate viel zu niedrig aus. Ferner möchte ich bemerken, daß das bei der Reduktion von Zirkoneisenoxydgemischen erhaltene Eisen außerordentlich pyrophorisch ist, worauf schon Daniel aufmerksam machte. Diese Eigenschaft äußert sich nur, wenn ein von Wasserstoff durchdrungenes Gemisch von Eisen und Zirkonoxyd an die Luft gebracht wird. Verdrängt man aber den Wasserstoff, wie oben erwähnt, durch Kohlendioxyd, so kann das Gemisch tagelang im Exsikkator bleiben, ohne Gewichtsänderung zu erleiden

³⁾ Anm. Chim. Phys. 3. Serie, 18 (1846), S. 244.

weil wir uns dieser Methode oft bedienen, um das auf gravimetrischem Wege gefundene Eisenoxyd auf Reinheit zu prüfen.

Prinzip der Methode:

Ferrosalze werden in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ferrisalzen oxydiert:

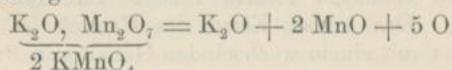


Läßt man zu einer sauren Ferrosalzlösung eine Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke fließen, so wird sie so lange entfärbt, als noch Ferrosalz vorhanden ist. Sobald alles Ferrosalz oxydiert ist, erteilt der nächste Tropfen des Permanganats der Lösung eine bleibende Rötung, wodurch der Endpunkt der Reaktion erkannt wird.

Herstellung und Titerstellung der Permanganatlösung.

In den meisten Fällen bedient man sich einer $\frac{1}{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung, d. h. einer solchen, welche im Liter diejenige Menge verfügbaren Sauerstoffs enthält, die einem $\frac{1}{10}$ Grammatom Wasserstoff ($H = 1.008$) äquivalent ist.

Da nun zwei Molekel Kaliumpermanganat in saurer Lösung nach der Gleichung:



5 Atome Sauerstoff (= 10 Atome Wasserstoff) abgeben, so würden $\frac{2 \cdot \text{KMnO}_4}{10} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.606 \text{ g} = \frac{1}{2}$ Grammatom Sauerstoff (= 1 Grammatom Wasserstoff) enthalten.

Wir müssen daher $\frac{1}{50}$ Grammolekel Kaliumpermanganat (3.1606 g) zu einem Liter lösen, um eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung zu erhalten.

Ogleich nun das Kaliumpermanganat in einem hohen Grad von Reinheit im Handel zu bekommen ist, geben wir uns nicht die Mühe, genau die richtige Menge des Salzes zum Liter zu lösen; denn wenn die Lösung auch wirklich anfänglich den richtigen Titer besäße, so würde dieser am folgenden Tag schon merklich abnehmen, weil das destillierte Wasser, worin wir das Permanganat lösen, Spuren von organischer Substanz, Ammoniak etc. enthält, Stoffe, die sämtlich von dem Permanganat oxydiert werden. Wir wägen daher auf einer Hornwage ungefähr die erforderliche Menge (3.2—3.3 g) Kaliumpermanganat ab, lösen diese zu einem Liter auf und lassen die Lösung 8—14 Tage lang stehen. Nach dieser Zeit werden alle im Wasser enthaltenen, oxydierbaren Stoffe verbrannt sein und die

Lösung hält sich von nun an fast unbegrenzt lange, vorausgesetzt daß die Flasche wohl verschlossen aufbewahrt wird. Nun erst schreiten wir zur

Titerstellung der Permanganatlösung.

Der Titer der Permanganatlösung läßt sich nach sehr vielen Methoden, die wir später bei der Besprechung der Maßanalyse ausführlich erörtern werden, genau stellen. Da es sich hier um die Bestimmung des Eisens handelt, wollen wir den Titer unserer Lösung mittels chemisch reinen Eisens einstellen. Zu diesem Zweck lösen wir eine genau abgewogene Probe des chemisch reinen Eisens bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure und lassen von der in einer Bürette mit eingeschliffenem Glashahn befindlichen Permanganatlösung zufließen, bis die Rötung $\frac{1}{2}$ Minute bestehen bleibt.

Angenommen, wir hätten zur Oxydation von a g Eisen t ccm der Permanganatlösung verwendet, so zeigt

$$1 \text{ ccm} = \frac{a}{t} \text{ g Eisen an.}$$

Den Wert $\frac{a}{t}$ bezeichnen wir als den Titer der Lösung.

Die Hauptschwierigkeit bei dieser Bestimmung besteht in der Beschaffung von chemisch reinem Eisen. Im Handel ist solches nicht erhältlich. Das reinste Eisen des Handels ist der sogenannte Blumendraht mit einem wechselnden Gehalt von 99.6 bis 99.9% Eisen. Bisher begnügte man sich mit diesem Produkt und legte den mittleren Gehalt von 99.7% Eisen den Bestimmungen zu Grunde. Wenn auch zufällig der Blumendraht wirklich 99.7% Eisen enthielte, so dürfen wir dennoch diese Zahl unseren Berechnungen bei feinen Bestimmungen nicht zu Grunde legen; wir würden stets einen zu niedrigen Titer für die Permanganatlösung finden! Die an 100 fehlenden 0.3% bestehen aus Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Phosphor und geringen Spuren von Mangan etc. Die erstgenannten Elemente befinden sich im Blumendraht als Karbid, Sulfid, Silizid und Phosphid, Körper, welche beim Lösen in Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe (zum Teil flüssige), Schwefel-, Silizium- und Phosphorwasserstoff entwickeln, also Stoffe, die durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden und die nach dem Lösen des Blumendrahtes zum Teil in der Lösung noch vorhanden sind.

Es wird also bei der Titerstellung mehr Permanganatlösung verbraucht werden, als dem wirklichen Eisengehalte entspricht, woraus sich das Zerkleinwerden des Titers erklärt.

Dieser Fehler kann unter Umständen 0.5—1% betragen. (Vgl. S. 501.) Um ihn zu vermeiden, werden wir nach dem Vorschlag A. Classens¹⁾ den Titer unserer Permanganatlösung mit chemisch reinem, elektrolytischem Eisen stellen.

Herstellung des elektrolytischen Eisens.

Man geht aus von dem Eisenchlorid des Handels. In die mit Salzsäure versetzte Lösung dieses Salzes in Wasser leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert von ausgeschiedenem Schwefel und etwa vorhandenen Metallsulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe ab und befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff. Hierauf oxydiert man mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neutralisiert nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors durch Kochen mit Natriumkarbonat und füllt das Eisen nach der Baryumkarbonatmethode (vgl. S. 125). Der gut gewaschene Niederschlag wird nun in Salzsäure gelöst und durch doppelte Fällung mit Ammoniak vom Baryum getrennt. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird hierauf getrocknet, gegläht und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und dieses, nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom, in der berechneten Menge reiner, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß [also in einem Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd²⁾] gelöst und mit Wasser so verdünnt, daß 20 ccm der Lösung ca. 0.35 g Eisen enthalten. Außer dieser Lösung bedarf man noch einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Ammonoxalatlösung.

Zur Ausführung der Elektrolyse stellt man sich zwei Platinelektroden³⁾ K her, indem man ein Stück Platinblech von ca. 25 qcm Oberfläche an einem nicht zu dünnen Platindraht anschweißt, wie

¹⁾ Mohr-Classen, Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

²⁾ Zur Entwicklung von Kohlendioxyd benützt man einen ähnlichen Apparat wie den in Fig. 30 dargestellten, nur beschickt man die Waschflasche A mit Wasser, B mit Kaliumpermanganatlösung und den Turm C mit Kupfervitriolbimsstein und schließt den Turm oben durch Watte ab.

Die Permanganatlösung dient dazu, den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher häufig aus dem Marmor entwickelt wird. An dem Marmor, den uns der Bildhauer liefert, sind oft defekte Stellen mit Gips ausgebessert, und der Gips ist meist calciumsulfidhaltig (durch das Brennen des Gipses werden stets geringe Mengen davon durch Kohle und Kohlenoxyd zu Calciumsulfid reduziert). Der Kupfervitriolbimsstein hält die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zurück.

³⁾ Classen führt die Elektrolyse in Platinschalen aus. Um eine Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Eisens beim späteren Lösen in Schwefelsäure sicher zu vermeiden, ziehe ich vor, die oben beschriebenen zylindrischen Elektroden zu verwenden.

in Fig. 27 angedeutet, biegt die Elektroden so, daß sie bequem durch den Hals eines 1 l fassenden Kolbens gehen, reinigt sie durch Auskochen in Salzsäure, Waschen mit Wasser und schließlich durch Ausglühen, indem man sie an einem dicken Platindraht aufhängt und mit der nichtleuchtenden Flamme eines großen Teclubrenners ausglüht (Fig. 28).¹⁾

Nach dem Ausglühen läßt man sie im Exsikkator erkalten und wägt sie aufs genaueste (nach der Schwingungsmethode. Vgl. S. 8). Jetzt bringt man in ein 400 ccm fassendes Becherglas 350 ccm der Ammonoxalatlösung und hierauf 20 ccm (= ca. 0.35 g Fe) der Ferrosulfatlösung, bedeckt mit einer dreimal durch-

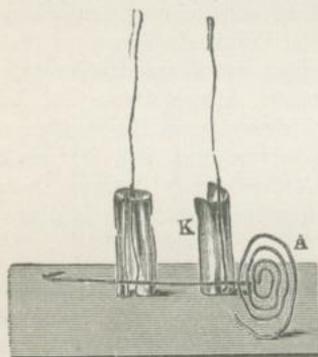


Fig. 27.

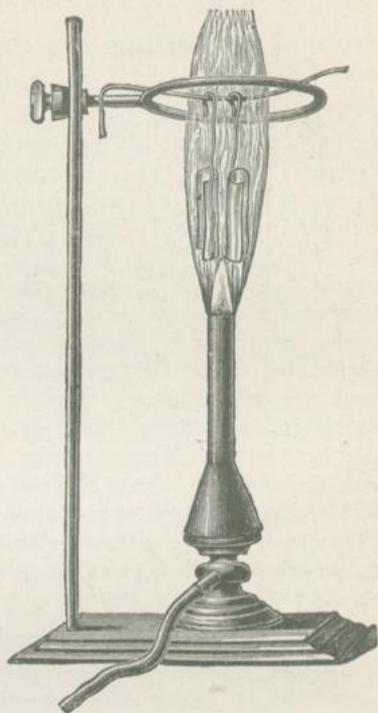


Fig. 28.

bohrten Glasplatte (Fig. 29), an deren Rändern zwei Korke k k befestigt sind und die zwei dicke Platindrähte a und b tragen. Durch die zwei seitlichen Löcher schiebt man von unten die umgebogenen Drähte der Kathoden K und hängt sie an a; durch das mittlere Loch geht das Ende der spiralförmigen Anode A und hängt an dem Querdraht b. Nun verbindet man a mit dem negativen und b mit dem positiven Pol einer Batterie und elektrolysiert bei ca. 60° mit einer Stromstärke von 0.5 bis 0.7 Ampères 1½–2 Stunden lang. Es wird sich nach dieser Zeit an jeder der Kathoden ca. 0.15–0.17 g Eisen als fest-anhaftende, völlig blanke, stahlgraue Schicht niedergeschlagen haben.

¹⁾ Die Platinelektroden müssen oberhalb des inneren Flammenkegels in der Flamme hängen.

Nach Verlauf dieser Zeit unterbricht man den Strom, nimmt die eine Kathode heraus und schließt den Strom wieder. Die herausgenommene Kathode taucht man sofort in bereitstehendes destilliertes Wasser, betupft die untere Kante des Bleches mit Fließpapier und spült sofort mit absolutem, über Kalk destilliertem Alkohol reichlich ab, stellt wieder einen Moment auf Fließpapier und spült gleich darauf reichlich mit über Pottasche destilliertem Äther ab, hält einen Moment in einen Dampftrockenschrank, bis der Äther verdampft ist ($\frac{1}{2}$ Minute) und stellt dann in einen Exsikkator. Nun erst nimmt man die zweite Kathode heraus und behandelt sie ebenso. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen der Kathoden im Exsikkator wägt man.

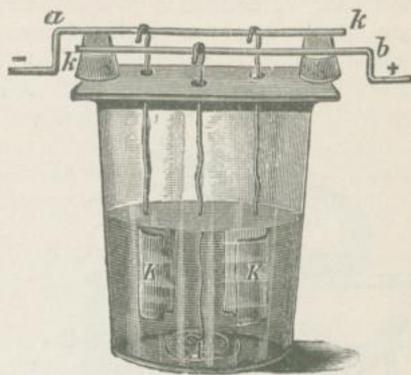


Fig. 29.

Während die Elektrolyse im Gang ist, bereitet man das Lösungsmittel für das Eisen. In einen Kolben K (Fig. 30) von 1 l Inhalt bringt man 500 ccm destilliertes Wasser und 50 ccm reinste konzentrierte Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und leitet gleichzeitig einen mäßigen Strom von Kohlendioxyd hindurch. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten lebhaft gekocht hat, verschließt man bei b, entfernt die Flamme, stellt den Kolben in kaltes Wasser und läßt CO_2 beim Erkalten nachströmen.

Auf diese Weise erhält man eine völlig luftfreie Schwefelsäure und ist gegen jede Oxydation des Ferrosalzes gesichert.

Nun wird eine der gewogenen Elektroden samt dem Eisen in den mit der Schwefelsäure gefüllten Kolben geworfen, der mit Einleitungsrohr versehene Kork sofort aufgesetzt (Fig. 30) und langsam, während man gleichzeitig im Wasserbad gelinde erwärmt, oder noch besser zum Sieden erhitzt, Kohlendioxyd durchgeleitet. Das Eisen löst sich nach wenigen Minuten, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen.¹⁾ Man verschließt nun bei b, stellt den Kolben in kaltes Wasser, läßt aus einer Glashahnbürette die auf Null eingestellte Permanganatlösung unter beständigem Schwenken des Kolbens tropfenweise zur Ferrosulfatlösung fließen, bis eine $\frac{1}{2}$ Minute lang andauernde schwache Rosafärbung entsteht, und notiert sich

¹⁾ Manchmal bleiben einige minimale Flocken von Kohle ungelöst. Die Menge ist aber so gering, daß sie getrost vernachlässigt werden kann.

den Stand des Permanganats in der Bürette. Zur Hervorrufung der Rotfärbung wird ein kleiner Überschuß an Permanganat verwendet, der durch einen blinden Versuch ermittelt wird, d. h. man läßt zu 500 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure, nach dem Auskochen im Kohlendioxydstrom und Erkalten, Perman-

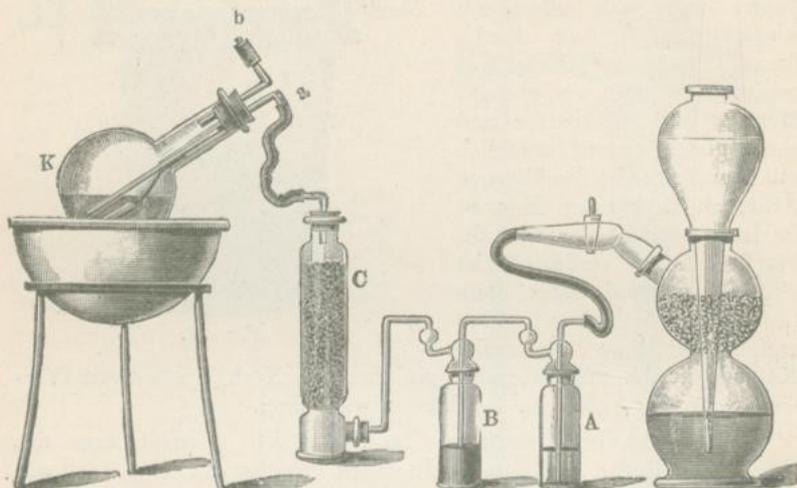


Fig. 30.

ganatlösung bis zur $\frac{1}{2}$ Minute lang andauernden Rotfärbung zu fließen und zieht diesen Betrag von den bei der Titrierung des Eisens verbrauchten Kubikzentimetern Permanganatlösung ab.

Die so erhaltenen Resultate sind tadellos.¹⁾

Ist einmal der genaue Titer der Permanganatlösung ermittelt, so bestimmt man den scheinbaren Eisengehalt von Blumen- draht, wovon man sich einen Vorrat verschafft, und kann in Zu- kunft den Titer der Permanganatlösung mit diesem Material zu jeder Zeit kontrollieren.

¹⁾ So fand Dr. Schudl in diesem Laboratorium den Titer einer Perman- ganatlösung, die er nach drei verschiedenen Methoden stellte zu:

| | | | | |
|--------------|-------------------|---|------------|-----------------------|
| 1 <i>ccm</i> | KMnO ₄ | = | 0·005485 g | Fe mit elektrolyt. Fe |
| 1 <i>ccm</i> | " | = | 0·005470 g | " " Jod |
| 1 <i>ccm</i> | " | = | 0·005463 g | " " Oxalsäure. |

Eine solche Übereinstimmung der Resultate würde undenkbar sein, wenn das elektrolytische Eisen so unrein wäre, wie viele Autoren behaupten. Ich betone, daß das nach der oben geschilderten Methode gewonnene elektrolytische Eisen keine oder höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohlenstoff enthält. Vgl. auch H. Verwers u. F. Groll B. B. 32 (1899), S. 64; H. Verwers Ch. Ztg. 25 (1901), S. 792; ferner A. Classen, Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), S. 516.

Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes von Blumendraht.

Man reinigt den Draht, indem man ihn wiederholt durch ein zusammengefaltetes Stück Schmirgelpapier zieht, bis er völlig blank wird. Hierauf zieht man ihn so oft durch Fließpapier, bis er an letzterem keinen grauen Strich mehr hinterläßt. Nun wickelt man den Draht um einen trockenen Glasstab zu einer Spirale und wägt ca. 0.15—0.2 g ab, löst nach Seite 500 im Bunsenschen Ventilkolben in 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (50 ccm Wasser + 5 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure), kocht einige Minuten, nachdem das Eisen gelöst ist, läßt erkalten und titriert mit auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung und berechnet den scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes.

Als Beispiel führe ich die von W. A. K. Christie in diesem Laboratorium mit größter Sorgfalt ausgeführte Bestimmung an.

Die Titerstellung der Permanganatlösung mit elektrolytischem Eisen ergab:

$$1 \text{ ccm der Lösung} = 0.005600 \text{ g Eisen.}$$

Bestimmung des Eisengehaltes eines Blumendrahtes

- | | | | | | |
|----|----------|-------------|--------------|-----------|-------------------|
| 1. | 0.1486 g | Blumendraht | verbrauchten | 26.51 ccm | Permanganatlösung |
| 2. | 0.1576 g | " | " | 28.14 ccm | " |
| 3. | 0.1430 g | " | " | 25.51 ccm | " |

Da 1 ccm Permanganatlösung 0.005600 g reines Eisen anzeigt, so enthalten:

| | | | | |
|----|----------|--------------|---|----------------|
| 1. | 0.1486 g | Blumendraht: | $26.51 \cdot 0.0056 = 0.1485 \text{ g Eisen}$ | $= 99.93\%$ |
| 2. | 0.1576 g | " | $: 28.14 \cdot 0.0056 = 0.1576 \text{ g}$ | $" = 100.00\%$ |
| 3. | 0.1430 g | " | $: 25.51 \cdot 0.0056 = 0.1429 \text{ g}$ | $" = 99.92\%$ |
| | | | Mittel = | 99.94% |

Der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes ist daher 99.94%.

Würde man den wirklichen Gehalt von 99.7% unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir ganz falsche Resultate.

Ich empfehle daher stets, den Titer der lang gestandenen Permanganatlösung nach der etwas umständlichen Methode mittels elektrolytischen Eisens zu bestimmen und am gleichen Tag den scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes, um letzteren zu späteren Titerstellungen benützen zu können. Vor der Verwendung eines neuen Vorrats an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt wieder ermittelt werden.

Noch viel bequemer und ebenso genau kann man den Titer der Permanganatlösung nach Sørensen mittels Natriumoxalat stellen. Vgl. Kapitel Maßanalyse, S. 497.

Bestimmung von Ferriverbindungen nach der Methode von Margueritte.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß behufs Titration mit Permanganatlösung das Eisen in Form von Ferrosalz vorliegen muß. Wollen wir daher eine Ferriverbindung nach dieser Methode bestimmen, so müssen wir dieselbe zunächst zu Ferrosalz reduzieren und erst dann die Titrierung mit Permanganatlösung vornehmen.

Zur Ausführung der Reduktion verfährt man wie folgt: Es liege eine Lösung von Ferrisulfat vor, die auf 0.1 g Eisen ca. 200 *ccm* betragen soll.¹⁾ Man bringt sie in einen Kolben von passender Größe, säuert mit 5 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure an, verschließt den Kolben mit einem mit Gaseinleitungs- und -Austrittsrohr versehenen Pfropfen, erhitzt zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Nun setzt man das Sieden fort, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd²⁾, bis der Schwefelwasserstoff völlig verdrängt ist, läßt im Kohlendioxydstrom, genau wie oben bei der Titerstellung geschildert, erkalten und titriert.

Wenn die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Permanganat *t ccm* ist und 1 *ccm* der Permanganatlösung α g Eisen entspricht, so enthält die titrierte Lösung $\alpha \cdot t$ g Eisen.

Außer durch Schwefelwasserstoff kann man das Ferrisalz durch eine Menge anderer Substanzen reduzieren, so z. B. durch Zink, schweflige Säure, Zinnchlorür. Auf die Anwendung dieser Körper kommen wir bei der Besprechung der Maßanalyse zurück.

Bemerkung zu der maßanalytischen Bestimmung des Eisens nach Margueritte:

Die Titration geschieht am sichersten in schwefelsaurer Lösung; in salzsaurer Lösung wird stets zu viel Permanganat verbraucht, wodurch viel zu hohe Resultate erzielt werden. Enthält aber die salzsäure Lösung einen großen Überschuß von Manganosulfat, so erhält man richtige Zahlen. Vgl. Maßanalyse.

Titan = Ti; At.-Gew. = 48.1.

Das Titan wird, wenn in größerer Menge vorhanden, ausschließlich als Titandioxyd (TiO_2) bestimmt, in kleinen Mengen

¹⁾ Nur in verdünnter, nicht zu stark saurer Lösung verläuft die Reduktion quantitativ.

²⁾ Zum Einleiten von Kohlendioxyd verwendet man einen neuen Gummischlauch, denn Schläuche, durch welche Schwefelwasserstoff geleitet worden ist, halten den letzteren sehr hartnäckig zurück und geben ihn beim Durchleiten von Kohlendioxyd sehr langsam wieder ab.

dagegen, wie es in vielen Gesteinen und Eisenerzen vorkommt, auf kolorimetrischem Wege.

1. Bestimmung als Titandioxyd.

Man scheidet das Titan aus seinen Lösungen entweder durch Ammoniak oder durch Kochen der stark mit Essigsäure angesäuerten ammonacetathaltigen Lösung oder endlich durch Sieden der schwach-sauren Lösung des Sulfats als Titansäure ab und verwandelt es durch Glühen in TiO_2 .

Die zwei ersten Methoden sind die besten. Vgl. Trennung des Titans von Aluminium.

2. Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Weg nach A. Weller.¹⁾

(Verwendbar für geringe Mengen Titan.)

Diese Bestimmung gründet sich darauf, daß saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffperoxyd eine intensive gelbe Färbung geben, und zwar nimmt die Gelbfärbung mit der Menge der Titansäure zu und wird durch einen Überschuß von Wasserstoffperoxyd nicht verändert. Ungenaue Resultate dagegen erhält man bei Anwesenheit von Fluorwasserstoff [Hillebrand;²⁾] es darf daher Wasserstoffperoxyd, das aus Baryumperoxyd mittels Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt worden ist, hiezu nicht verwendet werden. Ferner dürfen weder Chromsäure noch Vanadin- oder Molybdänsäure zugegen sein, weil sie ebenfalls mit Wasserstoffperoxyd Färbungen geben. Die Anwesenheit geringer Eisenmengen beeinträchtigt die Reaktion nicht, größere Mengen machen die Reaktion unsicher wegen der gelben Färbung der Lösungen. Fügt man aber zu stark gelb gefärbten Ferrisalzlösungen Phosphorsäure, so werden sie entfärbt, und in dieser Lösung kann das Titan ungehindert nachgewiesen werden. Da aber Phosphorsäure die Reaktion beeinträchtigt, so versetzt man die normale Titanlösung mit derselben Menge Phosphorsäure. Die Lösung, welche kolorimetrisch untersucht werden soll, muß mindestens 5% Schwefelsäure enthalten;³⁾ ein Überschuß der Säure beeinträchtigt die Reaktion nicht. Was die Empfindlichkeit der Reaktion betrifft, so geben 0.00005 g TiO_2 , als Sulfat in 50 ccm gelöst, noch eine deutlich sichtbare Gelbfärbung.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer normalen Titansulfatlösung, die man sich am besten bereitet, indem man 0.6003 g mehrmals umkristallisiertes und schwach geglühtes

¹⁾ B. B. 15 (1882), S. 25, 92.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 17 (1895), S. 718.

³⁾ Cookes Select Methods, 3. Aufl. (1894), S. 121.

Titanfluorkalium, entsprechend 0·2 g TiO_2 , in einem Platintiegel wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von wenig Wasser, abraucht, den Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und mit 5%iger kalter Schwefelsäure auf 100 ccm verdünnt.

1 ccm dieser Lösung enthält 0·002 g TiO_2 .

Die eigentliche Bestimmung führt man genau so, wie die S. 52 geschilderte Ammoniakbestimmung, durch Neßlerisieren aus.

Man bringt 50 ccm der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, auf Titansäure zu prüfenden Flüssigkeit in einen Neßlerzylinder und daneben eine Reihe anderer Neßlerzylinder mit bekannten Mengen der Normallösung, die man mit Wasser bis zur Marke füllt, versetzt je mit 2 ccm einer 3%igen fluorwasserstofffreien Wasserstoffperoxydlösung¹⁾ und vergleicht die Farbe der untersuchten Lösung mit der der Normallösungen. Diese Methode kann nur benützt werden, um kleine Mengen Titansäure, wie sie in Gesteinen, Tonen etc. vorkommt, zu bestimmen. Eine Vergleichung der Nuance von intensiv gefärbten Lösungen ist unsicher.

Nach J. H. Walton jr.²⁾ bestimmt man Titan neben Eisen durch Schmelzen der feingepulverten Substanz mit der 2—3fachen Menge Na_2O_2 , Extrahieren der Schmelze mit Wasser, wobei Natriumpertitanat in Lösung geht, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, fügt noch so viel von dieser Säure hinzu, daß die Lösung 5% derselben enthält, und vergleicht die Farbe mit der, die man erhält durch Schmelzen von gewogenen Mengen reinen Titandioxyds mit Na_2O_2 etc.

Chrom = Cr; At.-Gew. = 52·0.

Bestimmungsformen: Chromoxyd (Cr_2O_3), Baryumchromat BaCrO_4 .

a) Chromverbindungen.

Bestimmung als Chromoxyd.

1. Durch Fällung mit Ammoniak oder Ammonsulfid.

Ist das Chrom als Chromverbindung in Lösung, so wird es genau so wie das Aluminium bei Gegenwart von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak³⁾ oder besser

¹⁾ Die Wasserstoffperoxydlösung bereitet man kurz vor dem Gebrauche durch Auflösen von käuflichem Kaliumperkarbonat oder Natriumperoxyd in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Verdünnen von 30%igem Perhydrol auf das zehnfache mit 5%iger Schwefelsäure.

²⁾ Ch. Ztg. Rep. 1907, S. 329.

³⁾ Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniak ist die Fällung des Chromhydroxyds nicht vollständig; das Filtrat ist dann rosa gefärbt. Man muß in diesem Fall das Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kochen, wobei das gelöste Chromhydroxyd sich abscheidet, das nun abfiltriert wird.

mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozent zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromats entstehen, auch wenn die ganze Operation in Platinfäßen vorgenommen wird. Das Alkali entstammt den Reagenzien. Daß das geglühte Chromoxyd stets chromathaltig ist, kann man daran erkennen, daß der wässerige Auszug desselben eine gelbe Farbe besitzt und mit Silbernitrat eine rote Fällung von Silberchromat gibt.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäuren befinden sich diese im Niederschlag. In diesem Fall schmilzt man den getrockneten Niederschlag mit Soda und Salpeter im Platintiegel, wobei man Natriumchromat und Natriumphosphat erhält. Zur Trennung derselben löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, macht ammoniakalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, wie unter „Phosphorsäure“ angegeben. Aus dem Filtrat des Magnesiumammoniumphosphats fällt man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Chrom, nach S. 91, als Baryumchromat.

2. Durch Fällung mit Kalium-Jodid-Jodatlösung nach A. Stock und C. Massaciu. ¹⁾

Die Bestimmung ist ganz ähnlich der des Aluminiums (vgl. S. 73). Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche schwach saure ²⁾ Chromisalzlösung mit einem Überschuß des Kalium-Jodid-Jodatgemisches, entfärbt nach einigen Minuten mittels Natriumthiosulfatlösung und erhitzt, nach Zusatz noch einiger Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, eine halbe Stunde im Wasserbad. Der flockige Niederschlag von Chromhydroxyd setzt sich rasch ab und wird am besten durch einen Heißwassertrichter unter mäßigem Drucke filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, dann im Platintiegel naß verbrannt und gewogen.

3. Durch Fällung mit Ammoniumnitrit nach E. Schirm. ³⁾

Man versetzt die Lösung des Chromisalzes, falls sie sauer reagiert, mit Ammoniak, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, löst dann den Niederschlag durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, fügt hierauf einen Überschuß einer 6⁰/₀igen Ammoniumnitritlösung hinzu

¹⁾ B. B. 1901, S. 467.

²⁾ Ist die Lösung stark sauer, so neutralisiert man sie mittels reiner Kaliumhydroxydlösung, indem man diese der sauren Chromlösung bis zur kleinen bleibenden Fällung zutröpfelt.

³⁾ Vgl. S. 74.

und kocht bis zum völligen Verschwinden der Stickoxyde. Alles Chrom ist bis auf ganz geringe Spuren gefällt; um aber die letzten Spuren zur Abscheidung zu bringen, fügt man nach dem Vertreiben der Stickoxyde tropfenweise Ammoniak hinzu, bis der Geruch eben bleibend auftritt, läßt im Wasserbad absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt naß im Platintiegel und wägt das Cr_2O_3 . Auch mittels Anilin lassen sich nach Schöller und Schrauth¹⁾ Chrom, Aluminium, Eisen und Zink quantitativ fällen.

b) Chromate.

Ist das Chrom in Form von Alkalichromat in Lösung, frei von Chlor und größeren Mengen Schwefelsäure, so läßt es sich sehr genau bestimmen, indem man es mit Merkuronitratlösung als Merkurchromat fällt, dieses durch Glühen in Cr_2O_3 überführt und letzteres wägt.

Ausführung: Man versetzt die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung mit einer reinen Merkuronitratlösung, wobei braunes basisches Merkurchromat ($4 \text{ Hg}_2\text{O}, 3 \text{ CrO}_3$) entsteht. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so wird der Niederschlag prächtig feuerrot, indem das basische in das neutrale Salz ($\text{Hg}_2 \text{CrO}_4$) übergeht. Das rote Salz setzt sich sehr rasch ab und man erkennt an der Farblosigkeit der überstehenden Lösung die beendete Fällung. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag filtriert und mit merkuronitrat-haltigem Wasser vollständig gewaschen, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Platintiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingeseichert, die Asche zur Hauptmasse im Tiegel gefügt, unter gut ziehender Kapelle allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und das Cr_2O_3 gewogen.

Vor dem Benützen des Merkuronitrats überzeuge man sich von der Reinheit desselben durch Glühen von ca. 5 g des Salzes, wobei kein wägbarer Rückstand zurückbleiben soll.

Diese vorzügliche Methode zur Bestimmung des Chroms hat jedoch nur eine beschränkte Anwendung. Enthält nämlich die Chromatlösung bedeutende Mengen Chloride, so fallen mit dem Merkurchromat große Mengen Merkurchlorid, wodurch der Niederschlag sehr unhandlich und die Methode ungenau wird.

Handelt es sich also um die Bestimmung des Chroms in chloridhaltiger Lösung, so stehen uns zwei Wege zur Verfügung. Entweder reduziert man das Chromat durch Kochen mit schwefliger Säure oder Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol, und verfährt wie sub a, oder ebenso genau und weit bequemer scheidet man das Chromat als

¹⁾ Ch. Ztg. 1909, S. 1287.

Baryumchromat

ab und wägt dieses nach schwachem Glühen.

Ausführung: Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung wird bei Siedehitze tropfenweise ¹⁾ mit einer Lösung von Baryumazetat gefällt und nach einigem Stehen durch einen Goochtiigel filtriert (ohne starken Druck, weil sich sonst das Asbestfilter zu sehr verstopft und die Filtration außerordentlich langsam vor sich geht). Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol, trocknet im Dampftrockenschrank, befestigt den Tiegel mittels eines Asbestringes in einem großen Porzellantiegel (vgl. S. 24) und erhitzt den anfangs bedeckten Tiegel langsam über freier Flamme, später mit der vollen Flamme eines guten Bunsenbrenners. Nach ca. fünf Minuten entfernt man den Deckel und setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag gleichmäßig gelb erscheint, läßt erkalten und wägt.

Manchmal erscheint der Niederschlag an der Wandung des Tiegels grün, infolge geringer Reduktion (Staub, Spuren von zurückgebliebenem Alkohol) der Chromsäure zu Chromoxyd. Letzteres nimmt aber bei fortgesetztem Erhitzen im offenen Tiegel den Sauerstoff wieder auf, was man an dem Verschwinden der grünen Farbe sieht.

Betrag die Menge des analysierten Chromats a g und die Menge des gewogenen Baryumchromats p g , so berechnet sich der Chromgehalt wie folgt:

$$\text{BaCrO}_4 : \text{Cr} = p : s$$

$$s = \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p$$

$$\text{und } a : \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Cr.}$$

Übungsbeispiel: Kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nach S. 30 und 28 gereinigt und getrocknet.

Sehr genau läßt sich das Chromatchrom maßanalytisch bestimmen (siehe Maßanalyse).

Uran = U; At.-Gew. = 238.5.

Bestimmungsformen: U_3O_8 und UO_2 .

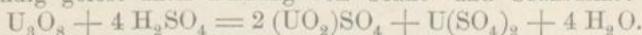
1. Bestimmung als U_3O_8 .

Das Uran wird fast immer mittels Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und letzteres durch starkes Glühen an der Luft

¹⁾ Setzt man das Baryumacetat zu rasch zu, so wird leicht Baryumacetat von dem Baryumchromat mitgerissen und die Resultate fallen zu hoch aus.

im Platintiegel in U_3O_8 übergeführt und gewogen. Nach Zimmermann¹⁾ ist diese Überführung nur dann vollständig, wenn man im Sauerstoffstrom glüht; der Fehler ist aber so klein, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann.

Das U_3O_8 sieht je nach dem Erhitzen schmutziggrün bis schwarz aus und ist schwer löslich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; in Salpetersäure geht es allmählich in Lösung. Durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 6 Vol. H_2O) im Rohr auf 150–175° C (W. Hillebrand) wird das U_3O_8 vollständig gelöst unter Bildung von Urano- und Uransulfat:



Sehr leicht löst sich das U_3O_8 in verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumbichromat. Von diesen beiden Tatsachen machen wir Gebrauch bei der volumetrischen Bestimmung des Urans (siehe maßanalytische Bestimmung des Urans).

2. Bestimmung als UO_2 .

Man verfährt zunächst, wie sub 1 angegeben. Das erhaltene U_3O_8 wird dann über gutem Teclubrenner oder vor dem Gebläse im Wasserstoffstrom bis zu konstantem Gewicht geglüht, wobei es quantitativ in UO_2 übergeht. Dies ist die genaueste Bestimmung des Urans.

Das so erhaltene UO_2 stellt ein braunes Pulver dar, das in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen löslich in konzentrierter Schwefelsäure nach langem Erhitzen, besser durch Erhitzen im Rohr. Auch in Salpetersäure ist das UO_2 löslich.

Trennung des Eisens, Aluminiums, Chroms, Titans und Urans von Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium.

Man versetzt die salmiakhaltige Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit von Ammonkarbonat freiem, frisch bereitetem Schwefelammonium, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser. Der Niederschlag enthält das Eisen und Uran als Sulfide, das Aluminium, Chrom und Titan als Hydroxyde. Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium finden sich im Filtrat. Bei größeren Mengen Magnesium befindet sich fast immer etwas davon im Niederschlag, so daß es dann nötig ist, den Niederschlag nach dem Filtrieren in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Schwefelammonium zu wiederholen.

Statt mittels Schwefelammonium, läßt sich die Trennung mit Ammoniak recht gut durchführen.

Trennung des Eisens von Aluminium.

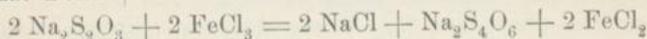
1. Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche Lösung mit reiner Kaliumhydroxydlösung bis zur stark alkalischen Reaktion,

¹⁾ Ann. d. Ch. und Ph. 232 (1886), S. 287.

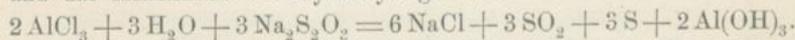
kocht, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert. Der Niederschlag enthält das Eisen als Hydroxyd, während das Filtrat das Aluminium als Aluminat enthält.¹⁾ Zur Bestimmung des Eisens löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt dasselbe mittels Ammoniak,²⁾ trocknet, glüht, nach S. 76, und wägt als Fe_2O_3 . Das Aluminium scheidet man aus dem Filtrat aus, indem man letzteres mit Salpetersäure ansäuert und mit Ammoniak fällt.

2. Man versetzt die saure Lösung mit Weinsäure (auf einen Teil der Oxyde $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3]$ drei Teile Weinsäure), leitet Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, versetzt mit Ammoniak in möglichst geringem Überschuß und läßt das Schwefeleisen im geschlossenen Erlenneyer sich absetzen, filtriert, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, löst in Salzsäure, oxydiert mit etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure und fällt das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd etc. Um aus dem Filtrat das Aluminium abzuscheiden, verdampft man es unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockene, glüht schwach, um die Weinsäure zu zerstören, löst in Salpetersäure, filtriert von der Kohle ab und fällt mit Ammoniak etc.

3. Man versetzt die verdünnte Lösung der beiden Metalle (Chloride oder Sulfate, nicht Nitrate) mit Natriumkarbonat bis eine kleine bleibende Fällung entsteht, löst diese in wenigen Tropfen Salzsäure, verdünnt auf ca. 250—300 ccm für 0.1 = 0.2 g der Metalle, fügt eine Lösung von Natriumthiosulfat im Überschuß hinzu und kocht, bis jede Spur von SO_2 verschwunden ist. Durch diese Operation wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert:



und das Aluminium als Hydroxyd gefällt:



Man filtriert den aus Aluminiumhydroxyd und Schwefel bestehenden Niederschlag, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, bringt so viel als möglich von dem Niederschlag in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, glüht schwach, bis der Schwefel vertrieben ist, dann sehr stark und andauernd vor dem Gebläse oder über einem Teclubrenner bis zum konstanten Gewicht.

Um das Eisen zu bestimmen, säuert man das Filtrat mit Salzsäure an, kocht, bis das SO_2 völlig vertrieben ist, filtriert den aus-

¹⁾ Bei großen Mengen von Niederschlag ist die Trennung bei einmaliger Fällung unvollständig. Man löst daher den Niederschlag nach dem Filtrieren und Waschen in Salzsäure auf und wiederholt die Behandlung mit Kaliumhydroxyd.

²⁾ Das durch Kaliumhydroxyd gefällte Ferrihydroxyd hält hartnäckig Kali zurück und eignet sich daher nicht zur Wägung.

geschiedenen Schwefel ab, oxydiert mit Salpetersäure und fällt das Eisen mit NH_3 und verfährt weiter nach Seite 76. Noch besser ist es das Eisen mittels Schwefelammonium zu fällen, filtrieren, lösen in Salzsäure und nach der Oxydation mit Salpetersäure mit Ammoniak zu fällen.

4. Man fällt beide Metalle mit Ammoniak, filtriert, wäscht, trocknet, glüht im Platintiegel und bestimmt das Gewicht der Summe beider Oxyde. Hierauf digeriert man das Gemisch mit konzentrierter Salzsäure, der man ein wenig Wasser zugesetzt hat ($10 \text{ HCl} : 1 \text{ H}_2\text{O}$) im bedeckten Tiegel, bis alles Eisen gelöst ist. Ist im Oxydgemisch das Eisenoxyd stark vorwiegend, wie dies bei Mineralwässern stets der Fall ist, so geht dasselbe nach 1—2 Stunden in Lösung, dagegen sehr langsam, oft ganz unvollständig, wenn Aluminiumoxyd in einigermaßen größerer Menge vorhanden ist, was bei den meisten Silikaten der Fall zu sein pflegt und übrigens leicht aus der Farbe des durch Ammoniak erzeugten Niederschlages zu erkennen ist.

Liegt letzterer Fall vor, so bringt man die geglühten Oxyde in Lösung durch Schmelzen mit der 12—15fachen Menge Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Vgl. Bd. I, S. 85, 6. Aufl. In ca. 2—4 Stunden ist meistens Aufschließung erfolgt.¹⁾ Man bringt den Tiegel samt Deckel in ein Becherglas, fügt Wasser, das man mit etwas Schwefelsäure versetzt hat, hinzu, leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um diese fortwährend in Bewegung zu halten, und erwärmt gelinde. Die Lösung, welche immer geringe Mengen Platin gelöst enthält (vom Tiegel stammend), erhitzt man zum Sieden (nach Entfernung des Tiegels und Deckels) und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert in einen Kolben, durch welchen Kohlensäure streicht, kocht im CO_2 -Strome bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser im Kohlensäurestrom ab und titriert mit Permanganatlösung, nach S. 86. Das Aluminium bestimmt man aus der Differenz. Für die Bestimmung des Eisens in Silikaten ist die soeben geschilderte Methode die beste (Hillebrand). Die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff hat gegenüber der Reduktion mit Zink den enormen Vorteil, daß kein fremdes Metall in die Lösung gebracht wird und daß die in Silikatgesteinen fast nie fehlende Titansäure nicht reduziert wird, was durch Zink geschieht und wodurch man einen zu hohen Eisengehalt erhält.

Ging bei der oben geschilderten Digestion des Oxydgemisches mit Salzsäure alles Eisen in Lösung, so verdampft man zur Trockene, übergießt den Trockenrückstand mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbad so weit als

¹⁾ Besser soll sich die Aufschließung des Oxydgemisches durch Schmelzen mit KF , HF vornehmen lassen. Das Platin wird dabei nicht angegriffen und der Aufschluß erfolgt rascher. Vgl. E. Deussen, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 815.

möglich, erhitzt über freier Flamme, bis starke Schwefelsäuredämpfe entweichen, löst nach dem Erkalten in Wasser und reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat, indem man ein Stück eisenfreies Zink in den Tiegel wirft und letzteren mit einem Uhrglas bedeckt.¹⁾ Nach 20—30 Minuten ist die Reduktion vollendet; man filtriert von schwarzem Platin²⁾ und überschüssigem Zink in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben ab, wäscht das Filter mit ausgekochtem kalten Wasser und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat.

Letztere Methode ist speziell dann zu empfehlen, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Eisen handelt, wie sie in Mineralwässern vorkommen.

Etwas rascher, wenn auch nicht ganz so genau, wie eben geschildert, kommt man wie folgt zum Ziel:

Die Lösung, in welcher Eisen und Aluminium bestimmt werden sollen, bringt man auf ein bekanntes Volumen (z. B. 250 *ccm*) und entnimmt derselben zwei Proben à 100 *ccm* mittels einer Pipette.

In der einen Probe bestimmt man die Summe beider Oxyde durch Fällen mit Ammoniak, während die andere zur Bestimmung des Eisens durch Titration dient. Ist die Lösung salzsäurehaltig, was meistens der Fall ist, so fällt man zunächst mit Ammoniak, filtriert, wäscht, löst in verdünnter Schwefelsäure, reduziert etc. und titriert, wie oben angegeben.³⁾

Trennung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure.

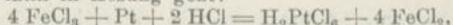
Ogleich wir die Bestimmung der Phosphorsäure noch nicht besprochen haben, so wollen wir deren Bestimmung bei Gegenwart von Eisen und Aluminium doch an dieser Stelle schildern, weil diese höchst wichtige Trennung bei fast allen eisen- und aluminiumhaltigen Mineralien sowie bei vielen Mineralwasseranalysen vorgenommen werden muß. Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die vorliegende Lösung enthält nur wenig (einige Zentigramme oder noch weniger) Eisen, Aluminium und Phosphorsäure.

2. Die Lösung enthält größere Mengen dieser Körper.

¹⁾ Bei Anwesenheit von Titan reduziert man das Ferrisalz zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff, wie S. 94 geschildert.

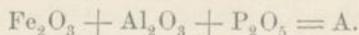
²⁾ Durch lange Digestion von Ferrichlorid im Platintiegel wird letzterer merklich angegriffen, indem das Platin das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, wodurch Platin in Lösung geht:



welches aber durch das Zink wieder gefällt wird.

³⁾ Es ist nötig, die Salzsäure völlig zu vertreiben, weil die Titration mittels Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung unrichtige Resultate liefert. Vgl. Maßanalyse sub Eisen.

1. Im ersten Fall muß die Bestimmung aller drei Bestandteile mit einer Probe ausgeführt werden, weil sonst die zu bestimmenden Mengen zu klein wären und daher fehlerhafte Resultate ergeben würden. Man fällt die Lösung zunächst mit Ammoniak, wodurch alles Eisen, Aluminium und die Phosphorsäure¹⁾ gefällt werden. Der Niederschlag wird im Platintiegel gegläht und gewogen:



Nun versetzt man ihn mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus vier Teilen wasserfreien Natriumkarbonats und einem Teil reiner Kieselsäure, schmilzt vor dem Gebläse, laugt die Schmelze mit Wasser, dem man etwas Ammonkarbonat hinzugefügt hat, aus und filtriert. Das Filtrat enthält nun alle Phosphorsäure und sehr wenig Kieselsäure, während der Rückstand alles Eisen- und Aluminiumoxyd sowie viel Kieselsäure enthält.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man das Filtrat mit Salzsäure im Wasserbad zur Trockene, um die noch vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet mit einigen Tropfen Salzsäure, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiummischung als Magnesiumammoniumphosphat, führt dieses durch Glühen in Pyrophosphat über, wägt und berechnet aus dessen Gewicht p die Menge P_2O_5 (= B):

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{P}_2\text{O}_5 = p : B$$

$$B = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p.$$

Zieht man B von A ab, so erhält man die Summe des Eisen- und Aluminiumoxyds, in welcher nun das Eisen volumetrisch und die Tonerde aus der Differenz bestimmt wird. Zur Bestimmung des Eisens wird der in Wasser unlösliche Rückstand mit Salzsäure in einem kleinen Porzellantiegel bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds digeriert, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so weit wie möglich im Wasserbad verdampft und dann über freier Flamme bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, digeriert längere Zeit im bedeckten Tiegel im Wasserbad, filtriert von der Kieselsäure ab, reduziert mit Schwefelwasserstoff, wie sub 4 S. 94 angegeben, und titriert das Eisen nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Permanganatlösung.²⁾ Bezeichnet man die

¹⁾ Die Phosphorsäure ist fast immer in so geringer Menge vorhanden, daß das vorhandene Aluminium und Eisen mehr als ausreichend ist, um dieselbe in Phosphat zu verwandeln.

²⁾ Anstatt das Eisen zu reduzieren, kann man das Ferrisalz direkt mit Titanchlorür titrieren (vgl. S. 573) oder jodometrisch bestimmen (vgl. S. 559).

so gefundene Menge Eisenoxyd mit C, so ist die Menge des Aluminiumoxyds gleich:

$$A - (B + C) = Al_2O_3.$$

2. Im Fall die Lösung größere Mengen Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthält, teilt man sie in drei Portionen und bestimmt in der ersten durch Fällung mit Ammoniak die Summe A; in der zweiten Portion bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdätmethode (siehe Phosphorsäure) und in der dritten Probe das Eisen durch Titration.

Trennung des Eisens von Chrom.

1. Man oxydiert das Chrom in alkalischer Lösung durch Chlor oder Brom zu löslichem Alkalichromat und filtriert das unlösliche Ferrihydroxyd ab.

Ausführung: Die Lösung der Chloride, welche sich entweder in einem Porzellantiegel oder in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas befindet, durch dessen eingeschlifenen Stopfen ein Gas-Zu- und -Ableitungsrohr geht, versetzt man mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion und leitet, während man gleichzeitig im Wasserbad erwärmt, Chlorgas ein oder setzt starkes Bromwasser zu, bis die Lösung rein gelb ist und das Eisenhydroxyd die charakteristische braune Farbe annimmt. Führt man die Oxydation durch Einleiten von Chlorgas aus, so ist bei 0.5 g Oxydgemisch die Reaktion in 15—20 Minuten fertig. Man verdünnt nun die Lösung mit Wasser, filtriert, säuert das Filtrat sorgfältig mit Essigsäure an, fällt das Chrom mittels Baryumacetat als Baryumchromat und behandelt dieses weiter nach S. 91. Das Eisenoxyd löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt es als Eisenoxyd.

Bemerkung: Will man das Chrom als Baryumchromat bestimmen, so darf die Lösung keine Schwefelsäure enthalten. Ist solche zugegen, so reduziert man die Chromsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zu Chromisalz und bestimmt das Chrom nach S. 88 oder 89 als Cr_2O_3 .

* Liegt ein Niederschlag von Eisen- und Chromoxyd vor, so schmilzt man diesen mit Natriumkarbonat unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, laugt die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chrom, wie oben geschildert, als Baryumchromat. Den in Wasser unlöslichen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Eisenoxyd.

Will man das Chrom als Merкуроchromat abscheiden, so schmilzt man den Niederschlag mit Soda und Salpeter (nicht Kaliumchlorat), laugt die Schmelze mit Wasser aus, neutralisiert die Lösung fast mit verdünnter Salpetersäure und fällt mit Merkuronitratlösung nach S. 90.

2. Man hat vorgeschlagen, in einem Gemisch von Chrom- und Eisenoxyd letzteres dadurch zu bestimmen, das man das Gemisch im Wasserstoffstrom stark erhitzt, wodurch das Eisenoxyd zu Metall reduziert werden soll, während das Chromoxyd unverändert bleibt. Aus der Gewichtsabnahme soll dann das Eisen berechnet werden. Diese Methode ist nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen ganz unbrauchbar, weil das Eisen so von Chromoxyd umhüllt ist, daß es nicht annähernd, auch vor Gebläsefeuer nicht, zu Metall reduziert wird.

3. Eisen läßt sich von Chrom durch Fällung des ersteren aus ammoniartrathaltiger Lösung durch Schwefelammonium trennen, genau wie bei Aluminium, S. 93 sub 2, angegeben.

Trennung des Aluminiums von Chrom.

Ist das Chrom als Chromisalz zugegen, so oxydiert man die durch Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung durch Chlor oder Brom, säuert schwach mit Salpetersäure an, fällt das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd, filtriert und bestimmt als Aluminiumoxyd. Aus dem Filtrat scheidet man bei Abwesenheit von Schwefelsäure das Chrom als Baryumchromat (S. 91) ab. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure reduziert man mit Salzsäure und Alkohol, fällt mit Ammoniak oder besser mit Ammoniumnitrit (S. 89) und bestimmt als Oxyd.

Ist dagegen das Chrom bereits als Chromat vorhanden, so fällt man ohne weiteres das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd.

Trennung des Eisens von Titan.

Oft handelt es sich um die Bestimmung von Titan und Eisen in der durch Ammoniak erzeugten Fällung eines Gemisches beider Oxyde, am häufigsten aber um die Bestimmung des Titans bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, welche Körper sich alle in der bei der Analyse von Gesteinen durch Ammoniak erzeugten Fällung vorfinden können.

Zur Trennung des Titans von Eisen, bei Abwesenheit von Tonerde, verfährt man nach einer der folgenden Methoden:

1. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag wird nach dem Glühen mit der 15—20fachen Menge vorher entwässerten Kaliumpyrosulfats über kleiner Flamme bis zur völligen Auflösung erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser, indem man letzteres durch Einleiten von Luft in beständiger Bewegung hält.

Die so erhaltene Lösung bringt man auf ein bestimmtes Volumen, teilt nach gehöriger Mischung in zwei Teile und bestimmt in dem einen Teil das Eisen, in dem anderen das Titan. Zur

Bestimmung des Eisens sättigt man die saure Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid, Schwefel und etwas Titansäure in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser völlig aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden und leitet so lange Kohlendioxyd durch, bis der Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben ist, läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat. Zur Bestimmung des Titans versetzt man die zweite gemessene Probe der Lösung mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe Fällung entsteht, löst diese durch möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure, sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, fügt 5 *g* mit Essigsäure neutralisiertes Natriumacetat hinzu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als TiO_2 .

Bemerkung: Bei Anwesenheit von viel Eisen ist das so erhaltene Titanoxyd oft eisenhaltig. Man bringt das unreine Oxyd durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wiederum in Lösung und wiederholt die Trennung, worauf man sicher das Titandioxyd eisenfrei erhält.

2. Recht gut ist die Chancel-Stromayersche Methode. Nach derselben wird die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze, nach dem Neutralisieren mit Soda, mit einem Überschuß an Natriumthiosulfat versetzt, auf ca. 400—500 *ccm* verdünnt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich Metatitansäure und Schwefel ab, während Eisen in Lösung bleibt. Beim Filtrieren geht immer fein verteilter Schwefel durch das Filter und daher ist die unter 1. geschilderte Methode dieser vorzuziehen.

Bei Gegenwart von größeren Mengen Eisen ist die erhaltene Metatitansäure stets eisenhaltig, weshalb die Trennung wiederholt werden muß.

Trennung des Aluminiums von Titan.

Man hat vorgeschlagen, die schwach saure Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze stark zu verdünnen und anhaltend zu sieden, wobei Metatitansäure zur Abscheidung gelangt, während Tonerde in Lösung bleiben soll.

Diese Methode ist unbrauchbar, denn wenn die Lösung zu wenig sauer ist, fällt stets Tonerde mit der Metatitansäure nieder; enthält aber die Lösung genügend Säure, um die Hydrolyse des Aluminiumsulfats zu verhindern, so bleiben erhebliche Mengen Titansäure in Lösung.

Die beste Trennung ist die von Gooch; sie besteht darin, daß durch Kochen einer alkaliacetathaltenden, stark essig-

sauren Lösung beider Metalle alles Titan als basisches Acetat abgeschieden wird, während Tonerde in Lösung bleibt. Ist aber die Menge der Tonerde groß, wie dies bei Gesteinen fast immer der Fall ist, so enthält der Niederschlag stets geringe Mengen Aluminium, weshalb die Trennung wiederholt werden muß. Nie aber hat man eine unvollständige Fällung des Titans zu befürchten.

Da man in der Praxis fast niemals in die Lage kommen wird, das Titan vom Aluminium allein, sondern immer gleichzeitig auch vom Eisen zu trennen, so gebe ich hier die Goochsche Methode für diesen Fall an.

Man versetzt die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze mit der dreifachen Gewichtsmenge der Oxyde an Weinsäure, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und macht hierauf mit Ammoniak ganz schwach alkalisch. Alles Eisen fällt als Sulfid aus, während Aluminium und Titan in Lösung bleiben. Das Schwefeleisen wird abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und vom Schwefel und Platindisulfid, das fast immer zugegen ist, abfiltriert. Das Filtrat befreit man durch Kochen von Schwefelwasserstoff und fügt nach und nach zur Zerstörung der Weinsäure $2\frac{1}{2}$ mal so viel Kaliumpermanganat, als Weinsäure verwendet wurde, hinzu. Nun setzt man der heißen Lösung so viel schweflige Säure zu, wie nötig ist, um das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat in Lösung zu bringen und hierauf Ammoniak in geringem Überschuß, säuert nun mit Eisessig an (für je 100 *ccm* Lösung fügt man 7—10 *ccm* Eisessig hinzu), kocht eine Minute und läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert durch ein Schleicher und Schüllsches Filter Nr. 589, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit heißer 7%iger Essigsäure, dann mit heißem Wasser, trocknet, glüht über einem Bunsenbrenner (15—20 Minuten) und wägt.

Den trockenen, noch aluminium- und manganhaltigen Niederschlag schmilzt man mit der dreifachen Menge Soda und laugt die grüne manganathaltige Schmelze mit kaltem Wasser aus, wobei Natriummetatitanat und etwas Tonerde ungelöst zurückbleiben. Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, verbrennt im Platintiegel und schmilzt mit sehr wenig Natriumkarbonat. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand im Tiegel in 1.9 *ccm* Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 : 1 Vol. Wasser), verdünnt mit Wasser auf ca. 150—200 *ccm*, fügt 5 *g* Natriumazetat hinzu und dann $\frac{1}{10}$ des Volumens Eisessig, kocht eine Minute, filtriert, wäscht mit 7%iger Essigsäure, dann mit Wasser, trocknet, glüht und wägt. Da der Niederschlag immer noch etwas Aluminiumoxyd enthält, so wird er wieder mit Soda geschmolzen und die Schmelze genau, wie soeben geschildert, behandelt und dieses Mal erhält man die Titansäure praktisch frei von Tonerde.

Dieser Prozeß erfordert nur kurze Zeit zur Ausführung, denn es handelt sich stets nur um sehr kleine Mengen, so daß die Niederschläge sich sehr rasch filtrieren und waschen lassen.

Bei sehr kleinen Mengen Titansäure ist es ratsam, dieselbe nach Weller S. 87 kolorimetrisch zu bestimmen.

Ein Beispiel hiezu findet sich bei der Silikatanalyse angeführt (siehe diese).

Trennung des Urans von Eisen und Aluminium.

Man versetzt die schwach saure, ammonsalzreiche Lösung mit einem Überschuß von Ammonkarbonat und hierauf mit Schwefelammonium, läßt bei mäßiger Wärme im verschlossenen Kolben stehen, filtriert und wäscht mit warmem, ammonsulphidhaltigem Wasser.

Der Niederschlag enthält das Eisen als Schwefeleisen, das Aluminium als Hydroxyd; im Filtrat befindet sich das Uran als $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, dann das Ferrosalz durch Kaliumchlorat zu Ferrisalz oxydiert und das Eisen und Aluminium nach einer der auf S. 92 angegebenen Methoden bestimmt.

Das uranhaltige Filtrat verdampft man fast zur Trockene, säuert mit Salzsäure an, kocht und fällt das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat, filtriert und wäscht mit einer 2%igen Ammonnitratlösung, der man ein wenig Ammoniak zugefügt hat, trocknet, glüht und wägt als U_3O_8 .

Zur Kontrolle erhitzt man wiederholt im Wasserstoffstrom im Roschen Tiegel (siehe Bestimmung des Kupfers) bis zur Gewichtskonstanz und wägt als UO_2 .

Auch auf maßanalytischem Wege läßt sich das U_3O_8 auf Reinheit prüfen (siehe unter Maßanalyse: Bestimmung des Urans).

B. Abteilung der Monoxyde.

Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Mangan = Mn; At.-Gew. = 54.93.

Bestimmungsformen: MnSO_4 , MnS, Mn_3O_4 , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1. Bestimmung des Mangans als Manganosulfat.

Diese zuerst von Volhard ¹⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Mangans ist neuerdings von Gooch und Austin ²⁾ geprüft und als streng richtig gefunden worden. Versuche, die in

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 328.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. (1898), 17, S. 264.

diesem Laboratorium von Schudel ausgeführt wurden, bestätigen Goochs Angaben vollkommen.

Ausführung: Das durch Glühen des Karbonats, Manganomanganits oder des Sulfids erhaltene Oxyd löst man in möglichst wenig überschüssiger Schwefelsäure¹⁾ in einem Porzellantiegel, verdampft im Wasserbad so weit als möglich und vertreibt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbad. Man benützt als Luftbad einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel (siehe S. 24, Fig. 11). Die Entfernung des Bodens und der Wandung des inneren von denen des äußeren Tiegels beträgt ca. 1 cm. Nachdem die Schwefelsäure verjagt ist, bedeckt man beide Tiegel und erhitzt über einem guten Bunsenbrenner zur Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Aus dem Gewichte des $MnSO_4$ berechnet sich das Mangan wie folgt:

$$MnSO_4 : Mn \leftarrow p : x$$
$$x = \frac{Mn}{MnSO_4} \cdot p.$$

a) Abscheidung des Mangans als Karbonat.

Diese Methode der Abscheidung des Mangans hat eine sehr beschränkte Anwendung, weil kein anderes durch Alkalikarbonate fällbares Metall zugegen sein darf. Sie eignet sich daher nur zur Bestimmung des Mangans in reinen Mangansalzlösungen, die etwa noch Alkali- und Ammonsalze enthalten.

Die Fällung fährt man am besten nach H. Tamm²⁾ mittels Ammonkarbonat aus. Zu diesem Zweck versetzt man die neutrale Lösung, die übrigens ammonsalzhaltig sein darf, mit Ammonkarbonat in geringem Überschuß, erwärmt gelinde und läßt auf einem lauwarmen Wasserbad so lange stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist.

Nun wird der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht und entweder nach 1 in Sulfat oder nach 3 in Mn_2O_4 übergeführt und gewogen.

Bemerkung: Geschieht die Fällung des Mangankarbonats durch Kalium- oder Natriumkarbonat, so enthält der Niederschlag stets Alkalikarbonat, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Nach dem Glühen des Niederschlags jedoch läßt

¹⁾ Das Manganomanganit (Mn_2O_4) löst sich in Schwefelsäure nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln (am besten von SO_2) oder von reinem Wasserstoffperoxyd.

²⁾ Ch. News 26 (1872), S. 37 und Zeitschr. f. anal. Ch. XI (1872), S. 425.

sich dasselbe mit Wasser extrahieren. Aber auch ein anderer Punkt ist zu berücksichtigen. Die Fällung ist nicht ganz quantitativ; im Filtrat finden sich stets geringe Mengen Mangan. Um diese zu gewinnen, verdampft man die Lösung zur Trockene, wobei das gelöste Manganokarbonat vollständig hydrolytisch in Kohlensäure und Manganhydroxyd, dieses an der Luft in braune Manganomanganite (Mn_2O_3 etc.) übergeht. Man behandelt den Eindampfrückstand mit Wasser und filtriert den geringen braunen Rückstand ab, glüht und fügt ihn zum Hauptniederschlag.

b) Abscheidung des Mangans als Sulfid.

Diese Methode wird angewendet, wenn es sich darum handelt, das Mangan von Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium zu trennen.

Wir wollen zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

α) Die Lösung enthält neben Mangan größere Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium.

β) Die Lösung enthält nur geringe Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium, neben Mangan.

α) Bei Anwesenheit größerer Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium muß das Mangansulfid bei Gegenwart von viel Ammonsalz und in der Kälte abgeschieden werden.

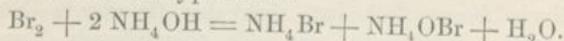
Man versetzt die in einem 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas befindliche Lösung mit ca. 2 *g* Chlorammonium oder Ammonnitrat, fügt hierauf, falls die Lösung sauer reagieren sollte, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann frisch bereitetes farbloses Schwefelammonium in geringem Überschuß zu, füllt den Kolben mit ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser fast ganz an, verkorkt und läßt 24 Stunden stehen oder besser noch länger. Nach dieser Zeit hat sich der fleischrote Niederschlag schön abgesetzt. Nun gießt man die überstehende klare Lösung, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein (Schleicher und Schülls) Filter Nr. 590 mit der Vorsicht, daß man das Filter immerwährend angefüllt hält. Der Niederschlag, wenn er bedeutend ist, wird dreimal mit einer 2%igen Ammonnitratlösung, der man 1 *ccm* Ammonsulfid zugesetzt hat, dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht und mit verdünntem Ammonsulfidwasser gewaschen, bis 20 Tropfen des Filtrats, auf einem Porzellantiegeldeckel verdampft und schwach geglüht keinen Rückstand hinterlassen. Nun erst läßt man die Flüssigkeit aus dem Filter vollständig abtropfen, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag als möglich in einen dünnwandigen, möglichst kleinen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die

Asche zu der Hauptmasse, erhitzt über kleiner Flamme im offenen Tiegel, bis der Schwefel größtenteils abgebrannt ist, steigert dann die Flamme, erhitzt schließlich kräftig über der Flamme eines Bunsenbrenners bis zu konstantem Gewicht und wägt als Mn_3O_4 (vgl. S. 105, sub 3). Die Überführung des Mangansulfids in Mn_3O_4 geht ganz glatt von statten, wenn die Menge nicht gar zu groß ist. Bei Mengen über 0.2 g riskiert man zu hohe Resultate zu erhalten, indem der Glührückstand noch unzersetztes Mangansulfat enthält. In diesem Falle ist es empfehlenswert, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure zu lösen, die Lösung zur Trockene zu verdampfen, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, den Eindampfrückstand in wenig Wasser zu lösen und das Mangan mit Ammonkarbonat nach a zu fällen etc., oder man bestimmt es als Sulfid (s. S. 105).

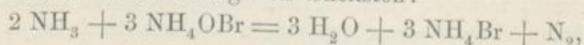
β) Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen alkalischer Erden kann man wie folgt verfahren: Man erhitzt die möglichst neutrale Lösung zum Sieden, übersättigt mit Ammoniak und fügt hierauf Ammonsulfid hinzu, setzt das Kochen fort, bis das Mangansulfid schmutziggriin geworden ist, läßt den Niederschlag einige Minuten absitzen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, dem man ein wenig Ammonsulfid zusetzt. Im übrigen verfährt man mit dem Niederschlag, wie sub α angegeben.

c) Abscheidung des Mangans als Mangandioxyd.

Versetzt man die schwachsaure oder neutrale Mangansalzlösung mit Bromwasser, bis zur stark braunen Färbung und hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das Mangan in Form von braunem Manganomanganit von wechselnder Zusammensetzung aus und der Überschuß des Broms wird durch das Ammoniak zerstört unter Bildung von Ammoniumbromid und Ammoniumhypobromit:



Das Ammoniumhypobromit aber oxydiert sofort Ammoniak unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff:



weshalb man das Glas während des Kochens bedeckt halten muß.

Hat sich der Niederschlag grobflockig zusammengeballt, so unterbricht man das Kochen, läßt absitzen, filtriert und wäscht, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, mit heißem Wasser aus, trocknet, führt durch Glühen in Mn_3O_4 über und wägt.

Statt des Broms kann man Chlor, Wasserstoffperoxyd, Hypochlorite etc. als Oxydationsmittel verwenden; sie haben jedoch gegenüber dem Brom keinen Vorzug.

Die Methode der Abscheidung des Mangans als Manganomanganit besitzt Nachteile, die sie oft ganz unbrauchbar machen. Enthält nämlich die Lösung außer Mangan noch Calcium, Zink etc., so fallen Manganite dieser Metalle aus, so daß die Trennung illusorisch wird. Man muß in diesem Fall den Niederschlag in Salzsäure lösen und die oben geschilderte Operation mehrmals wiederholen, ohne aber zu erreichen, daß der Niederschlag ganz frei von jenen Metallen wird. Sind die letzteren nur in sehr geringer Menge vorhanden, so liefert die Methode brauchbare Resultate. Die Fällung des Mangans als Sulfid aber ist stets sicher und sollte bei Anwesenheit fremder Metalle immer benützt werden.

2. Bestimmung des Mangans als Sulfid.

Hat man das Mangan, wie auf S. 103 geschildert, als Sulfid gefällt, so trocknet man dasselbe, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in einen Roseschen Tiegel (von unglasiertem Porzellan), äschert das Filter ein und fügt die Asche zur Hauptmasse im Tiegel, versetzt mit etwas reinem, aus CS_2 umkristallisiertem Schwefel, erhitzt, wie bei Kupfersulfür (siehe Bestimmung des Kupfers als Sulfür) angegeben, im Wasserstoffstrom über einem Bunsenbrenner, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das MnS .

3. Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 .

Da alle Oxyde des Mangans, sowie alle seine Verbindungen, welche durch Glühen in Oxyd zerfallen (Manganosalze flüchtiger organischer und anorganischer Säuren, ausgenommen die Halogen- und Phosphorverbindungen), durch Glühen an der Luft bei Temperaturen von 940° an aufwärts bis 1100° in Mn_3O_4 ¹⁾ übergehen, so ist diese Bestimmungsmethode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Sie ist fast ebenso genau wie die Methoden 1 und 2, namentlich wenn das Glühen des Niederschlages in einem elektrischen Ofen bei ca. 1000° vorgenommen wird; aber auch recht brauchbar fallen die Resultate aus, wenn nach Gooch²⁾ der Porzellantiegel (mit dem Karbonat, Manganomanganit oder Sulfid) ganz von der Oxydationsflamme eines großen Teclubrenners umgeben ist, wodurch die nötige Hitze erhalten wird.³⁾

¹⁾ Vgl. R. J. Meyer und K. Retgers, Zeitschr. f. anorg. Ch. 57 (1908), S. 104. Bei 530° gehen die Manganoxyde langsam, aber schließlich quantitativ über in Mn_2O_3 .

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XVII. (1898), S. 268.

³⁾ Um ein Bild von der Genauigkeit der drei geschilderten Methoden zu geben, führe ich folgende Belegzahlen an; H. Weitnauer fand, im

Nach dem Glühen läßt man im Exsikkator erkalten, wägt und aus dem vorgefundenen Gewichte (p) berechnet man das Mangan nach der Gleichung:

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 : 3 \text{ Mn} = p : x.$$

$$x = \frac{3 \text{ Mn}}{\text{Mn}_3\text{O}_4} \cdot p.$$

4. Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat.

Diese vorzügliche Methode zur Bestimmung des Mangans wurde zuerst von W. Gibbs¹⁾ empfohlen, später von Gooch und Austin²⁾ näher untersucht; sie wird wie folgt ausgeführt:

Die schwachsaure Lösung, die in 200 *ccm* nicht mehr Mangan als 0.5 *g* Manganpyrophosphat entspricht und keine anderen Metalle als Alkalien enthalten darf, versetzt man mit 20 *g* Ammonchlorid, dann mit 5—10 *ccm* einer kaltgesättigten Lösung von Natriumphosphat und hierauf in der Kälte tropfenweise mit Ammoniak in geringem Überschuß. Jetzt erhitzt man die Lösung zum Sieden und erhält sie solange im Sieden (3—4 Minuten), bis der Niederschlag seideglänzend und kristallinisch ist. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser (ca. 0.5%_{ig}) aus, trocknet, glüht im elektrischen Ofen und wägt als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. In Ermanglung eines Gooch-Neubauer-Platintiegels filtriert man durch einen gewöhnlichen Porzellan-Goochtiiegel mit Asbestfilter und glüht den Niederschlag, nach dem Trocknen desselben, durch Einstellen des Tiegels in einen größeren Platin- oder Porzellantiegel über dem Teclubrenner.

Die in diesem Laboratorium nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.³⁾

Maßanalytisch läßt sich das Mangan sehr genau bestimmen. (Siehe Kapitel Maßanalyse im II. Teil.)

5. Kolorimetrische Bestimmung des Mangans.

Kolorimetrisch läßt sich das Mangan sehr genau und rasch bestimmen, wenn geringe Mengen desselben vorliegen. Die Methode findet hauptsächlich Anwendung zur Bestimmung des Man-

Mittel von je 6 Versuchen, durch Fällung von 50 *ccm* einer reinen Mangansulfatlösung mit Ammonkarbonat und Umwandeln des Karbonats in Sulfat: 0.1025 *g* Mn, und durch Fällung als Sulfid: 0.1027 *g* Mn, und durch Verwandeln des Sulfids in Mn_3O_4 : 0.1029 *g* Mn.

¹⁾ Amer. Journ. Sc. (Sill.) 46, S. 216. — Zeitschr. f. anal. Ch. 7 (1868), S. 101.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 18 (1898), S. 339.

³⁾ So fand E. Oesch im Mittel von 11 Versuchen 99.69 Prozent der wirklich vorhandenen Manganmenge.

gans in Eisensorten. Steigt der Mangengehalt über 1·5%, so sind die Resultate unzuverlässig. Die Methode gründet sich darauf, daß man das Mangan zu Permangansäure oxydiert, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt und deren Färbung mit der einer anderen Lösung von bekanntem Permanganatgehalt vergleicht. Zeigen die Lösungen dieselbe Nuance, so enthalten sie dieselbe Manganmenge.

Ausführung: Man stellt zunächst eine Normallösung von Kaliumpermanganat dar, durch Lösung von 0·0719 g kristallisiertem Salz in 500 ccm Wasser, 1 ccm dieser Lösung enthält 0·05 mg Mn.

Nun löst man genau 0·2 g der zu untersuchenden Eisensorte in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben in 15—20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1·2), erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen und verdünnt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt und bringt mit einer Pipette 10 ccm der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, fügt 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1·2) hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme, fügt 0·5 g Bleiperoxyd hinzu, schüttelt und erhitzt 2 Minuten zum Sieden. Nach einigem Stehen filtriert man die noch warme violett gefärbte Lösung durch ein kleines Asbestfilter¹⁾ und fängt die Lösung in ein ca. 20 cm hohes, in Kubikzentimeter eingeteiltes, mit Glasstöpsel versehenes Reagenzglas auf. Das Filter wäscht man mit möglichst wenig Wasser nach, verschließt mit dem eingeschlifften Stopfen und bewirkt durch Umschütteln gleichmäßige Mischung. In ein zweites Reagenzglas von derselben Größe bringt man 1—5 ccm der Normallösung, verdünnt diese sorgfältig mit Wasser, bis bei horizontaler Durchsicht beide Flüssigkeiten dieselbe Farbennuance zeigen, und notiert sich den Stand der Flüssigkeit in beiden Zylindern.

Angenommen, man habe von der Normallösung 1 ccm in das eine Glas gebracht und mit Wasser auf T ccm aufgefüllt, um dieselbe Farbennuance wie die t ccm der Probelösung zu erzielen, so haben wir, da die Höhen beider Flüssigkeitssäulen direkt proportional der Konzentration sind:

$$T : t = 0\cdot05 \text{ mg} : x$$

$$x = \frac{t \cdot 0\cdot05 \text{ mg}}{T}$$

Diese Manganmenge ist enthalten in 0·02 g Eisen, daher ist der Prozentgehalt desselben an Mangan:

$$0\cdot02 : \frac{t \cdot 0\cdot00005}{T} = 100 : x$$

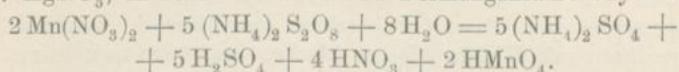
$$x = \frac{t}{4T} = \% \text{ Mangan.}$$

¹⁾ Zum Filtrieren verwendet man ausgeglühten Asbest, den man mit Kaliumpermanganatlösung und hierauf mit Wasser wäscht.

Genauer fallen die Resultate aus, wenn man statt der normalen Permanganatlösung Eisenproben von bekanntem Mangangehalt vorrätig hält, jedesmal 0.2 g der Normalprobe mit derselben Menge der fraglichen Probe verarbeitet und die Färbung der von beiden erhaltenen Lösungen miteinander vergleicht, wie oben geschildert.

Noch besser läßt sich das Mangan kolorimetrisch nach M. Marshall¹⁾ und H. E. Walters²⁾ bestimmen.

Während Mangan aus schwach salpeter- oder schwefelsauren Lösungen durch Alkalipersulfate als manganige Säure gefällt wird, wird es bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers, z. B. AgNO₃, in sehr kurzer Zeit zu Permangansäure oxydiert:



Ausführung: 0.2 g Stahl löst man in 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1.2) in einem 100 ccm-Kolben in der Kälte. Hierauf setzt man 10 ccm Silbernitrat (1.38 g AgNO₃ in 1 l Wasser gelöst) zu, füllt mit Wasser bis zur Marke und mischt. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in eine eingeteilte lange Reagenzröhre mit eingeschliffenem Glasstöpsel, fügt 2.5 ccm Ammoniumpersulfat (200 g in 1 l Wasser gelöst) zu, mischt und stellt die Röhre in Wasser von 80—90°, bis die aufsteigenden Bläschen zahlreicher werden und oben einige Sekunden bestehen. Nun kühlt man die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser und vergleicht die Farbe mit der einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt³⁾, wie oben angegeben.

Nickel = Ni; At.-Gew. = 58.68.

Bestimmungsformen:

Nickeldimethylglyoxim (NiC₈H₁₄N₄O₄), Nickel (Ni).

1. Bestimmung als Nickeldimethylglyoxim nach Tschugaeff⁴⁾-Brunck⁵⁾.

Von allen gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Nickels ist die Tschugaeff-Brunck'sche bei weitem die beste; sie ist ebenso genau wie die sub 2 angeführte elektrolytische.

Versetzt man eine verdünnte neutrale Nickellösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht ein prächtig

¹⁾ Chem. News 83, S. 76 (1904).

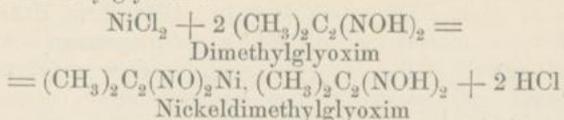
²⁾ Chem. News 84, S. 239 (1904).

³⁾ Oder besser mit einem Normalstahl, dessen Mangangehalt man auf einwandfreiem Weg ermittelt hat. (Vergl. Titrieranalyse.)

⁴⁾ L. Tschugaeff, B. B. 38 (1905), S. 2520; ferner Bd. I, 6. Aufl. S. 138.

⁵⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, S. 1844.

roter, kristallinischer Niederschlag (vgl. Bd. I, 6 Aufl. S. 138) von Nickeldimethylglyoxim.



Da aber der Niederschlag in starken Säuren löslich ist, so ist die Fällung aus neutralen Nickellösungen wegen der freigesetzten Säure keine vollständige. Vollständig wird sie, wenn man die Mineralsäure durch Ammoniak neutralisiert oder Natriumacetat der Lösung zusetzt, wodurch die Mineralsäure durch Essigsäure, worin der Niederschlag fast unlöslich ist, ersetzt wird. Auch bei großen Mengen Ammonsalz oder Alkaliacetat entsteht der Niederschlag; große Mengen Ammoniak aber verzögern die Bildung desselben. In starkem Alkohol ist der Niederschlag merklich, in 50%igem Alkohol nur spurenweise, in noch verdünnterem Alkohol so gut wie unlöslich.

Ausführung: Man verfährt genau nach der Angabe Bruncks wie folgt: Die neutrale oder ganz schwach saure ¹⁾ Nickelsalzlösung, die auf 0.05 bis höchstens 0.1 g Metall 100—200 ccm betragen soll, versetzt man bei Siedehitze ²⁾ mit der fünffachen Menge Dimethylglyoxim, die man als 1%ige alkoholische Lösung anwendet, ³⁾ und fügt hierauf Ammoniak zu, ⁴⁾ bis der Geruch desselben eben vorwaltet. Hierauf filtriert man den prächtig roten kristallinischen Niederschlag sofort durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit heißem Wasser, saugt die Flüssigkeit möglichst ab und trocknet bei 110—120° bis zum konstanten Gewicht, was in ca. ³/₄ St. erreicht ist, und wägt. Da das Nickeloxim 20.31% Nickel enthält, so ist, wenn a die angewandte Substanz, p die Menge des Nickeloxims bedeutet,

$$\frac{p \cdot 20.31}{a} = \text{Prozent Nickel.}$$

2. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse.

Aus stark saurer Lösung wird Nickel auf gewöhnlichen Elektroden durch Ströme von 1 bis 3 Ampère nicht abgeschieden, aus schwachsaurer Lösung nur unvollkommen.

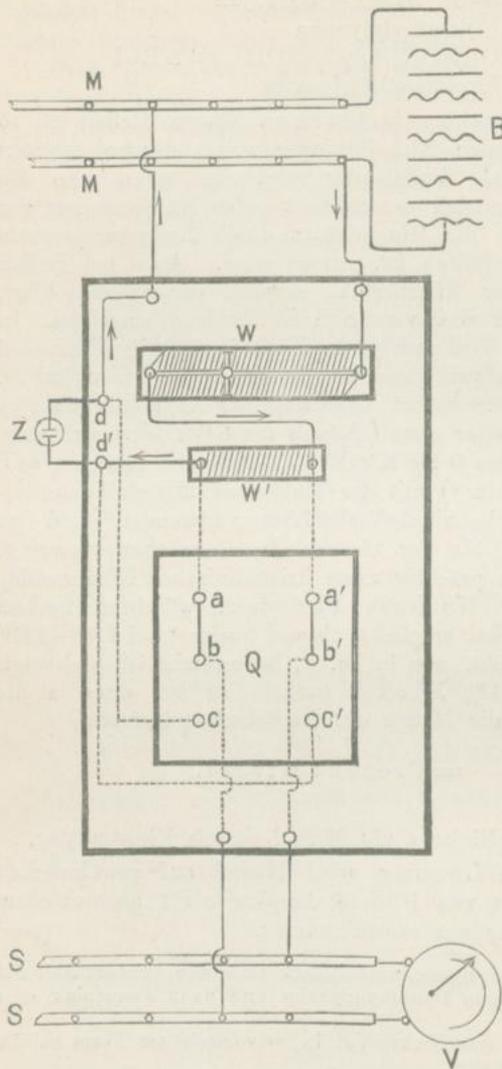
¹⁾ Bei stark sauren Lösungen, neutralisiert man den größten Teil der Säure mit Kalilauge, fügt dann Dimethylglyoxim und dann Ammoniak oder auch Natriumacetat hinzu.

²⁾ In der Kälte wird das Nickeloxim in so voluminöser Form gefällt, daß die Filtration erschwert wird.

³⁾ Das Volumen der alkoholischen Lösung darf nicht mehr als die Hälfte der zu fällenden wässrigen Lösung betragen, weil sonst merkliche Mengen des Niederschlags gelöst würden.

⁴⁾ Man setzt das Ammoniak stets nach Zusatz des Fällungsreagens, weil sonst der Niederschlag zu voluminös ausfällt und daher weniger gut filtrierbar wird.

Aus ammoniakalischer Lösung läßt sich das Nickel sehr leicht abscheiden und ich ziehe diese Methode wegen ihrer Einfachheit, Exaktheit und bequemen Ausführung allen anderen vor.



a) Methode von Gibbs.¹⁾

Man löst das Nickelsulfat oder Chlorid, nicht das Nitrat, in einer ammoniakalischen Ammonsulfatlösung und elektrolysiert. Das Nickel scheidet sich auf der gewogenen Kathode aus, deren Zunahme an Gewicht nach vollendeter Operation die Nickelmenge gibt.

Erfordernisse und Ausführung: Zur Ausführung fast sämtlicher analytischen Operationen auf elektrolytischem Weg kann man sich der in Fig. 31 dargestellten Anordnung bedienen.

B stellt eine Akkumulatorenbatterie dar, die mit den mit Klemmschrauben versehenen Messingschienen MM in Verbindung steht. Man läßt den Strom zunächst durch den Regulierwiderstand²⁾ W, dann durch den be-

Fig. 31.

¹⁾ W. Gibbs, Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1864), S. 334; vgl. auch Fresenius und Bergmann, Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 320.

²⁾ Als Widerstände benütze ich die von Gebr. Ruhstrat in Göttingen.

kannten Widerstand W' ¹⁾ (am bequemsten gebe man dieser Spule genau den Widerstand von 1 Ohm) und von hier durch die Zersetzungszelle Z und zur Batterie zurückfließen. Will man zu irgend einer Zeit die Klemmenspannung des Bades messen, so verbindet das Voltmeter V durch die Wippe Q ²⁾ (Fig. 32), (indem man c mit b und c' mit b' verbindet) mit den Klemmen der Zersetzungszelle. Die Stromstärke dagegen erfährt man dadurch, daß man das Voltmeter mit Hilfe der Wippe Q an die Enden des bekannten Widerstandes W' anlegt, indem man a mit b und a' mit b' verbindet, wie dies in Fig. 31 und Fig. 32 angedeutet ist.

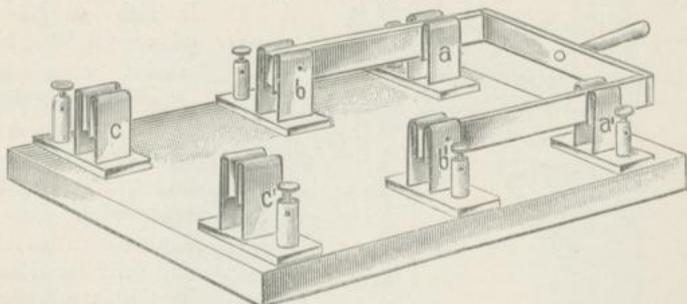


Fig. 32.

Da nach dem Ohmschen Gesetze

$$A = \frac{E}{W},$$

wo A die Stromstärke in Ampère, E die Klemmenspannung in Volt und W der Widerstand in Ohm bedeutet, folgt für unseren Fall, wo $W' = 1$

$$A = E$$

Das Voltmeter zeigt also direkt die Stromstärke in Ampère an.³⁾ Dadurch, daß man von den Schienen MM an verschiedenen Stellen

¹⁾ Den Widerstand $W' = 1 \Omega$ macht man sich selber aus Nickelindraht. Man bestimmt den Widerstand des Drahtes unter Anwendung der Wheatstone'schen Brücke und schneidet eine Länge entsprechend 1 Ohm ab, wickelt ihn um einen Holzblock und befestigt die Enden in den dazu angebrachten Klemmen.

²⁾ In Ermangelung einer Wippe mit Messingklemmen kann man einen Umschalter selber herstellen, indem man eine 2 cm hohe längliche Kartonschachtel mit Paraffin ausgießt und nach dem Erkalten Vertiefungen bei a' — b' — c' herstellt durch Hineinpressen eines mit heißem Wasser gefüllten Reagenzglases. Diese Vertiefungen füllt man mit Quecksilber und fertigt sich die Wippe aus Kupferdraht an. Vgl. S. 147, Fig. 36.

³⁾ Um auch bei geringeren Stromstärken einen Ausschlag am Voltmeter von ablesbarer Größe zu erhalten, macht man zweckmäßig $W' = 10 \Omega$, so daß das Voltmeter das zehnfache der Stromstärke anzeigt.

Strom entnehmen kann, ist es ermöglicht, gleichzeitig verschiedene Elektrolysen auszuführen, wobei das Voltmeter V für alle in Gang befindlichen Elektrolysen als Meßinstrument dient. Vermittelt der Schienen SS ist eine bequeme Verbindung des Voltmeters mit den verschiedenen Bädern möglich. Während an einer Zelle Messungen vorgenommen werden, müssen alle anderen Wippen ausgeschaltet sein.

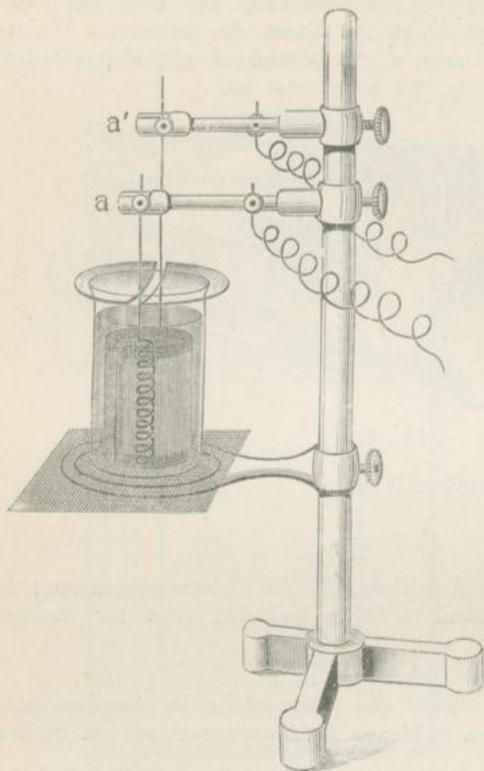


Fig. 33.

Die Zersetzungszelle besteht aus einem Becherglas, worin sich als Kathode die von Cl. Winkler zuerst empfohlene Platindrahtnetzelektrode und als Anode eine Platinspirale befindet. Man stellt die Elektroden stets auf den Boden des Glases und füllt das Glas mit dem Elektrolyten auf, bis die Kathode eben zugedeckt ist. In manchen Fällen wendet man als Kathode Classensche Platinschalen an. Vgl. Fig. 36.

Die Elektroden werden meist von zwei Haltern getragen, die sich an einem Glasstativ befinden. (Vgl. Fig. 33.) Damit während der Elektrolyse möglichst wenig von der Flüssigkeit durch

Spritzen verloren geht, bedeckt man das Becherglas mit zwei Uhrghalften. Dieses Schutzmittel ist aber nicht sehr wirksam, denn es gelingt nie, das Becherglas so zu bedecken, daß keine Verluste entstehen, aber auch abgesehen davon hat diese Methode zur Befestigung der Elektroden einen weiteren Übelstand, namentlich wenn die Elektrolyse in der Wärme ausgeführt wird. Es kondensieren sich dann leicht saure oder ammoniakalische Dämpfe oben an den Messinghaltern a', die entstandene Flüssigkeit löst Messing auf und kann in das Bad zurück tropfen, wodurch die Analyse verdorben wird. Um diesem Übelstand zu

begegnen, biege ich die Elektrodenenden rechtwinklig um und befestige sie an dem auf meine Veranlassung konstruierten Halter ¹⁾ (Fig. 34).

Der Halter besteht aus zwei durch eine isolierende Glimmerschicht getrennten Messingstäben *a a'*, *b b'*, die mittels des Ebonitstückes (*e*) an dem Ring *r* befestigt sind. Die zur Aufnahme der Drähte dienenden Löcher sind, wie in der Zeichnung ersichtlich, keilförmig gebohrt, wodurch erreicht wird, daß jeder Draht fest sitzt.

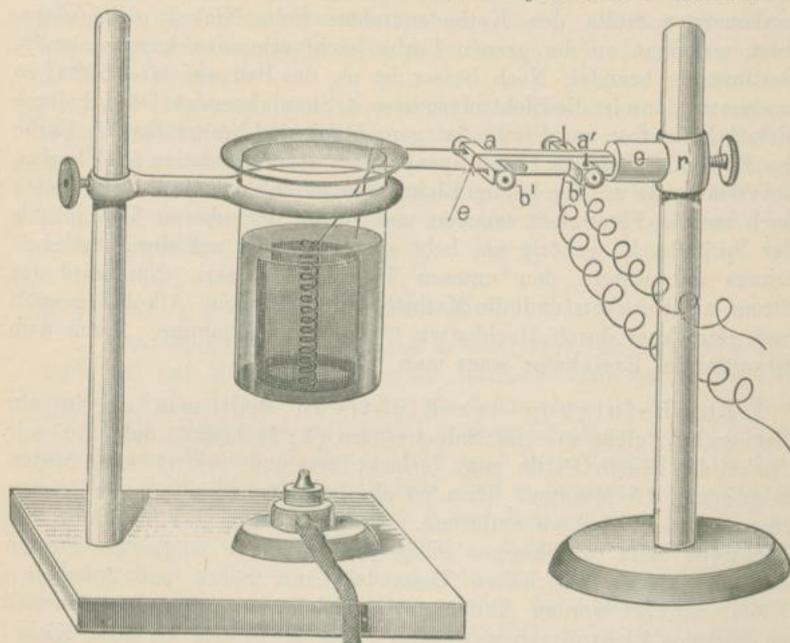


Fig. 34.

Dadurch, daß die Elektrodenenden in horizontaler Richtung aus dem Becherglas treten, kann man das Glas mit einem Uhrglas bedecken, wodurch nicht nur Verluste durch Herausspritzen von Flüssigkeit, sondern auch Verunreinigung des Bades von außen sicher vermieden wird.

Ausführung der Nickelbestimmung.

Für je 0.25–0.3 g Nickel als Sulfat oder Chlorid (nicht Nitrat) ²⁾ fügt man 5–10 g Ammoniumsulfat und 30–35 cm kon-

¹⁾ Diese Halter werden in vorzüglicher Ausführung von Herrn Mechaniker Jöge, Zeltweg 51, Zürich I zum Preise von 7½ Franken geliefert.

²⁾ Aus der Lösung des Nitrats läßt sich das Nickel wohl durch Elektrolyse abscheiden, aber die Operation dauert unvergleichlich viel länger und dann

zentriertes Ammoniak hinzu, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0·5—1 Ampère, bei 2·8—3·3 Volt Klemmenspannung. Nach 3 Stunden ist die Ausfällung beendet, wovon man sich mit ziemlicher Sicherheit überzeugen kann, indem man etwas Wasser ins Bad gießt und den Strom noch etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde länger durchgehen läßt. Hat sich nach dieser Zeit an der neubetzten Stelle des Kathodendrahtes kein Nickel mehr abgesetzt, was man an der grauen Farbe leicht erkennen kann, so ist die Bestimmung beendet. Noch besser ist es, das Bad auf 50—60° C zu erwärmen, dann ist die Elektrolyse in ca. 1 Stunde beendet. Das erhaltene Metall haftet fest am Platin, ist ganz blank und besitzt fast die Farbe des Platins. Sobald die Elektrolyse beendet ist, entfernt man das Uhrglas, hebt das Stativ mit den beiden Elektroden, so daß nur die unteren Enden noch in die Flüssigkeit tauchen und spritzt den oberen Teil mittels der Spritzflasche gehörig ab, hebt sie dann ganz aus der Flüssigkeit heraus und wäscht den unteren Teil mit Wasser. Nun wird der Strom unterbrochen und die Kathode mit absolutem Alkohol gespült und getrocknet durch Hochhalten über einer Gasflamme. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man.

Zur Reinigung der Elektrode stellt man sie in ein Becherglas, gießt so viel Salpetersäure (1:1) hinzu, daß die mit Nickel bekleidete Partie ganz bedeckt ist und erhitzt zum Sieden mindestens 15 Minuten. Dies ist absolut notwendig, um die letzten Spuren von Nickel zu entfernen. Versäumt man dies, so läuft die Elektrode beim nachherigen Ausglühen in allen möglichen Farben an, die beim wiederholten Behandeln mit Säure und Ausglühen kaum entfernt werden können. Die Elektrode läßt sich dennoch zu weiteren Elektrolysen anwenden. Um zu prüfen, ob alles Nickel aus dem Bad gefällt ist, neutralisiert man das Ammoniak fast ganz mit Salzsäure und versetzt mit 3—4 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim. Bei weniger als $\frac{1}{10}$ *mg* Nickel nimmt die Flüssigkeit nach einigen Minuten zuerst eine Gelbfärbung an, dann scheiden sich bald rosenrote Kristalle von Nickeldimethylglyoxim ab. Nach R. Philip läßt sich die Menge des Nickels dadurch quantitativ recht genau abschätzen, wenn man die Färbung der umgerührten Flüssigkeit vergleicht mit der einer Lösung mit ebensoviel Ammonsalz und bekannter Nickelmenge. Sind die

ist es sehr schwer, die letzten Anteile zu fällen, so daß man gut tun wird, falls das Nickel als Nitrat vorliegt, die Lösung mit Schwefelsäure so weit als möglich im Wasserbad, dann im Luftbad oder über freier Flamme so lange zu erhitzen, bis schwere Schwefelsäuredämpfe mehrere Minuten lang entweichen, und den Rückstand nach dem Erkalten mit Ammoniak zu versetzen und dann der Elektrolyse zu unterwerfen.

Färbungen gleich intensiv, so enthalten die Lösungen dieselbe Nickelmenge. Natürlich gilt diese Probe nur für sehr kleine Nickelmengen.

Bemerkung: Man soll die Elektrolyse des Nickels in ammoniakalischer Lösung ja nicht zu lange fortsetzen, weil die Kathode beständig an Gewicht zunimmt, sobald alles Nickel gefällt ist, weil die Anode angegriffen wird, Platin geht in Lösung und scheidet sich zum Teil an der Kathode ab. Diese Beobachtung hat mein Assistent R. Philip meines Wissens zuerst gemacht; sie ist auch von W. D. Treadwell¹⁾ bestätigt worden.

Bei Gegenwart von zu wenig Ammoniak bildet sich häufig an der Anode schwarzes $\text{Ni}(\text{OH})_3$, wodurch die Resultate zu niedrig ausfallen.

Die Methode von Classen, nach welcher das Nickel aus einer Lösung von Ammonoxalat abgeschieden wird, liefert nach Ad. Windelschmidt²⁾ stets zu hohe Resultate und kann daher nicht empfohlen werden.

Bestimmung des Nickels als NiO.

Man erhitzt die Nickellösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt mit überschüssiger reiner Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser, wodurch sich das Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxyd ($\text{Ni}(\text{OH})_3$) grobflockig abscheidet, filtriert, wäscht durch Dekantation mit heißem Wasser, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters im Porzellantiegel und wägt als NiO. Das so erhaltene graugrüne Oxyd enthält fast immer geringe Spuren Kieselsäure und stets etwas Alkali,³⁾ wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Behandelt man den geglühten Niederschlag mit Wasser, so kann man den größten Teil des Alkalis entfernen. Glüht und wägt man wieder, so erhält man annähernd das Gewicht des $\text{NiO} + \text{SiO}_2$. Um das SiO_2 zu ermitteln, behandelt man das Oxyd im Porzellantiegel mit Salzsäure, verdampft völlig zur Trockene, befeuchtet den trockenen Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und dann mit heißem Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt das Filter naß im Platintiegel und wägt die Kieselsäure, deren Gewicht man von der Summe $\text{NiO} + \text{SiO}_2$ abzieht, und erhält so brauchbare Resultate.

Bemerkung: Auch durch Fällung mit Kalilauge allein kann man das Nickel als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ abscheiden und durch Glühen in NiO verwandeln, aber auch dieser Methode haften dieselben Mängel an wie der obigen und zudem ist das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nicht so leicht zu filtrieren und waschen wie das $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

¹⁾ W. D. Treadwell, Dissert. Zürich, 1909.

²⁾ Ad. Windelschmidt, Dissert. Münster i. W. 1907. Vgl. auch W. D. Treadwell, Dissert. Zürich, 1909.

³⁾ Vgl. Ad. Windelschmidt, l. c. und W. D. Treadwell, l. c.

Diese beiden Methoden sind umständlicher und weniger genau als die vorhergehenden und dürften kaum mehr angewendet werden.

Außer den beschriebenen Methoden ist noch vorgeschlagen worden: das Nickel als Sulfid zu fällen und durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen.¹⁾ Die Methode ist gut, kann sich aber weder mit der Nickeloxim- oder elektrolytischen oder gar mit der volumetrischen Methode von Moore (vgl. Fällungsanalyse) messen.

Kobalt = Co; At.-Gew. = 58.97.

Bestimmungsformen: Co, CoSO₄.

1. Bestimmung als Metall.

a) Durch Elektrolyse.

Am genauesten läßt sich das Kobalt durch Elektrolyse bestimmen, und zwar genau in derselben Weise, wie bei Nickel angegeben, also aus ammonsalzhaltiger (Sulfat oder Chlorid, am besten Sulfat), stark ammoniakalischer Lösung, und zwar soll man im allgemeinen bei Kobalt mehr Ammoniak als bei Nickel anwenden, denn Kobalt besitzt in noch höherem Maße die Neigung, sich als schwarzes Co(OH)₃ an der Anode abzuscheiden als Nickel. Die Dauer der Elektrolyse ist dieselbe wie bei Nickel, eher etwas länger. Nach beendeter Elektrolyse überzeugt man sich von der vollständigen Ausfällung des Kobalts, indem man das ganze Bad mit Schwefelammonium oder Kaliumsulfokarbonat versetzt.

b) Durch Reduktion der Oxyde im Wasserstoffstrom.

Man erhitzt die Kobaltlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt das Kobalt als schwarzes Kobaltihydroxyd durch Zusatz von Kalilauge und Bromwasser, filtriert,²⁾ trocknet, glüht, extrahiert nach dem Erkalten mit Wasser, um stets zurückgehaltenes Alkali zu entfernen, glüht schließlich im Wasserstoffstrom und wägt das Metall. Nach dem Wägen löst man das Metall in Salzsäure, verdampft zur Trockene, befeuchtet die trockene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser hinzu und filtriert die zurückbleibende Kieselsäure ab, wägt dieselbe nach dem Glühen und zieht deren Gewicht von dem durch Glühen im Wasserstoffstrom erhaltenen Reduktionsprodukt ab. Auch durch Kalilauge allein läßt sich das Kobalt

¹⁾ H. Cormimboef, Ann. chim. appl. II. (1906), S. 6. Vgl. auch Ad. Windelschmidt, l. c.

²⁾ Das Kobaltihydroxyd hat die Neigung, beim Auswaschen trüb durchs Filter zu gehen (Nickelhydroxyd nicht). Wendet man Schleicher- und Schüllsche Filter Nr. 589, Blauband, an, so geht nichts vom Niederschlag durchs Filter.

fällen, aber der erhaltene Niederschlag ist nicht so leicht zu filtrieren und auszuwaschen wie das Kobaltihydroxyd. Mit Natriumkarbonat gelingt die Fällung nicht gut.

Durch Glühen der erhaltenen Oxyde des Kobalts an der Luft erhält man ein Gemisch von CoO und Co_3O_4 von wechselnder Zusammensetzung, weshalb man dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Kobalts nicht verwerten kann.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate fallen meist etwas höher als nach der elektrolytischen Methode aus.

2. Die Bestimmung als Sulfat

wird genau so ausgeführt wie bei Mangan (S. 101) angegeben.

Zink = Zn; At.-Gew. = 65.37.

Bestimmungsformen: ZnNH_4PO_4 ; $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; ZnO ; ZnS ; Zn .

1. Bestimmung als Zinkammoniumphosphat oder Zinkpyrophosphat.

Diese vorzügliche Methode, die zuerst von Hugo Tamm¹⁾ empfohlen wurde, ist erst durch die Untersuchungen von G. Lösekann und Th. Meyer²⁾, M. Austin³⁾, namentlich aber von H. D. Dakin⁴⁾ zu einer brauchbaren Methode ausgearbeitet worden.

Ausführung: Man versetzt die saure Zinklösung⁵⁾ in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit Ammoniak, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagiert, verdünnt mit Wasser auf 150 *ccm* und erhitzt auf dem Wasserbad. Zu der warmen Lösung setzt man zehnmal so viel Ammoniumphosphat, als Zink vorhanden ist, hinzu. Das sich zuerst abscheidende Zinkammoniumphosphat ist amorph, verwandelt sich aber bald in einen fein kristallinischen Niederschlag, und zwar findet diese Umwandlung um so rascher statt, je mehr Ammonsalz in der Lösung enthalten ist. Nachdem man das Erhitzen ca. $\frac{1}{4}$ Stunde fortgesetzt hat, entfernt man die Schale vom Wasserbad und filtriert nach kurzem Stehen durch einen Platin-Gooch-Neubauer-Tiegel (oder auch durch einen gewöhnlichen Goochtiegel), wäscht mit heißer 1%iger Ammonphosphatlösung,⁶⁾ bis das Filter frei ist von Chloriden etc.,

¹⁾ H. Tamm, Chem. News, 24, S. 148.

²⁾ G. Lösekann und Th. Meyer, Ch. Ztg. 1886, S. 729.

³⁾ M. Austin, Amer. Journ. Sci. 1899 und Zeitschr. f. anorg. Ch. 22 (1900), S. 212.

⁴⁾ H. D. Dakin, Zeitschr. f. anal. Ch. 39 (1900), S. 273.

⁵⁾ Liegt eine neutrale Zinklösung vor, so versetzt man sie mit 2–3 *g* Ammonchlorid und verfährt im übrigen, wie oben angegeben.

⁶⁾ Nach K. Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1909, S. 2282, wäscht man sofort mit heißem Wasser aus.

dann mehrmals mit kaltem Wasser, trocknet dann bei 100—105° C zwei Stunden lang und wägt.

Betrag das Gewicht des Niederschlages *pg*, so ist

p. 0.3664 = Zink.

Zieht man vor, die Bestimmung als Pyrophosphat vorzunehmen, so erhitzt man den Tiegel mit dem getrockneten Zinkammoniumphosphat langsam im elektrischen Ofen zur hellen Rotglut (ca. 900—1000°) und wägt als Pyrophosphat. Ist man nicht im Besitz eines elektrischen Ofens, so stellt man den Tiegel in einen größeren Platintiegel und erhitzt zunächst im offenen und zum Schluß im bedeckten Tiegel mit der vollen Flamme eines brausenden Teclubrenners oder vor dem Gebläse bis zu konstantem Gewicht.

p. 0.4290 = Zn.

Die Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat ist namentlich dann zu empfehlen, wenn die zinkhaltige Lösung sehr viel Ammonsalze enthält, weil diese oft erst durch sehr langes Auswaschen vollständig entfernt werden können, wodurch die Resultate etwas tief ausfallen. Bei der Bestimmung als Pyrophosphat schaden aber Spuren von Ammonsalz nicht.

Bemerkung: In manchen Fällen, zum Beispiel bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium oder Aluminium, verfährt man nach K. Voigt wie folgt: Man versetzt die ammonsalzhaltige Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak und dann mit Ammonphosphat und filtriert nach einigem Stehen das Magnesiumammoniumphosphat und Aluminiumphosphat ab (Zinkphosphat wird bei Gegenwart von genügendem Ammoniak nicht gefällt). Das Filtrat wird dann im Wasserbad bis zum völligen Entweichen des Ammoniaks in einer Platin- oder Porzellanschale erhitzt, wobei das Zinkammoniumphosphat sich in kristallinischer Form quantitativ ausscheidet und, wie oben angegeben, weiter behandelt wird. Sollte etwas von dem Niederschlag fest an der Wandung der Schale haften, so bringt man ihn nach K. Voigt¹⁾ durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Lösung, macht sofort schwach ammoniakalisch, erhitzt einige Minuten im Wasserbad und bringt den Niederschlag sofort auf das Filter und wäscht mit heißem Wasser aus.

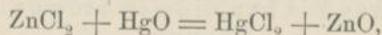
2. Bestimmung als Zinkoxyd.

Karbonat, Nitrat, Acetat und Oxalat des Zinks lassen sich leicht durch Glühen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd verwandeln; das Sulfat, wenn es in einigermaßen großer Menge vorhanden ist, dagegen nur schwer. Kleine Mengen gehen vor der Gebläseflamme in Oxyd über. Es ist aber stets anzuraten, das

¹⁾ K. Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1909, S. 2283.

Zink, falls es als Sulfat vorliegt, als Sulfid abzuscheiden und nach 2. als solches zu bestimmen; oder man löst das Sulfid auf dem Filter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fängt die Lösung in einer gewogenen Platinschale auf, verdampft sie im Wasserbad zur Trockene und verwandelt das Chlorid, wie unten angegeben, nach Volhard in Oxyd, welches gewogen wird.

Das Chlorid läßt sich nach Volhard durch gelindes Glühen mit reinem Merkurioxyd leicht quantitativ in Oxyd verwandeln. Man verfährt wie folgt: Die in einer gewogenen Platinschale befindliche neutrale Lösung des Chlorids versetzt man mit einem großen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmtem, reinem, gelbem Merkurioxyd¹⁾ und verdampft im Wasserbad zur Trockene, wobei Merkurichlorid und Zinkoxyd entstehen,



welche beide weiß gefärbt sind. Es soll ein großer Überschuß an Merkurioxyd verwendet werden, so daß die eingedampfte Masse stark gelb bleibt.

Die trockene Masse wird hierauf unter gut ziehender Kapelle (wegen der Giftigkeit der Quecksilberdämpfe) gelinde erhitzt, später kräftig geglüht und gewogen. Resultate ausgezeichnet.

Enthält die Lösung außer Zink noch Alkalien, so scheidet man das Zink als Karbonat ab und führt es durch Glühen in Oxyd über. Zur Abscheidung des Zinkkarbonats versetzt man die in einer Porzellanschale befindliche, schwach saure, ammonsalzfreie Zinklösung, in der Kälte, tropfenweise mit Natriumkarbonatlösung bis zur beginnenden Trübung und erhitzt zum Sieden, wobei der größte Teil des Zinks als körniges Zinkkarbonat ausfällt. Nun fügt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf Sodalösung, bis die Lösung deutlich rosa wird. Auf diese Weise erhält man das Karbonat frei von Alkali, was nicht der Fall ist, wenn die heiße Lösung sofort mit einem Überschuß von Natriumkarbonat gefällt wird.²⁾ Der erhaltene Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis 20 Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen, getrocknet, der größte Teil des Niederschlags in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter in

¹⁾ Das Merkurioxyd bereitet man sich durch Fällen von Merkurichlorid mit reiner Kalilauge. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht durch Dekantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und bewahrt das Oxyd, im Wasser aufgeschlämmt, in einer Flasche mit weite am Hals auf. Eine größere Menge davon, ca. 5–10 g, dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

²⁾ Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz kann es vorkommen, daß keine Fällung entsteht. In diesem Fall setzt man Soda hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniaks.

der Platinspirale (S. 19) verascht, die Asche der Hauptmasse zugefügt, zunächst gelinde, dann kräftig über einem Teclubrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen. ¹⁾

3. Bestimmung als Sulfid.

Diese Bestimmung verwendet man, wenn es sich darum handelt, das Zink aus ammonsalzhaltigen Lösungen abzuscheiden oder von alkalischen Erden, Alkalien oder Metallen dieser Gruppe zu trennen. Hierbei kann man das Sulfid in ammoniakalischer oder in essigsaurer, ameisen-, citronen- oder rhodanwasserstoffsaurer Lösung erzeugen.

a) Fällung des Zinksulfids in ammoniakalischer Lösung.

Die schwachsaure Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit Natriumkarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, fügt für je 100 *ccm* Flüssigkeit 5 *g* Ammonacetat oder besser Ammonrhodanat und hierauf frisch bereitetes, farbloses Ammonsulfid in geringem Überschuß hinzu, füllt den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt 12—24 Stunden stehen. Ohne den Niederschlag aufzurühren, gießt man die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter Nr. 590. Den Niederschlag übergießt man mit einer Lösung, die in 100 *ccm* 5 *g* Ammonacetat oder Ammonrhodanat und 2 *ccm* Schwefelammonium enthält, schüttelt, läßt absitzen und gießt die trübe überstehende Lösung durch das Filter, fängt aber das Filtrat in einem frischen Becherglas auf und, sollte es trüb sein, so gießt man es nochmals durch das Filter. Das Dekantieren wiederholt man dreimal, bringt alsdann den Niederschlag aufs Filter und wäscht zuerst völlig mit der Waschflüssigkeit aus, indem man während der ganzen Operation das Filter voll hält, und zuletzt mit schwefelammonhaltigem Wasser. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon in einen gewogenen Roseschen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingesichert und die Asche der Hauptmasse zugefügt. Nun mischt man den Niederschlag mittels eines Platindrahtes, mit $\frac{1}{3}$ seiner Menge reinen Schwefels, bedeckt mit einer dünnen Schicht Schwefel, erhitzt, wie bei Mangan angegeben (S. 105), im Wasserstoffstrom, wägt

¹⁾ Enthält die Lösung Sulfate, so enthält das durch Natriumkarbonat erzeugte Zinkkarbonat stets basisches Zinksulfat, wodurch leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Bei Anwesenheit von Sulfaten ist es ratsam, das Zink als Sulfid abzuscheiden und als solches nach 3. zu bestimmen.

nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom das Sulfid und berechnet aus dessen Gewicht das Zink:

$$\begin{aligned} \text{ZnS} : \text{Zn} &= p : s \\ s &= \frac{\text{Zn} \cdot p}{\text{ZnS}} \end{aligned}$$

und in Prozenten, wenn a die angewandte Substanz ist:

$$\begin{aligned} a : \frac{\text{Zn}}{\text{ZnS}} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \text{ Zn}}{\text{ZnS}} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Zink.} \end{aligned}$$

b) Fällung des Zinksulfids aus saurer Lösung.

Die mit Ammoniak fast neutralisierte Lösung versetzt man mit Ammonchlorid oder Sulfat, fügt etwas Natrium- oder Ammonacetat hinzu und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach völligem Absitzen des Niederschlags gießt man die überstehende klare Lösung durch ein Filter, spült den Niederschlag mit 2—4% iger, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure und wäscht mit dieser Flüssigkeit vollständig aus und verfährt im übrigen, wie oben angegeben. Bemerken will ich noch, daß das aus saurer Lösung gefällte Zinksulfid weit weniger zur Bildung von kolloidalen Lösungen neigt wie das aus alkalischer Lösung gefällte, sich also weit besser filtrieren und waschen läßt.

4. Die elektrolytische Bestimmung des Zinks.

Bei Gegenwart von genügend Säure läßt sich das Zink mit Strömen von 0.5—1 Ampère nicht durch den Strom abscheiden, wohl aber durch stärkere Ströme.

Aus der Lösung des Kalium- und Natriumzinkats, wie aus der der komplexen Alkalizinkcyanide läßt sich das Zink leicht quantitativ abscheiden. Die beste Methode ist die folgende.

A. Methode von F. Spitzer.¹⁾

Man versetzt die Lösung des Zinksulfats (Chloride und Nitrate eignen sich hierzu nicht) mit einem Tropfen Phenolphthalein und hierauf mit Natronlauge bis zur bleibenden Rötung. Nun setzt man 20—25 *ccm* vierfach normaler Natronlauge hinzu, verdünnt auf 150 bis 200 *ccm* und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung der Netzelektrode mit einem Strom von 0.8—1 Ampère

¹⁾ F. Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. XI (1905), S. 401.

und 3—4 Volt Klemmenspannung. Nach drei Stunden ist die Elektrolyse beendet, wenn nicht mehr als 0.5 g Zink zugegen sind. Man zieht die Elektroden (ohne den Strom zu unterbrechen) bis auf die untersten Enden aus dem Bad, spült den oberen Teil derselben rasch mit Wasser ab, zieht sie dann vollends aus der Flüssigkeit heraus und spült vollends ab. Nun unterbricht man den Strom, wäscht die Kathode mit absolutem Alkohol und trocknet rasch über der Flamme, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. So abgeschieden bildet das Zink eine blaugraue fest haftende Schicht. Um sich von der völligen Abscheidung zu überzeugen, stellt man die Elektroden nochmals ins Bad, läßt den Strom noch eine halbe Stunde hindurch gehen und wägt wieder. Ganz geringe Zunahmen wird man auch hier immer konstatieren, da die Anode durch die alkalische Lösung beim Stromdurchgang nach der Abscheidung des Zinks in geringer Menge gelöst wird, so daß die Kathode beständig um einige Zehntel Milligramm zunimmt. Beträgt die Zunahme nach einer halben Stunde nicht mehr als 0.3 mg, so ist die Fällung beendet, wovon man sich durch Versetzen des Bades mit Schwefelnatrium überzeugen kann. Es darf dabei keine Fällung von Schwefelzink entstehen. Resultate stets etwas zu hoch.¹⁾

Zum Reinigen der Elektrode kocht man sie mit Salzsäure (1:2), spült gehörig mit destilliertem Wasser ab und glüht aus. Ein Verkupfern oder Versilbern der Netzelektrode ist nicht nötig, was bei Anwendung von Schalen empfohlen wird.

Bemerkung: Bei Gegenwart von zu wenig Natronlauge erhält man schwammiges, nicht fest haftendes Metall, daher halte man die oben angegebene Natronkonzentration ein.

Bei Gegenwart von Ammoniak gelingt die Abscheidung nicht. Hat man also die Zinkbestimmung in einer Ammonsalz enthaltenden Lösung auszuführen, so muß sie, bevor sie der Elektrolyse unterworfen wird, zuerst mit Natronlauge so lange gekocht werden, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sind außerdem Chloride oder Nitrate zugegen, so müssen diese durch Eindampfen mit Schwefelsäure vertrieben werden. Man verdampft zunächst im Wasserbad und erhitzt schließlich über freier Flamme, bis reichlich schwere Schwefelsäuredämpfe entweichen, und verfährt dann, wie oben angegeben.

B. Die Cyankaliummethode.²⁾

Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einem Tropfen Phenolphthalein, fügt Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung hin-

¹⁾ Ellwood B. Spear, Journ. Amer. Soc. XXXII (1910), S. 530. Die Versuche wurden in diesem Laboratorium von Herrn J. Plà y Janini bestätigt; er fand im Mittel von 14 Versuchen in 50 cem einer Zinksulfatlösung, die 0.1008 g Zn enthielt, 0.1014 g Zink, also ca. 0.6% zu hoch.

²⁾ Luckow, Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 1.

zu und hierauf Cyankaliumlösung, bis eine klare Lösung resultiert. Hierauf verdünnt man auf 150—200 *ccm* und elektrolysiert mit einem Strom von 0·5 Ampère. Dabei beträgt im Anfang die Spannung ca. 5·8 Volt, sie fällt aber während der Elektrolyse infolge der beim Stromdurchgang erzeugten Erwärmung. In 2—3 Stunden ist die Elektrolyse beendet.

Für andere Methoden zur elektrolytischen Bestimmung des Zinks vgl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin, 1908.

Trennung des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks von den alkalischen Erden.

Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit der Sulfide der Metalle dieser Gruppe und der Löslichkeit der Sulfide der alkalischen Erden.

Ausführung: Die neutrale Lösung der Chloride, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, versetzt man mit Chlorammonium, wenn nicht schon solches vorhanden ist, und hierauf auch tropfenweise mit frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht und die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelammonium riecht. Hierauf füllt man den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt zwölf Stunden stehen. Man filtriert und wäscht den Niederschlag genau, wie bei Zinksulfid angegeben (S. 118).

War die Menge der alkalischen Erden klein und das Ammonsulfid frei von Ammonkarbonat, so ist die Trennung nach einmaliger Fällung meist vollkommen; bei Anwesenheit von viel Calcium, Strontium, Baryum oder Magnesium enthält der Sulfidniederschlag stets etwas von diesen Körpern. In diesem Fall muß die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zweck trocknet man den gewaschenen Niederschlag, bringt so viel als möglich davon in eine Porzellanschale, äsichert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale, bedeckt letztere mit einem Uhrglas und behandelt zuerst mit verdünnter Salzsäure, erhitzt, nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, zum Sieden, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt nun ganz wenig konzentrierte Salpetersäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockne, fügt etwas konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockne, um etwa gebildete Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockene Masse befeuchtet man mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und

¹⁾ Beilstein und Jawein, B. B. 12 (1879), S. 446.

²⁾ Millot, Bull. de la Soc. chim. 37 (1882), S. 339.

filtriert den ausgeschiedenen Schwefel ab, der, falls Baryum zugegen ist, immer geringe Mengen Baryumsulfat enthält, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt das zurückbleibende Baryumsulfat. Das Filtrat wird dann, wie oben geschildert, noch einmal mit Schwefelammonium gefällt etc.

Bei Anwesenheit von Nickel achte man darauf, daß kein großer Überschuß von Ammonsulfid zur Fällung benützt wird, weil sonst leicht Nickel in Lösung geht (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 136). In allen Fällen prüfe man das Filtrat auf Nickel, indem man es mit Essigsäure eben ansäuert, zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff einleitet. Entsteht hiebei eine geringe schwarze Fällung, so wird sie abfiltriert, der Niederschlag mit dem Hauptniederschlag vereinigt und mit diesem weiter verarbeitet (vgl. S. 123 ff.). Das Filtrat, welches die alkalischen Erden enthält, wird durch Eindampfen zur Trockene und schwaches Glühen von Ammonsalzen befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach S. 66 ff. weiter verarbeitet.

Bemerkung: Das zu dieser Trennung dienende Ammonsulfid muß frei von Ammonkarbonat sein. Da aber jedes Ammoniak des Handels solches enthält, so darf man es zur Darstellung des Ammonsulfids nicht ohne weiteres verwenden; es muß vorher, wie folgt, von Kohlensäure befreit werden.

Darstellung von kohlensäurefreiem Ammoniak.

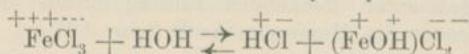
Man versetzt ca. 500 *ccm* konzentriertes Ammoniak mit ca. 10 *g* frisch gelöschtem Kalk in einem 1 *l* fassenden und mit Kühler versehenen Kolben, verschließt den Kühler mittels eines Natronkalkrohrs und läßt unter häufigem Umrühren einen Tag stehen. Hierauf kocht man 300–400 *ccm* Wasser in einem Kolben, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, welche zuerst konzentrierte Kalilauge, dann einen Natronkalkturm passiert hat, und läßt im Luftstrom erkalten. Nun stellt man den Kolben mit Ammoniak auf ein Wasserbad, so daß der Kühler schräg nach aufwärts geht, und verbindet diesen mit dem Einleitungsrohr des mit dem ausgekochten Wasser gefüllten Kolbens. Jetzt erhitzt man das Wasserbad, wobei das Ammoniak aus dem erhitzten Kolben entweicht und vom Wasser in der Vorlage vollständig absorbiert wird. Mit diesem Ammoniak nun stellt man das nötige Schwefelammonium dar, indem man einen Teil desselben mit Schwefelwasserstoff sättigt.

Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

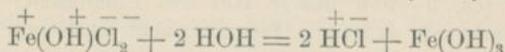
Man bezeichnet diese Trennung oft als die der Monoxyde von den Sesquioxiden; die Bezeichnung paßt aber nicht für Titan- und Uranylderivate.

Nach der Baryumkarbonatmethode.

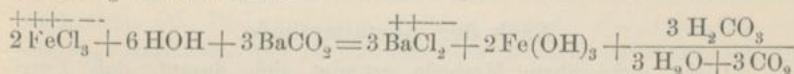
Diese Methode beruht darauf, daß Ferri-, Aluminium- und Chromsalze (ebenso Titan- und Uranylsalze) durch Baryumkarbonat in der Kälte gefällt werden, während Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, ebenso Ferrosalze nicht gefällt werden. Die dreiwertigen Metallsalze werden durch Wasser stark hydrolytisch dissoziiert:



Es bildet sich freie Säure und basisches Salz, dessen Zusammensetzung abhängig ist von der Menge des Wassers und von der Temperatur. Entfernen wir die freie Säure durch Zusatz von Baryumkarbonat, so wird das Gleichgewicht gestört und die Hydrolyse schreitet vorwärts, bis schließlich unlösliches Hydroxyd entsteht:



Das Baryumkarbonat neutralisiert bloß die durch die Hydrolyse freigewordene Säure und die Gesamtreaktion findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Die zweiwertigen Metallsalze werden in der Kälte nicht hydrolytisch gespalten und daher durch Baryumkarbonat nicht gefällt. In der Hitze dagegen werden sie merklich hydrolytisch gespalten und dann auch durch Baryumkarbonat gefällt.

Ausführung: Die in einem Erlenmeyerkolben befindliche schwachsaure Lösung der Chloride oder Nitrate, nicht aber der Sulfate, versetzt man tropfenweise mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure zum Verschwinden gebracht wird. Hierauf setzt man in Wasser aufgeschlämmtes, reines Baryumkarbonat¹⁾ hinzu, bis nach längerem Umschütteln ein kleiner Überschuß davon am Boden des Kolbens sichtbar wird. Nun verschließt man den Kolben und läßt mehrere Stunden unter häufigem Schwenken stehen. Dann wird die klare Flüssigkeit dekantiert, der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt und nochmals dekantiert. Die Dekantation wiederholt man dreimal, bringt den Niederschlag schließlich auf das Filter und wäscht völlig mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alles Eisen, Aluminium, Chrom, Titan und Uran, nebst dem Überschuß des Baryumkarbonats. Das Filtrat enthält die zweiwertigen Metalle nebst Baryumchlorid.

Den Niederschlag löst man nun in verdünnter Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure völlig zu vertreiben, und trennt Eisen, Alumi-

¹⁾ Das Baryumkarbonat muß frei von Alkalikarbonat sein.

nium und Chrom (Titan und Uran) vom Baryum¹⁾ durch doppelte Fällung mit Schwefelammonium, nach S. 123, worauf die Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms (Titans und Urans) nach S. 92 und 97 vorgenommen wird.

Das Filtrat, welches die Monoxyde nebst Baryumchlorid enthält, befreit man von Baryum durch sorgfältige Fällung der mit Salzsäure angesäuerten kochenden Lösung mittels Schwefelsäure,²⁾ filtriert und trennt die Monoxyde nach Seite 127.

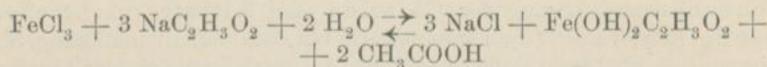
Bemerkung: Die obige Trennung der Sesquioxyde von den Monoxyden ist nicht vollkommen sicher bei Gegenwart von Nickel und Kobalt. In diesem Fall, besonders bei Anwesenheit von viel Eisen, enthält der durch Baryumkarbonat erzeugte Niederschlag stets kleine Mengen Nickel und Kobalt. Versetzt man aber die Lösung mit Salmiak (ca. 3—5 g auf je 100 ccm Flüssigkeit) und hierauf mit Baryumkarbonat, so ist die Trennung auch in diesem Falle sicher.

Trennung des Eisens, Aluminiums, Titans (nicht aber des Chroms und Urans) von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Nach der Acetatmethode.

Diese altbewährte Methode gründet sich darauf, daß Ferri-(Aluminium-) und Titanacetat in verdünnter Lösung in der Wärme hydrolytisch in Essigsäure und basische unlösliche Acetate zerlegt werden, während die Acetate der zweiwertigen Metalle unzerlegt bleiben.

Aus der Gleichung:



geht hervor, daß die Lösung infolge der Abspaltung der Essigsäure sauer reagieren muß. Allzu sauer darf die Lösung nicht sein, weil sonst die Fällung des Eisens nicht quantitativ wird. Die schädliche Wirkung der freien Säure, der Wasserstoffionen, läßt sich in allen Fällen beheben durch Zusatz eines großen Überschusses von Alkaliacetat, aber dann fällt in der Regel etwas Mangan mit dem Eisen aus, weshalb man den Eisenniederschlag nach dem Filtrieren von neuem löst und wieder mit Acetat fällt. Die Methode in dieser Form gibt stets richtige Resultate ist aber umständlich.

¹⁾ Meistens findet man die Angabe, daß man das Baryum zuerst mit Schwefelsäure ausfällen und erst dann die Trennung des Eisens, Aluminiums etc. vornehmen soll. Da aber mit dem Baryumsulfat stets kleine Mengen der schweren Metalle mitgefällt werden, so halte ich das oben angegebene Verfahren für richtiger.

²⁾ Oder besser, wie oben angegeben, durch doppelte Fällung mit Ammonsulfid.

Ausführung: Man versetzt die schwach saure Lösung der Chloride in einem geräumigen Becherglase in der Kälte mit Natriumkarbonatslösung, bis eine bleibende Opaleszenz entsteht, fügt hierauf einige Tropfen verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden der Trübung hinzu und dann für je 0·1—0·2 g Eisen oder Aluminium $1\frac{1}{2}$ —2 g Natrium- oder Ammoniumacetat, verdünnt auf 300—400 *ccm* mit siedend heißem Wasser, kocht 1 Minute und entfernt die Flamme (durch langes Kochen wird der Niederschlag schleimig und läßt sich schlecht filtrieren), läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert sofort heiß durch ein Faltenfilter und wäscht dreimal durch Dekantation mit heißem Wasser, dem man etwas Natrium- oder Ammoniumacetat zugefügt hat. Nun breitet man das Filter samt Niederschlag auf eine Glasplatte aus, spült den größten Teil des Niederschlags in eine Porzellanschale ab und löst den am Filter haftenden Rest durch abwechselndes Aufspritzen von konzentrierter Salzsäure und heißem Wasser und verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade fast zur Trockne ein und wiederholt die Fällung mit Natrium- oder Ammoniumacetat, wie oben geschildert. Den filtrierten und gewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure und trennt Eisen von Aluminium nach Seite 92. Die vereinigten Filtrate, welche die Monoxyde enthalten, versetzt man mit 10—20 *ccm* konzentrierter Salzsäure, um eine Ausscheidung von schwerlöslichem Braunstein zu verhüten, verdampft fast zur Trockne, löst in wenig Wasser, fällt Mangan, Nickel, Kobalt und Zink mittels Schwefelammonium nach Seite 123 und bewirkt die Trennung nach S. 129.

Bemerkung: Diese Methode erfordert Übung. Sie eignet sich ganz speziell zur Scheidung des Eisens und Titans von den Monoxyden; die Abscheidung des Aluminiums ist meistens nicht vollkommen, namentlich wenn dieses Metall vorherrscht; man wird daher in solchen Fällen die Baryumkarbonatmethode mit Vorteil anwenden. Wenn es sich nur um die

[Trennung des Eisens von Mangan

handelt, so verfährt man nach einer der folgenden Abänderungen der Acetatmethode, nach denen eine vollkommene Trennung nach einmaliger Fällung erreicht wird.

a) Nach O. Brunck.¹⁾

Die saure Lösung, welche bis zu 0·3 g Eisen enthalten darf, versetzt man für je 0·1 g Eisen mit 0·35 g Kaliumchlorid oder 0·26 g Chlorammonium, verdampft im Wasserbad zur Trockne, zer-

¹⁾ Ch. Ztg. 1904, Bd. I. S. 513. Vgl. auch W. Funk, Zeitschr. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 181.

drückt den Rückstand mit einem Glasstab und erhitzt noch 5–10 Minuten. Nun ist fast alle Mineralsäure entfernt. Man löst den Salzurückstand in 10–20 *ccm* Wasser auf, versetzt für je 0.1 *g* Eisen mit 1.5 *g* kristallisiertem Natriumacetat, das man vorher in wenig Wasser löst und schwach mit Essigsäure ansäuert.¹⁾ Nun verdünnt man bei 0.2 *g* Eisen mit heißem Wasser auf 400–500 *ccm*, erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden, läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert und wäscht mit heißem Wasser aus. Hierauf löst man den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure, fällt das Eisen mit Ammoniak, filtriert, trocknet und verbrennt im Porzellantiegel nach S. 76. Das Filtrat vom basischen Eisenacetat oder sicherer die vereinigten Filtrate²⁾ werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure fast zur Trockene verdampft, der Salzurückstand in wenig Wasser gelöst, Mangan Nickel, Kobalt und Zink mittels Schwefelammonium nach S. 123 gefällt und nach S. 129 getrennt.

b) Nach A. Mittasch.³⁾

Man versetzt die schwach saure Lösung, die bis zu 0.3 *g* Eisen enthalten und ca. 100 *ccm* betragen darf, unter stetem Umrühren aus einer Pipette oder Bürette mit Ammonkarbonatlösung (200 *g* des käuflichen Salzes zu 1 *l* gelöst), bis der Niederschlag langsam zu verschwinden beginnt, und hierauf mit verdünnter Ammonkarbonatlösung (50 *ccm* der vorigen Lösung werden auf 1 *l* verdünnt), bis ein geringer Niederschlag auftritt, der trotz Rührens innerhalb 1–2 Minuten nicht wieder verschwindet. Nun fügt man 3 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Essigsäure hinzu und rührt um, bis der Niederschlag gelöst ist, verdünnt mit 400 *ccm* heißem Wasser, erhitzt zum beginnenden Sieden, wobei meist ein Teil des Eisens ausfällt, fügt erst jetzt 20 *ccm*⁴⁾ Ammonacetatlösung (60 *g* des käuflichen Salzes zu 1 *l* gelöst) und erhitzt noch eine Minute. Ohne das Absitzen des Niederschlags abzuwarten, filtriert und wäscht man den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

¹⁾ Das kristallisierte Natriumacetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$) enthält meistens etwas Natriumkarbonat, das zerstört werden muß.

²⁾ Das ammoniakalische Filtrat des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt, bevor es mit dem Filtrat des basischen Eisenacetats vereinigt wird, um einer Abscheidung von Mangan vorzubeugen.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), S. 508.

⁴⁾ Das käufliche Ammonacetat hat die Formel $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. In Ermangelung des käuflichen Salzes vermischt man 500 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. NH_3 mit 50 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Essigsäure; die Lösung muß schwach sauer reagieren. Von der so bereiteten Lösung verwendet man zur Fällung des Eisens 10 *ccm* + 5 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Essigsäure und zum Lösen des durch Ammonkarbonat erzeugten Niederschlags 10 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Essigsäure.

Die an der Gefäßwandung haftenden geringen Mengen des Niederschlags löst man in wenigen Tropfen Salzsäure, fällt das Eisen mit Ammoniak und filtriert das Eisenhydroxyd durch ein besonderes Filter. Beide Filter werden nun getrocknet, wie oben angegeben, verbrannt und das Fe_2O_3 gewogen.

Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Nach der Natriumsuccinatmethode.

Diese Methode, welche namentlich dann Verwendung findet, wenn viel Ferrisalz neben wenig Mangan, Nickel etc. vorhanden ist, beruht darauf, daß das Ferrieisen aus neutraler Lösung durch neutrale Alkalisuccinatlösung quantitativ als hellbraunes Ferrisuccinat gefällt wird, während Mangan, Nickel etc. in Lösung bleiben.

Ausführung: Man versetzt die Lösung, welche das Eisen in der Ferriform enthält, falls freie Säure zugegen ist, mit Ammoniak bis zur rotbraunen Färbung. Hierauf fügt man neutrales Natrium- oder Ammoniumacetat bis zur tief braunroten Färbung hinzu und dann Alkalisuccinatlösung (bernsteinsaures Natrium), erwärmt gelinde, läßt erkalten, filtriert und wäscht zunächst viermal mit kaltem Wasser, dann mit warmem, ammoniakhaltigem Wasser, bis 20 Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Durch das Auswaschen mit Ammoniak geht das Ferrisuccinat in Ferrihydroxyd über, welches nach dem Trocknen und Glühen im Porzellantiegel gewogen wird. War gleichzeitig Aluminium zugegen, so bestimmt man es im geglühten Rückstand nach S. 92 ff. Die im Filtrat befindlichen zweiwertigen Metalle scheidet man am besten mit Ammonsulfid ab und trennt sie wie folgt.

Trennung der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe voneinander.

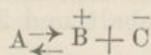
Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt und Mangan.

Alle hieher gehörenden Trennungsmethoden fußen auf der geringen Löslichkeit des Zinksulfids und der leichten Löslichkeit der übrigen Sulfide im Entstehungszustand.¹⁾ Zum besseren Verständnisse dieser Methoden wollen wir einige Bemerkungen über den Vorgang der Lösung von Elektrolyten vorausschicken.

¹⁾ Fertiggebildetes Nickel- und Kobaltsulfid sind in verdünnten Säuren unlöslich. Man nimmt an, daß Nickel- und Kobaltsulfid in zwei allotropischen Modifikationen existieren, wovon die eine löslich, die andere unlöslich ist. Die lösliche Form ist nicht isoliert worden.

Löslichkeitsprodukt.

Da kein Körper in Wasser ganz unlöslich ist, so ist jede Lösung, in welcher ein Niederschlag erzeugt wird, mit diesem Körper gesättigt, und zwar ist (nach Ostwald) der gelöste Teil praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert. Der Körper A, bestehend aus den einwertigen Elementen B und C, zerfällt in wässriger Lösung nach dem Schema:



Bezeichnet man die Konzentration der Ionen B und C mit [B] und [C] und die des nicht dissoziierten Teiles mit [A], so gilt nach dem Massenwirkungsgesetze für eine bestimmte Temperatur die Beziehung:

$$\frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \text{konstant.}$$

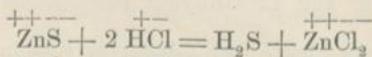
Jede Vergrößerung von [B] oder [C] bedingt eine Vergrößerung von [A] und, da die Lösung mit A bereits gesättigt ist, eine neue Ausscheidung dieses Körpers.

Man nennt dasjenige Produkt ([B.C]), welches, wenn überschritten, eine Übersättigung der Lösung durch A und daher eine Ausscheidung desselben verursacht, das Löslichkeitsprodukt. Wenn also das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, so ist die Flüssigkeit in bezug auf den festen Körper A übersättigt; und ist das Löslichkeitsprodukt nicht erreicht, so wirkt die Flüssigkeit lösend auf den festen Körper.

Vorgang bei dem Lösen von Sulfiden in Säuren.

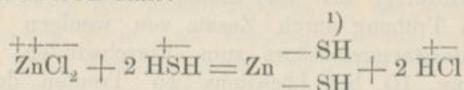
Nach obigem ist die Lösung eines Sulfids in einer Säure, z. B. des Zinksulfids wie folgt aufzufassen:

Übergießen wir das Sulfid mit Wasser, so geht ein Teil desselben in Lösung, bis das Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Der gelöste, meist sehr kleine Teil ist größtenteils in Ionen gespalten. Fügt man nun der Lösung eine Säure zu, so werden deren positive Wasserstoffionen mit den negativen Schwefelionen zu unelektrischem Schwefelwasserstoff zusammentreten, der als sehr schwache Säure nur zu sehr geringem Teil dissoziiert ist und dadurch eine Abnahme der Schwefelionen bedingt,



wodurch das Löslichkeitsprodukt des Schwefelzinks nicht erreicht wird; die Flüssigkeit wirkt lösend auf das feste Zinksulfid ein, es

geht daher noch mehr Zinksulfid in Lösung und obiger Ausgleich zwischen Wasserstoff- und Schwefelionen wiederholt sich, bis schließlich alles Zinksulfid gelöst ist. Die Löslichkeit eines Sulfids in einer Säure ist daher um so größer, je größer dessen Löslichkeitsprodukt und je größer die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Wollen wir also Zink aus der neutralen Lösung einer seiner anorganischen Verbindungen mittels Schwefelwasserstoff abscheiden, so zeigt uns folgende Überlegung den Weg: Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mineralsalzlösung des Zinks, so scheidet sich wohl Zinksulfid aus, aber mit der Zunahme des Zinksulfids findet eine Anhäufung von Wasserstoffionen statt:



Die Ausfällung ist demzufolge eine unvollständige. Vollständig können wir sie machen, wenn wir die Anhäufung der Wasserstoffionen verhindern. Dies kann geschehen, indem man die freigewordene Mineralsäure in dem Maße, wie sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht, durch eine schwache Säure, eine solche ersetzt, die nur wenig elektrolytisch dissoziiert ist und daher eine Lösung mit wenigen Wasserstoffionen liefert.²⁾

Auf diesem Prinzip beruht die

Methode von Smith und Brunner.³⁾

Ausführung: Die chlorwasserstoffsäure Lösung der vier Metalle versetzt man so lange mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die man durch Zusatz von einigen wenigen Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder in Lösung bringt. In diese fast neutrale Lösung leitet man fünf Minuten lang Schwefelwasserstoff in der Kälte ein, fügt hierauf einige Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Natrium- oder Ammoniumacetatlösung hinzu und leitet weiter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 *ccm* 2 *g* Ammonsalz (Chlorid, Sulfat oder Rhodanat) enthält, und bestimmt das Zink entweder als Oxyd oder als Sulfid nach einer der auf Seite 117 ff. angegebenen Methoden.

¹⁾ Das $\text{Zn}(\text{SH})_2$ zerfällt dann sofort weiter in ZnS und H_2S .

²⁾ Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle vgl. L. Bruner und J. Zawadzki, Chem. Zentrabl. 1910, S. 5.

³⁾ Chem. Zentrabl. 1895, 26.

Bemerkung: Da man die Menge der freigewordenen Mineralsäure nicht kennt, so kann man nicht ganz genau die richtige Menge des Alkaliacetats treffen und hierin liegt eine Unsicherheit der Methode. Fügt man zu viel Alkaliacetat hinzu, so fällt leicht etwas Nickel- oder Kobaltsulfid aus (an der Graufärbung des Zinksulfids zu erkennen). Setzt man zu wenig hinzu, so bleibt leicht Zink in Lösung. Viel sicherer läßt sich diese Trennung nach der

Methode von Cl. Zimmermann ¹⁾

ausführen.

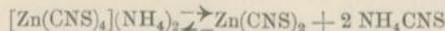
Ausführung: Die schwachsaure Lösung versetzt man mit Natriumkarbonatlösung, bis eine kleine bleibende Trübung entsteht, und bringt die Trübung durch Zusatz von wenigen Tropfen ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Verschwinden, fügt auf je 80 *ccm* Lösung 10 bis höchstens 15 Tropfen doppeltnormaler Salzsäure, ²⁾ hierauf 10 *ccm* Ammonrhodanatlösung (1 : 5) hinzu, erhitzt auf ca. 70° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Anfangs trübt sich die Lösung nur wenig, ³⁾ aber nach einiger Zeit scheidet sich das rein weiße Zinksulfid in immer dichter werdenden Wolken aus. Ist die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so stellt man das Glas bedeckt an einen mäßig warmen Ort, bis der Niederschlag sich völlig abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint, filtriert und wäscht aus, wie oben bei der Smith-Brunnerschen Methode angegeben.

Aus dem Filtrat scheidet man Nickel, Kobalt und Mangan mittels Schwefelammonium ab und trennt sie nach Filtration und Lösen in Königswasser nach S. 134.

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 199 (1879), S. 3; ferner 204 (1880), S. 226.

²⁾ Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ist unumgänglich notwendig, weil sonst Nickelsulfid mit dem Zinksulfid niedergeschlagen wird. G. H. Kramers, welcher diese Methode einer genauen Prüfung in diesem Laboratorium unterzog, fand die Trennung, ohne Zusatz von Mineralsäure, besonders bei Gegenwart von viel Nickel und wenig Zink, unzureichend.

³⁾ Da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammonrhodanathaltige Lösung das Zink nur allmählich als Sulfid ausfällt, so können ursprünglich nur sehr wenige freie Zinkionen in der Lösung vorhanden sein. Die vier Metalle sind zum Teil als komplexe Rhodanate von der Formel $[R(CNS)_4](NH_4)_2$ in der Lösung vorhanden. Das Zinksalz (die übrigen auch) wird in geringer Menge, ähnlich dem Karnallit (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 9) nach dem Schema:



zerfallen und das Zinkrhodanat durch Schwefelwasserstoff in unlösliches Sulfid verwandelt werden, welches sich ausscheidet. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, das sich sofort wieder herstellt etc., bis alles Zink als Sulfid ausgefällt ist.

Bemerkung: Welche Rolle spielt das Ammonrhodanat bei dieser Trennung? Gewiß nicht dieselbe Rolle wie das Ammonacetat in der oben besprochenen Smith-Brunnerschen Methode, denn die Rhodanwasserstoffsäure ist nicht wie die Essigsäure eine schwache, sondern eine sehr starke Säure, fast ebenso stark wie die Chlorwasserstoffsäure, von welcher wir wissen, daß die Dissoziation durch Neutralsalze derselben Säure kaum beeinflußt wird.

Wahrscheinlich wirkt das Ammonrhodanat rein aussalzend (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 82).

Durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Zinksalz entsteht Zinksulfid in hydrogeler und in hydrosoler Form, welch letztere durch das Ammonrhodanat in das unlösliche Hydrogel verwandelt wird. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muß die Trennung des Zinks vom Nickel etc. ebensogut aus chlorammonium- oder ammoniumsulfathaltiger Lösung, wie aus ammonrhodanathaltiger Lösung gelingen, was in der Tat der Fall ist (vgl. die folgende „Aussalzmethode“).

Aussalzmethode.

Da die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt aus schwach mineral-saurer Lösung bei Gegenwart von Ammonrhodanat möglich ist, so war zu vermuten, daß die Trennung in schwach mineral-saurer Lösung, bei Gegenwart irgend eines Ammonsalzes einer starken Säure, ¹⁾ sich ebenso glatt ausführen ließe. Diese Vermutung wurde durch Versuche, welche G. H. Kramers auf Veranlassung des Verfassers ausführte, bestätigt.

Ausführung: Die neutrale Lösung ²⁾, welche das Nickel und Zink entweder in Form von Sulfat oder Chlorid enthält (und zwar soll die Summe der Oxyde ca. $\frac{1}{4}\%$ der Lösung betragen), versetzt man für je 80—100 *ccm* mit 10—15 Tropfen doppelnormaler Salzsäure und etwa 2 *g* Ammonsulfat oder Ammonchlorid (bezogen auf die Gesamtmenge Flüssigkeit) und leitet bei ca. 50° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein; hierauf läßt man das rein weiße Zinksulfid in der Wärme absitzen und verfährt dann weiter, wie bei der Zimmermannschen Methode beschrieben.

Belege: Zur Ausführung der folgenden Trennungen wurde eine Zinksulfatlösung mit 5.890 *g* Zink im Liter und eine Nickel-sulfatlösung mit 5.320 *g* Nickel im Liter verwendet.

¹⁾ Oder irgend eines anderen Alkalisalzes, z. B. eines Kaliumsalses etc.

²⁾ Ist die Lösung sauer, so wird sie wie bei der vorigen Methode mit Soda neutralisiert.

| NH ₄ Cl | (NH ₄) ₂ SO ₄ | | NH ₄ CNS | | Anzahl ccm ZnSO ₄ | Anzahl ccm NiSO ₄ | ccm Wasser | Tropfen 2 nHCl 1 nHCl | ccmNH ₄ CNS 1:5 | ccm (NH ₄) ₂ O ₄ 1:5 | ccm NH ₄ Cl 1:5 | Gefundenes Zn | Berechnetes Zn | Gefundenes Ni | Berechnetes Ni |
|--------------------|---|-----|---------------------|----|---------------------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | 0 | 20 | 20 | 60 | | | | | | | | | | | |
| 20 | 60 | 100 | 34 | — | 20 | — | — | 3 | 5 | — | — | 0·1188 | 0·1178 | 0·1072 | 0·1064 |
| 60 | 20 | — | — | — | 20 | — | — | 3 | 5 | — | — | 0·3553 | 0·3534 | 0·1051 | 0·1064 |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 10 | 10 | — | — | 0·1184 | 0·1178 | 0·3206 | 0·3192 |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 15 | 10 | — | — | 0·1182 | 0·1178 | — | — |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 30 | 10 | — | — | 0·1189 | 0·1178 | — | — |
| 20 | 20 | — | — | — | 20 | — | — | 5 | — | 5 | — | 0·1173 | 0·1178 | — | — |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 6 | — | 10 | — | 0·3536 | 0·3534 | 0·1082 | 0·1064 |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 12 | — | 10 | — | 0·1184 | 0·1178 | — | — |
| 20 | 60 | — | — | — | 20 | — | — | 12 | — | 20 | — | 0·1168 | 0·1178 | — | — |
| 20 | 60 | 60 | — | — | 20 | — | — | 8 | — | 5 | — | 0·1184 | 0·1178 | 0·1064 | 0·1064 |
| 20 | 60 | 20 | 110 | 8 | — | — | — | 8 | — | 10 | — | 0·3542 | 0·3534 | — | — |
| 20 | 60 | 100 | 24 | — | — | — | — | 20 | — | 20 | — | 0·1168 | 0·1178 | — | — |
| 0 | 20 | 60 | 8 | — | — | — | — | — | — | 5 | — | 0·1182 | 0·1178 | 0·1074 | 0·1064 |
| 60 | 20 | 110 | 8 | — | — | — | — | — | — | 10 | — | 0·3552 | 0·3534 | — | — |
| 20 | 60 | 100 | 34 | — | — | — | — | — | — | 20 | — | 0·1190 | 0·1178 | — | — |

Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.

Man versetzt die Lösung der Chloride oder Sulfate mit Natriumkarbonat im Überschuß, säuert stark mit Essigsäure an, fügt für je 1 g Nickel oder Kobalt 5 g Ammonacetat hinzu, erhitzt die 100—200 ccm betragende Flüssigkeitsmenge auf ca. 70—80° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Mangan ist in Lösung, Nickel und Kobalt im Niederschlag.

Bemerkung: Oft enthält das Filtrat noch geringe Mengen Nickel und Kobalt. Um diese abzuscheiden, konzentriert man das Filtrat, fügt etwas farbloses Schwefelammonium hinzu und säuert mit Essigsäure schwach an, erwärmt und filtriert. Hatten sich geringe Mengen schwarzen Nickel- oder Kobaltsulfids abgeschieden, so prüfe man das Filtrat hievon in gleicher Weise etc., bis sich keine schwarzen Flocken mehr ausscheiden.

Trennung des Kobalts von Nickel.

α) Nach der Methode von Tschugaeff-Brunck. ¹⁾

Diese Methode ist nach den Erfahrungen im hiesigen Laboratorium die rascheste und genaueste zur Bestimmung des Nickels neben Kobalt.

Prinzip: Sie beruht darauf, daß Nickel mittels Dimethylglyoxim aus schwach ammoniakalischer oder natriumacetathaltiger Lösung quantitativ als Nickeloxim gefällt wird (vgl. Seite 108), Kobalt dagegen nicht.

¹⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, S. 1848.

Ausführung: Ist die Menge des Kobalts geringer oder gleich der Menge des Nickels, so verfährt man genau so, als wäre Nickel allein vorhanden; bei größeren Kobaltmengen verwendet man die doppelte bis dreifache Menge der alkoholischen Dimethylglyoximlösung zur Fällung und verfährt im übrigen nach Seite 108. Zur Bestimmung des Kobalts teilt man die Lösung in zwei Teile, in dem einen Teil bestimmt man, wie S. 108 angegeben, das Nickel, im anderen, nach Seite 114, beide Metalle elektrolytisch und ermittelt aus der Differenz das Kobalt. Ist nur wenig Substanz vorhanden, so scheidet man zunächst beide Metalle durch Elektrolyse ab, löst sie nach dem Wägen in Salpetersäure (die Elektrode muß dabei ganz von der Säure bedeckt und die Lösung ca. 20 Minuten gekocht werden), verdampft die Lösung auf ein kleines Volumen und bestimmt das Nickel, wie oben angegeben. Ich kann diese Methode auf das wärmste empfehlen.

b) Nach der Kaliumnitritmethode von N. W. Fischer.¹⁾

[Modifikation Brunck.²⁾]

Man dampft die überschüssige Säure enthaltende Lösung in einer Porzellanschale zur Trockene, versetzt den Rückstand mit 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure und 5—10 *ccm* Wasser. Dann versetzt man die Lösung in der Schale tropfenweise mit reiner Kalilauge, bis eben zur alkalischen Reaktion, löst den Niederschlag in möglichst wenig Eisessig, fügt die Hälfte des Volumens an 50%iger Kaliumnitritlösung³⁾ hinzu und hierauf etwa 10 Tropfen Essigsäure, rührt um und läßt 24 Stunden stehen. Die Fällung ist nach dieser Zeit fast immer beendet. Man überzeuge sich aber stets davon, indem man eine Probe des noch nicht mit Waschflüssigkeit verdünnten Filtrats mit noch einigen Kubikzentimetern Kaliumnitritlösung versetzt. Scheidet sich in dieser Probe nach einstündigem Stehen nichts mehr aus, so ist die Fällung beendet. Nachdem alle Flüssigkeit filtriert ist, spült man den in der Schale befindlichen Niederschlag mit dem Filtrat auf das Filter und wäscht mit einer 10%igen Kaliumacetatlösung aus, bis 1 *ccm* des Filtrats nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Kochen mit 1 *ccm* 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung keine Nickelreaktion gibt, was nach 4maligem Auswaschen meist der Fall sein wird. Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in eine nicht zu kleine Porzellanschale, bedeckt mit einem Uhrglas, säuert sorgfältig mit

¹⁾ N. W. Fischer, Pogg. Ann. 71 (1847), S. 545.

²⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, S. 1847.

³⁾ Das Kaliumnitrit des Handels enthält fast immer KOH und K₂CO₃, weshalb man mit Essigsäure neutralisieren muß. Unterläßt man dies, so wird der Kobaltniederschlag durch Nickel verunreinigt.

Schwefelsäure an und erwärmt im Wasserbad, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Die am Filter noch haftende geringe Menge des Niederschlags wird durch Aufgießen von verdünnter warmer Schwefelsäure gelöst, die Lösung in die Schale zur Hauptmenge gebracht, im Wasserbad soweit als möglich verdampft und dann im Luftbad bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und bestimmt das Kobalt nach Seite 116 elektrolytisch.¹⁾ Ist man für die elektrolytische Bestimmung nicht eingerichtet, so löst man den Nitritniederschlag in Salzsäure, kocht, um die salpetrigen Dämpfe zu vertreiben, und bestimmt in dieser Lösung das Kobalt nach Seite 116 (b).

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz zuverlässige Resultate, vorausgesetzt, daß die Lösung frei von alkalischen Erden ist. In diesem letzteren Fall fällt das Nickel mit aus (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 138.)

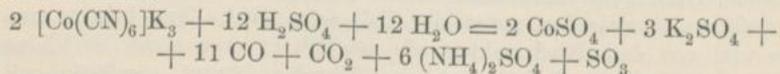
c) Nach Liebig's Cyankaliummethode.²⁾

Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der komplexen Cyanverbindungen beider Metalle zu Brom oder Chlor in alkalischer Lösung (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 137 und 143.)

Ausführung: Man versetzt die neutrale Lösung, die außer Nickel, Kobalt und Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, mit reinstem, 98%igem Cyankalium im Überschuß, fügt 5 g reines Kaliumhydroxyd und hierauf, unter beständigem Umrühren, Bromwasser hinzu, bis kein Nickelhydroxyd mehr gefällt wird. Man muß Sorge tragen, daß die Lösung bis zum Schluß stark alkalisch bleibt; hievon hängt das Gelingen dieser schönen Methode ab.

Ist die Fällung beendet, so verdünnt man mit kaltem Wasser, filtriert, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt das Nickel nach Seite 108 oder 109.

Im Filtrat befindet sich das Kobalt als Kobaltkaliumcyanid. Man dampft die Flüssigkeit, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbad so weit als möglich ein, fügt noch konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt über freier Flamme, bis dichte weiße Nebel entweichen und kein Aufbrausen mehr konstatiert werden kann:



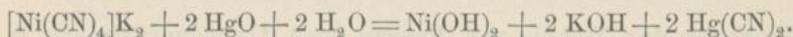
¹⁾ In einer Lösung, welche 0.0422 g Ni und 0.0406 g Co enthält, fand Herr Dr. C. Mayr in diesem Laboratorium Ni = 0.0420 — 0.0416 — 0.0421 — 0.0419 und Co = 0.0417 — 0.0411 — 0.0405 — 0.0406. Bei der Fällung des Kobalts aus salpetersaurer Lösung und Waschen des Niederschlags mit Kaliumnitritlösung war der Niederschlag stets nickelhaltig.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 65, S. 244, ferner 87, S. 128.

Die erkaltete blaue Masse löst man in Wasser, fällt das Kobalt elektrolytisch oder man fällt mit Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser, filtriert, trocknet und bestimmt nach Seite 116 als Metall.

d) Liebigs Merkurioxydmethode.

Diese Methode gründet sich darauf, daß Nickelokaliumcyanid, wie fast alle anderen komplexen Cyanverbindungen, durch Quecksilberoxyd zersetzt, das Kobaltcyanid dagegen nicht zersetzt wird:



Ausführung: Man versetzt die neutrale Lösung mit reinem Cyanid in geringem Überschuß, erwärmt in bedeckter Schale mindestens eine Stunde im Wasserbad, um das Kobaltcyanid in Kobaltcyanid überzuführen (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 143). Hierauf versetzt man die Lösung mit reinem, in Wasser suspendiertem, feuchtem, gelbem Merkurioxyd und erhitzt längere Zeit unter öfterem Umrühren im Wasserbad. Nach 1—2 Stunden ist die Umsetzung beendet; man verdünnt etwas mit heißem Wasser und filtriert den Rückstand, bestehend aus Nickelhydroxyd und dem überschüssigen Merkurioxyd ab, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle (wegen der giftigen Quecksilberdämpfe) und führt das zurückbleibende Nickeloxyd nach S. 115 in Metall über, welches gewogen wird. Besser aber ist es, das Nickeloxyd in Schwefelsäure zu lösen und das Nickel nach S. 109 elektrolytisch oder nach S. 108 als Nickeloxim zu bestimmen. Das Filtrat, welches Kobaltcyanid und Merkuricyanid enthält, behandelt man, wie sub c angegeben, mit Schwefelsäure und bestimmt das Kobalt als Metall am besten durch Elektrolyse.

Auch die Methode von Jilinsky und Knorre¹⁾ habe ich geprüft und gut gefunden; sie hat, meiner Ansicht nach, gegenüber den besprochenen Methoden keine Vorzüge; ich begnüge mich daher mit ihrer Erwähnung. Neuerdings haben Rosenheim und Huldshinsky²⁾ Vogels qualitative Reaktion auf Kobalt³⁾ zur quantitativen Trennung dieses Metalls von Nickel verwendet und dabei recht befriedigende Resultate erhalten.

Trennung des Nickels von Zink nach Tschugaeff-Brunck.⁴⁾

Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, wobei sie klar bleiben muß, andernfalls

¹⁾ B. B. 18, (1885), S. 669.

²⁾ B. B. 34, (1901), S. 2050.

³⁾ Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 144.

⁴⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, S. 1848.

fehlt es an Chlorammonium. Nun säuert man mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und fällt das Nickel mit 1⁰/₁₀iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung genau nach Seite 108.

Um im Filtrat das Zink zu bestimmen, scheidet man es am besten als Sulfid ab, indem man die Lösung mit Essigsäure ansäuert und heiß mit Schwefelwasserstoff füllt (vgl. S. 121).

Bemerkung: Bei Gegenwart von viel Zink muß man zur Fällung des Nickels entsprechend mehr Dimethylglyoxim anwenden (vgl. S. 108).

Trennung des Nickels von Mangan nach Tschugaeff-Brunck. ¹⁾

Man verfährt genau, wie oben angegeben, mit dem Unterschied, daß die Fällung nicht in ammoniakalischer, sondern in essigsaurer Lösung erfolgen muß. Den größten Teil etwa vorhandener Mineralsäure stumpft man sorgfältig mit Ammoniak ab, fällt die schwach saure Lösung mit 1⁰/₁₀iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung, fügt erst dann Natriumacetat hinzu und verfährt mit dem Niederschlag nach S. 108. Setzt man das Alkaliacetat vor dem Zusatz des Dimethylglyoxims hinzu, so fällt das Nickeloxim sehr voluminös aus; es läßt sich aber unter Anwendung der Saugpumpe doch ganz gut, wenn auch etwas langsam filtrieren. Man wird daher, wo es nur angängig ist, das Alkaliacetat stets nach Zusatz des Fällungsmittels der Lösung beifügen. Ging bei der Analyse die Trennung des Eisens von Mangan und Nickel nach der Acetatmethode (vgl. S. 126) voraus, so muß die Abscheidung des Nickels aus dem Filtrat des basischen Eisenacetats, also aus einer Flüssigkeit, die bereits Alkaliacetat enthält, geschehen. Aus dem Filtrat des Nickeloxims fällt man das Mangan mit Schwefelammonium als Sulfid, das nach S. 105 (2) bestimmt wird.

Trennung des Nickels von Eisen (Aluminium und Chrom) nach O. Brunck. ²⁾

Falls das Eisen in der Ferroform vorliegt, führt man es durch Oxydation mit Salpetersäure in die Ferriform über, fügt 1—3 g Weinsäure hinzu, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, um sich zu überzeugen ob genügend Weinsäure vorhanden ist (die Lösung muß ganz klar bleiben), säuert dann schwach mit Salzsäure an erhitzt zum Sieden, fällt das Nickel mit Dimethylglyoxim macht dann schwach ammoniakalisch und verfährt weiter nach S. 108. Diese Methode eignet sich sehr gut um Nickel in Nickelstahl rasch und sicher zu bestimmen.

¹⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, S. 1849.

²⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1909, S. 1849.

Metalle der II. Gruppe.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen,
Antimon, Zinn.

(Platin, Gold, Selen, Tellur, Molybdän, Germanium, Wolfram und
Vanadium.)

A. Abteilung der Sulfobasen.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium.

Quecksilber = Hg; At.-Gew. = 200.0.

Bestimmungsformen: HgS, Hg₂Cl₂ und Hg.

1. Bestimmung als Sulfid.

a) Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Lösung, welche keine oxydierenden Substanzen (FeCl₃, Cl, viel HNO₃, etc.) und das Quecksilber nur als Merkurisalz enthalten darf, sättigt man in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 105—110° C und wägt.

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz vorzügliche Resultate und sollte wo immer möglich angewendet werden. Leider ist das nicht immer ausführbar, da meistens eine stark salpetersaure Lösung vorliegt, erhalten durch Auflösen von rohem Quecksilbersulfid in Königswasser oder durch Zersetzung von organischen Quecksilberverbindungen (nach Carius), oder durch Oxydation von Merkursalzen. Man darf alsdann die Salpetersäure nicht durch Verdampfen der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure verjagen, weil sich hiebei mit den Wasserdämpfen ganz bedeutende Mengen Quecksilberchlorid verflüchtigen. So ergaben 50 ccm einer Merkurichloridlösung mit 0.5235 g Salz, nach dem Versetzen mit 10 ccm Salpetersäure und fünfmaligem Verdampfen mit je 50 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure im Wasserbad fast zur Trockene, einmal 0.3972 g Merkurisulfid, = 88.56% und ein anderes Mal 0.3695 g Merkurisulfid, entsprechend 82.39% Merkurichlorid, also einen Verlust von 11 bis 17%!

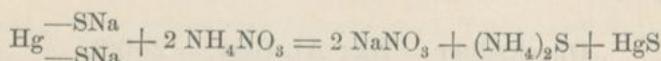
In einem solchen Falle verfährt man am besten nach Volhard

b) durch Fällen mit Ammonsulfid.

Die saure Merkurisalzlösung wird mit reinem Natriumkarbonat fast neutralisiert und dann mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Überschuß versetzt. Hierauf setzt man reinste Natronlauge (frei von Ag, Al₂O₃ und SiO₂) unter Umschwenken zu, bis

die dunkle Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt, erhitzt zum Sieden und fügt so lange Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Die Lösung enthält nun das Quecksilber als Sulfosalz: $\text{Hg} \begin{matrix} \text{—SNa} \\ \text{—SNa} \end{matrix}$.

Man versetzt sie mit Ammoniumnitrat und kocht, bis das Ammoniak nahezu vertrieben ist, und läßt den Niederschlag in der Wärme absitzen, was viel rascher geschieht, als wenn derselbe durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erzeugt würde. Durch das Kochen mit Ammonnitrat wird das Sulfosalz nach der Gleichung zersetzt:



Man gießt hierauf die Flüssigkeit durch einen Goochtiigel und wäscht so lange durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Washwasser mit Silberlösung nicht mehr reagiert. Nun erst bringt man den Niederschlag in den Tiegel, trocknet bei 110°C und wägt. Befürchtet man, daß der Niederschlag mit Schwefel verunreinigt sei, so fügt man etwas Natriumsulfit¹⁾ hinzu, hält kurze Zeit im Sieden und filtriert erst dann.

H. Rauschenbach fand nach dieser Methode bei der Analyse des reinen mit Salpetersäure versetzten Mercurichlorids im Mittel von zwei Versuchen 73.80% Hg statt der berechneten Menge 73.85% .

Noch besser läßt sich der Niederschlag von Schwefel befreien durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff. Zu diesem Zwecke filtriert man das Quecksilbersulfid samt Schwefel durch einen Goochtiigel, wäscht vollständig mit Wasser und dann dreimal mit Alkohol aus. Nun stellt man den Tiegel, nach Friedheim und Michaelis²⁾ auf einen Glasdreifuß in ein Becherglas (Fig. 32), welches etwas Schwefelkohlenstoff enthält, setzt das Becherglas auf ein mit heißem Wasser gefülltes Gefäß und bedeckt mit einem Rundkolben, der kaltes Wasser enthält und als Rückflußkühler wirkt. Nach ca. einer Stunde ist die Extraktion des Schwefels beendet. Hierauf entfernt man den noch im Niederschlag verbliebenen Schwefel-

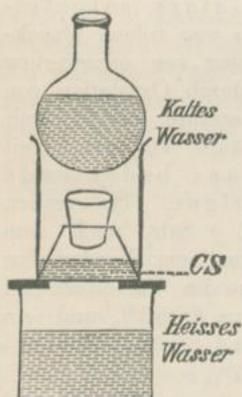
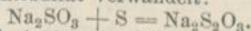


Fig. 32.

¹⁾ Durch Kochen des schwefelhaltigen Niederschlages mit Natriumsulfit wird letzteres in Natriumthiosulfat verwandelt:



²⁾ Z. f. anal. Ch. 34 (1895), S. 526, ferner G. Vortmann: Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, Wien, 1899, S. 28.

kohlenstoff, indem man einmal mit Alkohol und dann einmal mit Äther wäscht. Durch gelindes Erwärmen vertreibt man den Äther, trocknet bei 110°C und wägt.

H. Rauschenbach fand bei der Analyse des reinen Mercurichlorids nach der soeben geschilderten Methode im Mittel von acht Versuchen 73.79% Hg statt 73.85% und im Mittel von acht weiteren Versuchen, bei welchen der Schwefel nicht entfernt wurde, 74.17% Hg, statt des theoretischen Wertes 73.85% .

Bestimmung von Quecksilber in Nichtelectrolyten.

Will man Quecksilber in einem organischen Nichtelectrolyten bestimmen, so zersetzt man die Verbindung im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet nach Volhard das Quecksilber als Sulfid ab; oder man versetzt die saure Lösung mit reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit reinem Cyankalium, bis sich das Quecksilberoxyd gelöst hat, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fügt Ammonacetat hinzu, kocht, bis das Ammoniak fast vertrieben ist, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert und wäscht zuerst mit heißem Wasser, dann mit heißer verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 110°C wägt man.

2. Bestimmung als Chlorür (Hg_2Cl_2).

Liegt eine Merkursalzlösung vor, so versetzt man sie mit Chlornatrium, verdünnt stark mit Wasser und filtriert nach zwölfstündigem Stehen durch einen Goochtiegel, trocknet bei 105°C und wägt. Enthält die Lösung Merkurisalz, so reduziert man nach H. Rose das Merkurisalz, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure mittels phosphoriger Säure zu Merkursalz.

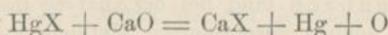
Ausführung: Die fast immer Salpetersäure enthaltende Quecksilberlösung versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit überschüssiger phosphoriger Säure, läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet bei 105°C und wägt.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind stets um ca. 0.4% zu niedrig, aber immerhin ist die Methode zu empfehlen.

Man erhält die zu verwendende phosphorige Säure durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft oder durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser, Eindampfen bis zur Verjagung der Salzsäure und Lösen des Rückstandes in Wasser.

3. Bestimmung als Metall.

Quecksilberverbindungen, mit Kalk erhitzt, werden fast alle quantitativ nach der Gleichung:



zersetzt.

Nur beim Jodid verläuft die Reaktion nicht ganz glatt.

Zur Ausführung der Bestimmung beschickt man eine 50 *cm* lange und 1·5 *cm* weite, beiderseits offene Glasröhre zunächst mit einem Asbestpfropfen, dann mit einer 8 *cm* langen Schicht von reinem Kalk, hierauf mit einer innigen Mischung von gewogener Substanz und Kalk, und sodann mit einer 30 *cm* langen Kalkschicht, die man mit einem Asbestpfropfen abschließt. Nach der Beschickung der Röhre zieht man das Ende derselben, hinter dem letztgenannten Asbestpfropfen, zu einer 4 *mm* weiten Spitze aus, biegt diese rechtwinklig um und verbindet sie mittels eines Gummischlauches mit dem leeren engeren Schenkel einer sehr kleinen Péligotröhre. Der andere weitere Schenkel der Péligotröhre ist lose mit reinem Goldblatt angefüllt. Nun leitet man durch die Verbrennungsröhre $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen langsamen Leuchtgasstrom (Kohlendioxyd ist weniger geeignet), erhitzt zunächst die 30 *cm* lange Kalkschicht bis zur schwachen Rotglut und schreitet hierauf mit dem Erhitzen nach rückwärts, bis die ganze Röhre schwach glüht. Während der ganzen Operation ist der Leuchtgasstrom durch den Apparat im Tempo von ca. 3 bis 4 Blasen pro Sekunde zu leiten. Der größte Teil des Quecksilbers sammelt sich im unteren leeren Teile der Péligotröhre, während fortgeführter Quecksilberdampf sich mit dem Golde amalgamiert und zurückgehalten wird. Ein kleiner Teil des Quecksilbers kondensiert sich in der ausgezogenen Röhre. Nach dem Erkalten des Apparats (im Leuchtgasstrom) schneidet man die Spitze rechts und links von den Quecksilbertropfen ab und wägt sie, erhitzt hierauf, indem man gleichzeitig Luft durchleitet, und wägt nach dem Erkalten wieder. Die Differenz gibt die Menge Quecksilber, die in der engen Röhre enthalten war. Die Péligotröhre ist meistens feucht; man leitet daher längere Zeit trockene Luft durch und wägt.

Die nach dieser ursprünglich von Erdmann und Marchand¹⁾ angegebenen Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Winteler fand bei der Analyse von reinem Mercurichlorid 73·81, 73·88, 73·74 Quecksilber, statt des theoretischen Wertes 73·85%.

Versuche, welche angestellt wurden, um das Quecksilber unter Wasser zu kondensieren, gaben durchweg zu niedrige Zahlen (ca. 1—2%).

¹⁾ Journ. f. prakt. Ch. 31 (1844), S. 385.

Obgleich man leicht genaue Resultate nach dieser Methode erhält, so ist sie doch ganz entbehrlich, weil die Sulfidmethode in viel kürzerer Zeit ebenso exakte Resultate gibt.

Handelt es sich darum, die in einem Raume vorhandenen Quecksilberdämpfe zu bestimmen, so aspiriert man das vorhandene Gas durch eine mit Goldblatt gefüllte Chlorcalciumröhre. Die Gewichtszunahme der letzteren gibt die im durchgesaugten Gase vorhandene Quecksilbermenge an.

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers. ¹⁾

Quecksilber läßt sich aus saurer, neutraler und alkalischer Lösung durch Elektrolyse leicht quantitativ abscheiden, und zwar in Form von kleinen Metalltröpfchen, die, wenn in geringer Menge vorhanden, fest an der Schalenwandung haften, wenn in größerer Menge dagegen, sich in Form von größeren Tropfen am Boden der Schale ansammeln.

Am besten führt man die Elektrolyse in schwach salpetersaurer Lösung aus.

Ausführung: Man bringt die neutrale oder schwach saure Lösung des Merkuro- oder Merkurisalzes in ein Becherglas, verdünnt auf 150 *cm* mit Wasser fügt 2—3 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu und elektrolysiert unter Anwendung von Drahtnetzelektroden, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0·05—0·1 Ampère. Die Spannung beträgt je nach dem Säurezusatz 3·5—5 Volt. Setzt man die Elektrolyse abends in Gang, so ist die Abscheidung des Quecksilbers am nächsten Morgen beendet, wenn die Menge desselben 1 *g* nicht überschreitet. Bei Anwendung stärkerer Ströme (0·6—1 Amp.) ist die Abscheidung schon nach 2—3 Stunden beendet. Nach beendigter Elektrolyse wäscht man das Metall ohne Stromunterbrechung mit Wasser, dann mit Alkohol ²⁾ und trocknet nach A. Miolati ³⁾, in einem Exsikkator, der geschmolzenes Kalihydrat und ein Schälchen mit etwas Quecksilber enthält. Auf diese Weise

¹⁾ Luckow, Z. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 15. Smith u. Knerr, Amer. chem. Journ. 8, S. 206, F. W. Clarke, B. B. II (1878), S. 1409. Rüderff, Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, S. 388; Classen u. Ludwig, B. B. 19 (1886), S. 324. G. Vortmann, B. B. 24 (1891), S. 2750. Ferner Neumann, Theorie und Praxis der anal. Elek. d. Metalle, Halle 1897, S. 140.

²⁾ Meist findet man angegeben, daß man nicht mit Alkohol waschen soll. Bei Anwendung von Netzelektroden schadet aber die Anwendung von Alkohol gar nicht.

³⁾ Privatmitteilung von A. Miolati. Vgl. auch V. Borelli, Rivista tecnica V (1905), Heft 7.

Schon bei 20° ist die Tension des Quecksilberdampfes recht erheblich; sie trägt nach Van der Plaats 0·00133 *mm*, Landolt, Börnstein, 3. Aufl., S. 132.

erhält man richtige Resultate. Trocknet man, wie die meisten Autoren angeben, zuerst bei ca. 100° und läßt dann über Schwefelsäure erkalten, so erhält man nach A. Miolati zu niedrige Resultate, weil die Schwefelsäure erhebliche Mengen Quecksilberdampf absorbiert.

Bei der Elektrolyse des Merkurichlorids¹⁾ trübt sich häufig die Lösung infolge der Bildung von unlöslichem Merkurchlorid, was aber durchaus nicht schadet, da dieses Salz an der Kathode bald zu Metall reduziert wird.

Auch läßt sich das Quecksilber aus der Lösung, in Cyankalium bei Gegenwart von etwas Kali- oder Natronlauge, ebenso aus der Lösung des Merkurisulfides in Schwefelnatrium (50–60 ccm konzentrierte Na₂S-Lösung) leicht quantitativ durch Elektrolyse abscheiden.

Der große Vorteil der elektrolytischen Quecksilberbestimmung ist, daß man vollständig unabhängig ist von der Natur des an das Quecksilber gebundenen Säurerestes; stets findet eine glatte Abscheidung des Metalls statt.

Blei = Pb; At.-Gew. = 207.10.

Bestimmungsformen: Bleioxyd (PbO), Bleisulfat (PbSO₄), Bleiperoxyd (PbO₂), in seltenen Fällen Bleichlorid (PbCl₂).²⁾

1. Bestimmung als Bleioxyd.

Liegt das Blei als Karbonat, Nitrat oder als Bleiperoxyd vor, so glüht man die abgewogene Probe über kleinem Flämmchen im bedeckten Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Die Überführung des Nitrats erfordert Vorsicht, weil bei zu raschem Erhitzen die Masse dekrepitiert.

2. Bestimmung als Bleisulfat.

Ist das Blei als Chlorid oder Nitrat in Lösung, so versetzt man letztere in einer Porzellanschale mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbad so weit als möglich, erhitzt sodann über freier Flamme, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe

¹⁾ Bei der Elektrolyse des Chlorids ist es vorteilhafter, eine Classensche mattierte Schale anzuwenden, weil etwa entstehendes Merkurchlorid sicher zu Metall reduziert wird, was bei Anwendung von Netzelektroden nicht der Fall ist. Bei Anwendung von Schalen als Kathode wäscht man, ohne den Strom zu unterbrechen, mit Wasser aus, indem man Wasser aus einer Spritzflasche zufließen läßt und gleichzeitig die Flüssigkeit aus der Schale abhebert. Sobald das Voltmeter (als Ampèremeter geschaltet) auf Null zeigt, ist das Waschen beendet. Nun unterbricht man den Strom, gießt das Wasser sorgfältig von den Quecksilbertröpfchen ab, entfernt den Rest des Wassers durch Betupfen mit Fließpapier, trocknet, wie oben angegeben, im Exsikkator und wägt. Das Trocknen dauert mehrere Stunden.

²⁾ Vgl. Analyse des Vanadinites und des Lagermetalles.

zu entweichen anfangen, und läßt erkalten. Hierauf fügt man etwas Wasser hinzu, rührt um, läßt einige Stunden stehen und filtriert dann durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit 4/0iger Schwefelsäure, dann mit Alkohol, trocknet bei 100° C und erhitzt durch Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Porzellantiiegel (S. 24) mit der vollen Flamme eines Teclubrenners.

Will man ein gewöhnliches Filter anwenden, so wäscht man den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und bringt so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen gewogenen Porzellantiiegel, äschert das Filterchen in der Platinspirale (S. 19) ein und bringt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel. Durch das Einäschern wird immer ein Teil des am Papier haftenden Bleisulfats zu Metall reduziert, welches vor dem Wägen in Sulfat verwandelt werden muß. Zu diesem Zwecke befeuchtet man den ganzen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, verdampft im Wasserbad zur Trockene, fügt 2 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erwärmt über freier Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, glüht dann schwach und wägt. Liegt das Blei als Acetat vor, so versetzt man die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit dem doppelten Volumen Alkohol, filtriert nach einigen Stunden und behandelt den Niederschlag, wie oben angegeben.

Um das Blei in organischen Verbindungen zu bestimmen, kann man die Verbindung in einem geräumigen Porzellantiiegel mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure behandeln und sehr sorgfältig im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen erhitzen, bis die Schwefelsäure völlig verjagt ist. Hierauf wird schwach geglüht, und wenn der Rückstand im Tiegel weiß ist, gewogen; andernfalls fügt man wieder etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verdampft von neuem, glüht etc., bis die Masse weiß erscheint.

Im Falle die organische Bleiverbindung im Wasser löslich ist, so ist es oft vorteilhafter, das Blei zunächst mittels Schwefelwasserstoff als Bleisulfid abzuscheiden und dann in Sulfat zu verwandeln. Zu diesem Zweck bringt man so viel von dem gewaschenen und getrockneten Niederschlag wie möglich auf ein Uhrglas, das Filter mit dem noch daran haftenden Rest des Niederschlags dagegen in einen geräumigen, schräg stehenden Porzellantiiegel und erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme, bis das Filter vollkommen verascht ist. Jetzt fügt man die Hauptmenge des Niederschlags zu der Asche im Tiegel, befeuchtet mit Wasser, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und behandelt den Tiegelinhalt bei Wasserbadtemperatur mit konzentrierter Salpetersäure, später, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wiederholt man die Behandlung mit rauchender Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiß erscheint. Jetzt entfernt man das Uhr-

glas, fügt 5—10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbad soweit wie möglich, raucht dann die überschüssige Schwefelsäure im Luftbad (vgl. S. 24, Fig. 11) ab und wägt das Bleisulfat. Sollte der Niederschlag nach dem Glühen dunkel gefärbt sein, so befeuchtet man ihn mit konzentrierter Schwefelsäure und raucht diese wieder ab.

Ist das Blei in nicht ionisierbarer Form in einer organischen Verbindung vorhanden, so zersetzt man die Verbindung durch Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet aus dem ausgespülten Röhreninhalt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure als Bleisulfat ab etc., wie oben geschildert.

Trennung des Bleisulfats von Baryumsulfat und Kieselsäure.

Bei der Analyse von bleihaltigen Sulfiden pflegt man meistens das feingepulverte Erz mit Salpetersäure oder Königswasser zu zersetzen, und um die flüchtigen Säuren zu entfernen, fügt man nach der Zersetzung eine genügende Menge Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbad so weit wie möglich und erhitzt hierauf über freier Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, filtriert und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure. Dieser Rückstand, der alles Blei als Sulfat, oft aber Kieselsäure (Gangart) und Baryumsulfat enthält, wird am besten mit einer konzentrierten Lösung von Ammonacetat, der man Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt hat, $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad digeriert, hierauf mit Ammonacetatlösung, dann mit Wasser gewaschen. Jetzt befindet sich alles Bleisulfat in Lösung, die Gangart und das Baryumsulfat im Rückstand.

Um das Blei aus der Lösung zu gewinnen, fällt man es mittels Schwefelwasserstoff, filtriert das Bleisulfid ab und verwandelt nach dem Trocknen nach Seite 145 in Bleisulfat.

War die Menge des Bleis nur gering, so kommt man schneller zum Ziele, indem man die Acetatlösung des Bleisulfats in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockene verdampft, die Ammonsalze im Luftbad verjagt und das zurückbleibende Bleisulfat wägt. Oder aber man versetzt die bleihaltige Acetatlösung mit etwas Schwefelsäure, verdampft im Wasserbad bis zur Verflüchtigung der Essigsäure, nimmt dann mit 1%iger Schwefelsäure auf und filtriert das Bleisulfat ab, am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit 1%iger Schwefelsäure, erhitzt im Luftbad und wägt.

3. Elektrolytische Bestimmung des Bleies als Bleiperoxyd (PbO_2).

Viele neutrale Lösungen komplexer Bleisalze, ebenso eine neutrale Bleiacetatlösung oder auch alkalische Bleilösungen scheiden,

wenn man sie der Elektrolyse unterwirft, das Blei als Metall an der Kathode ab; allein diese Methode wird in der quantitativen Analyse nicht verwendet, teils wegen ihrer Umständlichkeit, teils wegen der leichten Oxydierbarkeit des abgeschiedenen Bleis. Unterwirft man dagegen eine neutrale oder schwach salpetersaure Bleinitratlösung der Elektrolyse, so scheidet sich das Blei zum Teil als Metall an der Kathode, zum Teil als braunes Peroxyd an der Anode ab. Enthält aber die Lösung genügend freie Salpetersäure so gelingt es leicht, alles Blei quantitativ als fest anhaftendes Bleiperoxyd an der Anode abzuscheiden.

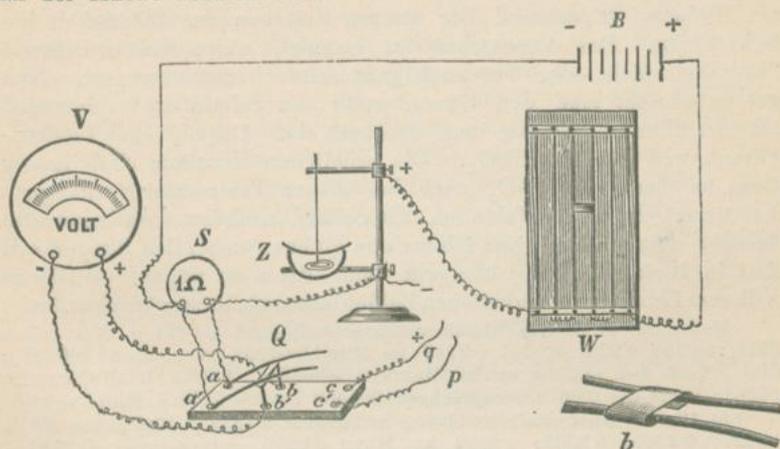


Fig. 36.

Ausführung: Man bringt die Bleinitratlösung, welche bis zu 0,5 g Blei enthalten darf, in eine Classensche Schale, deren innere Wandung mattiert ist, versetzt sie mit 20—30 ccm konzentrierter Salpetersäure, verdünnt auf 150—200 ccm und elektrolysiert mit einem Strom von ca. 0,5—1 Ampère und 2—2,5 Volt. Führt man die Operation in der Kälte aus, so ist die Fällung in 2½—3 Stunden beendet, dagegen schon in 1—1½ Stunden, wenn die Elektrolyse bei 50—60° C ausgeführt wird. Will man die Elektrolyse über Nacht gehen lassen, so wende man einen Strom von 0,05 Ampère an.

Die Anordnung des Apparats ergibt sich ohne weiteres aus Fig. 36. Den Widerstand W stellt man her, indem man einen ca. 10 m langen Nickeldraht von ca. ½ mm Querschnitt auf ein Brett spannt und je zwei benachbarte Drahtgänge mittels eines Messinghakens verbindet. In der Skizze ist nur ein solcher Haken b angegeben. Durch passende Verschiebung des Verbindungshakens kann man nach Belieben mehr oder weniger Widerstand einschalten.

Statt dieser Anordnung kann man den auf Seite 110 abgebildeten weit bequemeren aber kostspieligeren Apparat (Fig. 31) anwenden. Nach beendeter Elektrolyse, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man etwas Wasser in die Schale gießt und beobachtet, ob sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde noch ein gelbbrauner Anflug an der Schalenwandung zeigt, wäscht man die Schale ohne den Strom zu unterbrechen aus. Dies geschieht durch Einleiten von destilliertem Wasser, während man gleichzeitig mittels eines Hebers die Flüssigkeit aus der Schale abfließen läßt. Wichtig bei dieser Operation ist es, das Abfließen der Flüssigkeit so zu regulieren, daß der Beschlag von Bleiperoxyd während der ganzen Zeit von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die abfließende Flüssigkeit nicht oder nur noch ganz schwach sauer reagiert. Nun erst unterbricht man den Strom, spült die Schale noch einigemal mit destilliertem Wasser aus, trocknet bei 180°C im Trockenschrank und wägt als PbO_2 . Die erhaltenen Resultate sind immer etwas zu hoch (das PbO_2 wird bei dieser Temperatur nicht ganz entwässert), daher empfehle ich, die Schale, nachdem man konstantes Gewicht erhalten hat, ganz schwach zu glühen, wobei das Bleiperoxyd glatt in Bleioxyd (PbO) übergeht, und dann zu wägen.¹⁾ Die so in diesem Laboratorium erhaltenen Zahlen lassen nichts zu wünschen übrig.

Belege: a) 10 ccm Bleinitratlösung enthaltend 0.0631 g Blei gaben PbO_2 : 0.0734, 0.0731, 0.0735, 0.0733; im Mittel 0.0732, entsprechend 0.0635 g Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.0679, 0.0678, 0.0679, 0.0681; im Mittel 0.0679, entsprechend 0.0630 statt 0.0631 g Blei.

b) 10 ccm einer Bleinitratlösung enthaltend 0.1898 g Blei gaben PbO_2 0.2202; 0.2200; 0.2203; 0.2202, im Mittel 0.2202, entsprechend: 0.1907 g Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.2042, 0.2046, 0.2043, 0.2044; im Mittel 0.2044, entsprechend: 0.1897 g Blei statt 0.1898 g. Diese Versuche wurden von M. Stoffel ausgeführt.

Bemerkung: Die Anwendung von Netzelektroden bei größeren Bleimengen ist nicht zu empfehlen, weil das Bleiperoxyd nicht fest haftet und oft beim Auswaschen herunterfällt, und noch viel mehr beim Trocknen. Brauchbare Resultate erhält man aber mit Netzelektroden bei Bleiperoxydmengen bis zu 0.1 g, wenn man die Elektrode in ein kleines Becherglas stellt und trocknet, so daß das immer herabfallende Bleiperoxyd nicht verloren geht. Vor dem Versuch wägt man die Elektrode und das Becherglas zusammen.

Zur Reinigung der Schalen verwendet man ein Gemenge von verdünnter Salpetersäure und Kalium- oder Natriumnitrit. In dieser Lösung löst sich das Bleiperoxyd augenblicklich in der Kälte.

Außer den oben erwähnten Bestimmungsformen läßt sich das Blei auch als Chromat und Chlorid bestimmen. Die letztere Methode findet bei der Analyse von Lagermetall Anwendung und wird dort besprochen werden, vgl. S. 209.

¹⁾ Vgl. W. C. May, Zeitschr. f. analyt. Ch. 14 (1875), S. 347.

Wismut = Bi; At.-Gew. = 208.1.

Bestimmungsformen: Wismutoxyd (Bi_2O_3), Wismut-sulfid (Bi_2S_3), metallisches Wismut.

1. Bestimmung als Wismutoxyd.

Liegt das Wismut als festes Nitrat oder Karbonat vor, so läßt es sich leicht durch schwaches Glühen in Oxyd überführen. Ist aber das Wismut als Nitrat in Lösung, so scheidet man es als basisches Karbonat ab und verwandelt dieses durch Glühen in Oxyd.

Ausführung: Man verdünnt die Lösung mit Wasser (eine hiebei entstandene Trübung ist ohne Belang) und fügt Ammonkarbonat in geringem Überschuß hinzu, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht¹⁾ und wägt als Bi_2O_3 . Enthält die Lösung, woraus das Wismut gefällt wurde, außer Salpetersäure noch andere Säuren (HCl , H_2SO_4 etc.), so enthält der durch Ammonkarbonat erzeugte Niederschlag stets basische Salze dieser Säuren, welche durch Glühen nicht in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle, und das ist bei Analysen der häufigste, bestimmt man das Wismut nach einer der folgenden Methoden.

2. Bestimmung als Sulfid.

Man sättigt die schwachsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiiegel (oder durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter), wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, hierauf mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, und dann mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aus,²⁾ um eventuell beigemengten Schwefel zu entfernen.

Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff setzt man so lange fort, bis einige Tropfen der Waschflüssigkeit, auf einem Uhrglas im Wasserbad verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man mehrmals mit Alkohol aus, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, dann mit Äther, trocknet bei 100°C und wägt als Bi_2S_3 .

Die Destillation des Schwefelkohlenstoffs wird wie folgt ausgeführt: Man bringt von dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff des

¹⁾ Ist der Niederschlag bedeutend, so bringt man den größten Teil davon auf ein Uhrglas, löst den am Filter noch haftenden Teil in heißer, verdünnter Salpetersäure, fängt die Lösung in einem gewogenen Porzellantiiegel auf, verdampft zur Trockene, fügt dann die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht, anfangs schwach, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners.

Bei kleinen Niederschlägen von Wismutoxyd trocknet man das Filter nicht, sondern löst sofort in heißer verdünnter Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt.

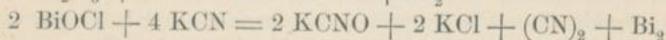
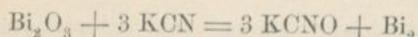
²⁾ Entweder nach S. 124 oder nach S. 161.

Handels in einen langhalsigen Kolben, den man mit einem einfach durchbohrten, dicht passenden Kork versieht (nicht Gummipfropfen).

Durch die Bohrung des Korkes geht eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren zweites Ende in einen trockenen Kolben (ohne Kork) mündet. Man stellt nun zwei große Bechergläser nebeneinander auf den Tisch, füllt das eine Glas mit Wasser von ca. 60—70° und das andere mit kaltem Wasser. Hält man nun den mit Schwefelkohlenstoff beschickten Kolben in das warme, den als Vorlage dienenden Kolben in das kalte Wasser, so destilliert der Schwefelkohlenstoff rasch, namentlich beim Schütteln des Kolbens, in die Vorlage über. Bei dieser Operation Sorge man dafür, daß sich nicht offene Gasflammen in der Nähe befinden, weil sich der leicht flüchtige Schwefelkohlenstoff entzünden und Brandwunden verursachen könnte.

3. Bestimmung als Metall nach H. Rose. ¹⁾

Man fällt das Wismut als basisches Salz mit Ammonkarbonat, wie sub 1. angegeben, und bringt den trockenen Niederschlag samt Filterasche in einen Porzellantiegel, glüht schwach, fügt die fünffache Menge 98⁰/₁₀igen Cyankaliums hinzu und schmelzt, wobei Oxyd und basisches Salz zu Metall reduziert werden:



Da das Wismut bei 269° C schmilzt und erst bei ca. 1600° siedet, so kann man getrost mit einer auf halbe Höhe geschraubten Bunsenflamme erhitzen, ohne einen Verlust an Metall befürchten zu müssen. Meistens ist die Reduktion nach 20 Minuten beendet. Nachdem die Schmelze erkaltet ist, behandelt man sie mit Wasser. Die Salze gehen in Lösung, während das Wismut in Form von geschmolzenen Metallkügelchen ungelöst zurückbleibt. Häufig werden beim Schmelzen der Masse im Porzellantiegel Teilchen von der Glasur des Tiegels abgelöst, welche beim Wismut nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleiben. Man filtriert die Metallkügelchen durch ein bei 100° C getrocknetes Filter, das man mit dem Tiegel vor dem Versuche wägt, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und Äther, trocknet bei 100°, legt das Filter wieder in den Tiegel und wägt. Die Gewichtszunahme gibt metallisches Wismut an.

Wismutsulfid läßt sich auch durch Cyankalium reduzieren, nur ist hiezu stärkeres und längeres Erhitzen erforderlich.

¹⁾ Pogg. Ann., 110, S. 425.

4. Bestimmung als Metall nach Vanino und Treubert, ¹⁾

Nach L. Vanino und F. Treubert wird das Wismut mittels alkalischer Formalinlösung als Metall gefällt, indem man die schwachsaure Wismutlösung mit Formalin und einem starken Überschuß an reiner Natronlauge (10⁰/₀ig) versetzt und so lange im Wasserbad erwärmt, bis sich die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollständig geklärt hat; man erhitzt dann, unter erneutem Zusatz von Formalin und Natronlauge (10⁰/₀ig) über freier Flamme, ²⁾ dekantiert wiederholt mit Wasser, dem man stets ein wenig Formalin zusetzt, kocht wieder auf und bewirkt durch Drücken mit einem Glasstab, daß das teils schwammig, teils pulverig ausgeschiedene Metall sich größtenteils zu Klümpchen vereinigt. Nun filtriert man durch ein bei 105° C getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die in diesem Laboratorium nach dieser Methode gewonnenen Resultate fielen meistens etwas zu hoch aus. So erhielt W. Urech aus einer reinen Wismutnitratlösung im Mittel von vier Versuchen 100·78% Bi statt 100.

Die zu hohen Resultate rühren daher, daß es sehr schwer ist, die letzten Spuren des Alkalis zu entfernen. Ganz genaue Resultate werden erhalten, wenn man das abgeschiedene Wismut in Salpetersäure löst, mit Ammoniak und Ammonkarbonat fällt und dann nach 1. in Oxyd überführt und wägt. Diesen Umweg würde man aber selbstverständlich nur dann einschlagen, wenn die Wismutlösung außer Salpeterlösung noch andere Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthält; man umgeht so die sonst notwendige, etwas umständliche Cyankaliumschmelze.

Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts liefert keine brauchbaren Resultate.

Kupfer = Cu; At.-Gew. = 63·57.

Bestimmungsformen: Kupferoxyd CuO, Kupfersulfür Cu₂S, Metall Cu, Kupferrhodanür Cu₂(CNS)₂.

1. Bestimmung als Kupferoxyd.

Die Lösung, welche frei von organischen Substanzen und Ammonsalzen sein muß, wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und tropfenweise so lange mit reiner Kalilauge versetzt, bis der Niederschlag dunkelbraun wird und bleibt und die Lösung schwach alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier zeigt. Nach dem Absetzen des Niederschlages gießt man die überstehende Flüssigkeit

¹⁾ B. B. 31 (1898), S. 1303.

²⁾ Häufig, besonders bei zu langem Kochen, färbt sich die Flüssigkeit gelb bis braun, was aber keinen Einfluß auf das Resultat hat.

sorgfältig durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht vollends aus. An der Schale bleibt meistens eine geringe Menge Kupferoxyd so fest haften, daß es nur sehr schwer durch Reiben mittels eines mit Gummischlauch versehenen Glasstabs entfernt werden kann, und wenn es schließlich doch gelingt, so bleibt am Gummi immer noch eine bestimmbare Menge hängen. Man verfährt daher besser wie folgt: Sobald so viel des Niederschlags wie möglich durch Ausspülen mit der Spritzflasche entfernt ist, fügt man zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu und benetzt, durch Neigen der Schale und Reiben mit dem Glasstab, die ganze mit Kupferoxyd bedeckte Fläche damit. Zwei Tropfen der Säure genügen stets, bei richtiger Arbeit, um alles Kupferoxyd zu lösen. Nun bereitet man sich ein neues, kleines Filter vor, spült die Wandung der schiefgehaltenen Schale einmal mit heißem Wasser ab, so daß die ganze Flüssigkeitsmenge nahe dem Ausguß zu liegen kommt, erhitzt die immer noch schief gehaltene Schale über sehr kleinem Flämmchen zum Sieden und fällt nun tropfenweise mit Kalilauge, bis das Kupferoxyd braun fällt und so bleibt (ein großer Überschuß an Alkali ist hiebei zu vermeiden, weil das Kupferoxyd merklich darin löslich ist.)¹⁾ Hierauf gießt man den ganzen Schaleninhalt rasch auf das kleine Filter und spült sofort einmal mit Wasser nach. Jetzt ist alles Kupferoxyd auf dem Filter. Man wäscht mit heißem Wasser völlig aus, trocknet beide Filter, bringt die Hauptmenge des Niederschlags in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert die Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse und glüht zunächst gelinde im bedeckten Tiegel und hierauf mit der vollen Bunsenflamme und wägt. Bei richtiger Ausführung liefert diese Methode fast theoretische Werte; meistens sind die Resultate ein klein wenig zu hoch.

2. Bestimmung als Kupfersulfür.

Man erhitzt die Lösung, welche auf 100 *ccm* ca. 5 *ccm* konzentrierte Säure (am besten Schwefelsäure) enthält, zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff bis zum Kaltwerden der Lösung ein. War die richtige Säuremenge vorhanden, so setzt sich der Niederschlag rasch grobflockig ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen farblos. Ehe man zur Filtration schreitet, bereitet man sich das Waschwasser, indem man durch die lange Röhre einer Spritzflasche rasch Schwefelwasserstoff durch die darin befindliche 4%ige Essigsäure leitet (1 Minute), dann das kurze Rohr mit einem Gummischlauch und Glasstab verschließt und kräftig schüttelt. Sobald keine

¹⁾ Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 168.

Blasen mehr durch die Waschflasche gehen, ist das Wasser gesättigt, was nach höchstens einer Minute der Fall ist.

Nun bringt man ein Filter in einen mit Platinkonus versehenen Trichter, befestigt den Trichter in einer Saugflasche und filtriert anfangs ohne Druck, sorgt aber, daß das Filter immer gefüllt bleibt. Ist aller Niederschlag auf dem Filter, so wäscht man mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, indem man auch hierbei das Filter immer voll hält. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis in 1 *ccm* des Waschwassers keine Mineralsäure mehr nachgewiesen werden kann. ¹⁾ Nun erst läßt man die Flüssigkeit völlig abfließen, saugt mit ganz schwachem Drucke den Niederschlag möglichst trocken und trocknet hierauf vollständig durch Erhitzen des Trichters im Trockenschranke bei 90—100°.

Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen gewogenen Rosaschen Tiegel ²⁾ (von unglasiertem Porzellan), äschert das Filter in der Platinspirale ein, läßt die Asche zunächst auf einen glasierten Porzellantiegeldeckel fallen und erhitzt nochmals schwach zum Glühen, um sicher zu sein, daß kein unverbrannter Kohlenstoff dabei ist, bringt erst jetzt die Asche in den Tiegel zur Hauptmasse, bestreut mit ein wenig aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Schwefel, setzt den durchlocherten Deckel, wie in Fig. 37 ersichtlich auf, leitet einen trockenen Wasserstoffstrom durch (die Waschflasche ist mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt) ³⁾ und erhitzt zunächst über kleinem Flämmchen und schließlich so, daß der Boden des Tiegels schwach glühend wird, bei welcher Temperatur das Kuprisulfid in Kuprosulfid übergeht:

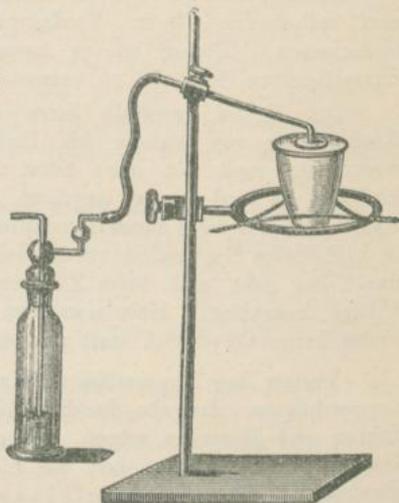
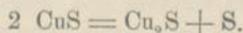


Fig. 37.



¹⁾ Auf Schwefelsäure prüft man mit Bariumchlorid. Zur Prüfung auf Salzsäure, kocht man die Lösung, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und versetzt dann mit Silbernitratlösung.

²⁾ Noch viel praktischer ist es, Quarztiegel zu verwenden, weil man den ganzen Vorgang der Umwandlung des CuS in Cu₂S sehen kann.

³⁾ Falls der Wasserstoff mittels Zink und Salzsäure erzeugt wird, leitet man ihn zunächst durch eine mit Wasser und dann erst durch die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche.

Ein zu starkes Erhitzen ist nach Hampe zu vermeiden, weil dann das Cu_2S zu Kupfer reduziert wird.¹⁾

Ist der überschüssige Schwefel vertrieben (was leicht daran konstatiert werden kann, daß oben am Deckel keine blaue Flamme mehr sichtbar ist und kein Geruch von SO_2 mehr wahrgenommen wird), so verstärkt man den Wasserstoffstrom so, daß 8 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche streichen (anfänglich gibt man dem Strom eine Geschwindigkeit von höchstens 4 Blasen pro Sekunde), löscht die Flamme, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt nach $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen im Exsikkator. Das erhaltene Kuprosulfid muß braunschwarz bis schwarz aussehen und darf keine rotbraunen Stellen (Cu oder Cu_2O) enthalten, was der Fall ist, wenn beim Erkalten der Wasserstoffstrom zu schwach war. In diesem Falle fügt man noch ein wenig Schwefel hinzu und erhitzt von neuem.

Bemerkung: Der zu diesem Versuche verwendete Schwefel darf selbstredend beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Daher ist es zweckmäßig, aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten Schwefel zu verwenden.

Der Grund, weshalb beim Auswaschen des Kuprisulfids der Niederschlag von Anfang bis Ende mit der Waschflüssigkeit bedeckt sein muß, ist der: Setzt man das feuchte Kupfersulfid der Luft aus, so wird es rasch oxydiert, und beim Aufgießen von Schwefelwasserstoffwasser das durch Oxydation entstandene Salz (CuS_2O_3 , CuSO_4) in kolloidales Kuprisulfid verwandelt, welches als Pseudolösung durch das Filter geht und beim Zusammentreffen mit dem säurehaltigen Filtrat koaguliert. Hält man den Niederschlag aber bedeckt, so findet keine Oxydation statt und das Filtrat bleibt klar.

Anstatt das Kuprisulfid in Kuprosulfid zu verwandeln, hat man vorgeschlagen, dasselbe durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen und dieses zu wägen. Wenn es auf den höchsten Grad von Genauigkeit ankommt, darf das nicht geschehen, denn das geglühte Produkt ist immer schwefelsäurehaltig. Will man die Umwandlung doch vornehmen, so erhitzt man das Sulfid in einem glasierten Porzellantiegel zunächst über ganz kleiner Flamme, so daß die Masse nicht schmilzt, steigert allmählich die Hitze, erhitzt schließlich vor dem Gebläse und wägt als CuO . Das so erhaltene Kupferoxyd enthält sehr wenig Schwefelsäure, so daß die Resultate, obgleich ca. 0.1% zu hoch, immerhin brauchbar sind, bei Anwendung von nicht mehr als 0.2 g . Holthof²⁾ gibt an, daß man völlig sulfatfreies Kupferoxyd erhält, wenn man das Kuprisulfid im schrägliegenden Porzellantiegel naß verbrennt.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 38 (1894), S. 465.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 28 (1889), S. 680.

3. Bestimmung als Rhodanür nach Rivot.¹⁾

Die neutrale oder schwach schwefel- oder chlorwasserstoffsäure Lösung (oxydierende Körper dürfen nicht zugegen sein) versetzt man mit schwefliger Säure im Überschuß²⁾ und hierauf tropfenweise, unter beständigem Umrühren mit Rhodanammonium in geringem Überschuß, wobei zuerst ein grünlicher Niederschlag von Kupri- und Kuprorhodanid ausfällt, der nach dem Umrühren weiß, mit einem Stich ins Violette, wird. Man läßt nun den Niederschlag sich vollständig absetzen, wozu mehrere Stunden erforderlich sind, filtriert durch ein bei 110—120° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem SO₂-haltigem, später mit reinem Wasser, bis das Filtrat nur noch eine schwache Rötung mit Ferriehlorid gibt, trocknet bei 110—120° C und wägt. R. Philipp fand nach dieser Methode als Mittel von 12 Versuchen 99.95%, statt 100% Kupfer. Das Kupferrhodanür läßt sich sogar bei 160° C ohne Zersetzung trocknen, erst bei 180° C beginnt die Zersetzung. Ausgezeichnete Dienste leisten die *Goöch-Neubauer-Platintiegel* bei der Bestimmung des Kupfers als Rhodanür. Der Niederschlag filtriert sich sehr rasch und nie erhält man ein trübes Filtrat. Nach beendeter Bestimmung schüttet man den größten Teil des Niederschlags aus dem Tiegel und entfernt die Reste durch Lösen in warmer Salpetersäure.

4. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers.

Diese genaueste und bequemste aller Kupferbestimmungsmethoden wurde zuerst 1864 von W. Gibbs³⁾ in die analytische Chemie eingeführt.

Man kann das Kupfer aus schwefelsaurer oder salpetersaurer, aber auch aus ammoniakalischer und cyankaliumhaltiger Lösung quantitativ niederschlagen.

Ausführung: Am sichersten fällt man das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung nach den Angaben von F. Förster.⁴⁾ Man versetzt die neutrale Lösung, welche das Kupfer in Form von Sulfat enthält, mit 10 *ccm* 2 n Schwefelsäure, verdünnt auf 100 *ccm* und elektrolysiert mit genau 2 Volt Klemmenspannung, die man während der ganzen Dauer der Elektrolyse konstant erhält. Diese Bedingung wird erfüllt, indem man einfach die Pole einer Akkumulatorzelle mit den Elektroden verbindet. Die Dauer der Elektrolyse beträgt mindestens 8 Stunden, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Compt. rend. 38 (1854), S. 868, ferner: R. G. van Name, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901), S. 230 und Busse, Zeitschr. f. anal. Ch. 17 (1878), S. 53 und 30 (1902), S. 122.

²⁾ Statt schwefliger Säure, kann man auch Ammonbisulfit anwenden. Das Bisulfit stellt man dar durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit SO₂.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1874), S. 334.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1906, S. 1842 u. 1889; ferner ebenda 1907, S. 812, und B. B. 1906, S. 1890.

arbeitet; in der Wärme (bei 70—80°) aber werden 0·2 g Kupfer in 60—80 Minuten abgeschieden. Man arbeitet daher in der Kälte, wenn die Abscheidung über Nacht vor sich gehen soll. Von der vollständigen Ausfällung des Kupfers kann man sich leicht überzeugen durch Nachgießen von etwas Wasser und beobachten, ob an der neubetzten Stelle des Kathodendrahtes noch Kupfer abgeschieden wird. Hierauf wird, ohne den Strom zu unterbrechen, genau wie bei Nickel angegeben (vgl. S. 114), die Kathode mit Wasser gewaschen, worauf dann der Strom unterbrochen wird. Nun wäscht man mit abs. Alkohol, trocknet rasch durch Hochhalten über eine Flamme, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Bei diesem Verfahren fällt das Kupfer nie schwammig aus. Die Gegenwart von Ni, Co, Fe, Zn, Cd beeinflussen die Fällung nicht. Das Kupfer wird quantitativ von diesen Metallen getrennt.

Liegt eine salpetersaure Lösung vor, die neben Kupfer noch von den obengenannten unedleren Metalle enthält, so dampft man zur Trockene, raucht mit wenig Schwefelsäure ab, versetzt nach dem Erkalten mit 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure, verdünnt auf 150—200 ccm und elektrolysiert wie oben angegeben.

Liegt dagegen nur eine Kupfer enthaltende Lösung vor, so läßt sich das Kupfer sehr schön in folgender Weise niederschlagen. Die neutrale Lösung versetzt man für je 100 ccm mit 4—5 ccm konzentrierter Salpetersäure. (Enthält die ursprüngliche Lösung viel freie Salpetersäure, so verdampft man zur Trockene oder neutralisiert mit Ammoniak und fügt dann die erforderliche Menge Säure zu.) Nun erwärmt man auf 50—60° und elektrolysiert mit einem Strom von 1 Amp. und einer Klemmenspannung von 2—2·5 Volt. Nach 2 Stunden ist die Elektrolyse beendet, wenn nicht mehr als 0·3 g Kupfer zugegen sind. Im übrigen verfährt man genau wie oben angegeben. Hier ist die Gefahr, daß Spuren Kupfer bei der Stromunterbrechung gelöst werden, bedeutend größer als bei der Elektrolyse aus schwefelsaurer Lösung.

Bemerkung: Viel rascher läßt sich das Kupfer elektrolytisch abscheiden durch Anwendung von rotierenden Elektroden oder sonstigen Rührvorrichtungen. Für Näheres hierüber verweise ich auf die schönen Arbeiten Sands, Journ. Soc. Lond. 91 (1907), S. 373, und A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden 1909.

Cadmium = Cd; At.-Gew. = 112·40.

Bestimmungsformen: Metallisches Cadmium, elektrolytisch; Cadmiumsulfat CdSO_4 , Cadmiumoxyd CdO .

1. Elektrolytische Bestimmung des Cadmiums.

Von allen Bestimmungsmethoden des Cadmiums ist die elektrolytische nicht nur die bequemste, sondern weitaus die genaueste,

und von den vielen Methoden der Elektrolyse dieses Metalls kann nur die von Beilstein und Jawein¹⁾ empfohlen werden. Nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen verfährt man am besten wie folgt. Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einem Tropfen Phenolphthalein und hierauf mit reiner Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Nun fügt man unter beständigem Umrühren so lange eine Lösung von 98%igem Cyankalium hinzu, bis sich der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag von Cadmiumhydroxyd vollständig gelöst hat, und hierauf noch ein wenig mehr der Cyankaliumlösung, verdünnt mit Wasser auf 100—150 *ccm* und elektrolysiert (unter Anwendung von Netzelektroden) in der Kälte 5—6 Stunden mit einem Strom von 0·5—0·7 Ampère und einer Klemmenspannung von 4·8 bis 5 Volt; hierauf steigert man die Stromstärke auf 1—1·2 Ampère und elektrolysiert weiter 1 Stunde lang. Arbeitet man in dieser Weise, so wird alles Cadmium (wenn nicht mehr als 0·5 *g* vorhanden sind) als fest anhaftendes, mattes, fast silberweißes Metall abgeschieden. Nun wäscht man ohne den Strom zu unterbrechen (vgl. Nickel Seite 114) mit Wasser, dann mit Alkohol, trocknet und wägt. Versuche, welche v. Girsowald ausführte, lieferten tadellose Resultate.

Man versäume nie, die Flüssigkeit nach der Elektrolyse auf Cadmium zu prüfen. Zu diesem Zwecke leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Größere Cadmiummengen geben sich durch das Entstehen eines gelben Niederschlags, geringere durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Letztere rührt her von der Bildung von löslichem kolloidalen Cadmiumsulfid und ist so intensiv, daß sie nach R. Philip zur kolorimetrischen Bestimmung etwa nicht gefällten Cadmiums dienen kann durch Vergleichen mit der Färbung, die durch Schwefelwasserstoff in Cadmiumlösungen von bekanntem Gehalt erzeugt wird. Selbstverständlich muß die Cadmiumlösung ungefähr ebensoviel Cyankalium und Kalilauge enthalten wie die Probelösung.

Bemerkung: Elektrolysiert man mit einem Strom von 0·5 Ampère, so wird nach 12 Stunden nicht alles Cadmium abgeschieden; verstärkt man aber den Strom, wie oben angegeben, zum Schlusse auf 1 Ampère, so geschieht dies sicher nach 6—7 Stunden. Von vornherein mit dem starken Strom zu arbeiten, ist nicht zu empfehlen, weil sich das Metall dann in schwammiger Form absetzt und beim Auswaschen leicht etwas verloren gehen kann.

Aus neutraler und schwach saurer Lösung kann Cadmium elektrolytisch abgeschieden werden, nicht aber aus stark saurer Lösung.

¹⁾ B. B. 12 (1879), S. 446.

2. Bestimmung als Cadmiumsulfat.

Nächst der elektrolytischen ist die Bestimmung des Cadmiums als Sulfat die beste. Ist das Cadmium an eine flüchtige Säure gebunden, so behandelt man die Verbindung in einem gewogenen Porzellantiegel mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Überschuß, verdampft im Wasserbad so weit als möglich und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im Luftbad (Porzellantiegel mit Asbestring, vgl. S. 24). Man erhitzt zuerst gelinde und steigert die Temperatur allmählich, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den äußeren Tiegel kann man sogar mit der vollen Flamme eines Teclubrenners erhitzen, ohne befürchten zu müssen, das Cadmiumsulfat zu zersetzen; es ist aber nicht nötig, so hoch zu erhitzen. Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, und das Gewicht konstant ist, ist die Operation beendet. Das Cadmiumsulfat stellt eine rein weiße, in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit lösliche Masse dar.

Hat man das Cadmium aus einer Lösung als Sulfid abgeschieden, so bringt man den größten Teil des Niederschlags in einen geräumigen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Uhrglas und behandelt mit Salzsäure (1 : 3) im Wasserbad. Nachdem sich der Niederschlag gelöst und die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, spült man das Uhrglas in den Tiegel ab, stellt den Tiegel unter den Trichter und löst den am Filter noch haftenden Niederschlag durch Auftröpfeln von heißer Salzsäure (1 : 3), wäscht mit heißem Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbad und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Resultate vorzüglich.

Die Abscheidung des Cadmiums als Sulfid.

Die oft empfohlene Bestimmung des Cadmiums als Sulfid muß, weil unbrauchbar, verworfen werden. Es ist nicht möglich, reines Cadmiumsulfid aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten; stets ist der Niederschlag durch basisches Salz ($\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{S}$ — $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$ etc.) verunreinigt, einerlei ob die Fällung in der Kälte oder in der Wärme, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke (Druckflasche) vorgenommen wird, und zwar enthält der Niederschlag um so mehr von dem basischen Salz, je reicher die Lösung an Säure ist. Man erhält also stets viel zu hohe Resultate, bis zu 5⁰/₀ zu hoch! Follenius¹⁾ suchte die Methode dadurch zu einer brauchbaren zu gestalten, daß er einen aliquoten Teil des getrockneten und gewogenen Niederschlags in einem Strom von Schwefelwasserstoff schwach glühte. War das Sulfid mit Sulfat verunreinigt, so gelang es ihm, letzteres in Sulfid zu verwandeln, so daß er recht brauchbare Resultate erhielt. War aber Chlorid vor-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. XIII, (1874), S. 422.

handen, so sublimierte dieses zum größten Teile fort, wodurch viel zu niedrige Resultate erhalten wurden. Auch geht es nicht an, das durch basisches Salz verunreinigte Cadmiumsulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bestimmen zu wollen, wie bei Zink und Kupfer angegeben, denn das Cadmiumsulfid ist so flüchtig, daß bedeutende Verluste entstehen würden.

Sehr zu empfehlen ist dagegen die Abscheidung des Cadmiums als Sulfid aus heißer, stark schwefelsaurer Lösung (auf 100 *ccm* Lösung 2—5 *ccm* konzentrierte Säure), weil man dadurch einen leicht filtrierbaren Niederschlag erhält, der durch Lösen in heißer Salzsäure (1 : 3) und Verdampfen mit Schwefelsäure ohne Verlust in Sulfat übergeführt und gewogen werden kann.

3. Bestimmung als Cadmiumoxyd.

Cadmiumkarbonat und Cadmiumnitrat lassen sich durch heftiges Glühen leicht in Oxyd verwandeln.

Man fällt das Cadmium aus seinen Lösungen, bei Siedehitze, mit Kaliumkarbonat in geringem Überschuß als Karbonat, läßt bei Wasserbadtemperatur längere Zeit stehen und filtriert nach dem völligen Absitzen des Niederschlags, wäscht mit heißem Wasser und trocknet. Von dem trockenen Niederschlag bringt man so viel wie möglich auf ein Uhrglas und stellt letzteres vorläufig beiseite. Das Filter, an welchem noch kleine Mengen des Niederschlags haften, wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und fängt die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel auf, verdampft zur Trockene, fügt jetzt die auf dem Uhrglas befindliche Hauptmenge des Niederschlags hinzu und erhitzt anfangs sehr gelinde, indem man den offenen Tiegel hoch über die ganz kleine Flamme eines Teclubrenners stellt und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die Masse gleichmäßig braun geworden ist. Nun steigert man ganz allmählich die Hitze, bis man schließlich die volle Temperatur des Teclubrenners erhält. Hierbei lasse man den inneren Flammenkegel den Boden des Tiegels nicht berühren, weil sonst reduzierende Gase in den Tiegel gelangen und einen Teil des Oxyds zu Metall reduzieren, welches sich leicht verflüchtigt.¹⁾ Das so erhaltene Cadmiumoxyd stellt ein braunes Pulver dar, das ganz un-schmelzbar, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist.²⁾

¹⁾ Filtriert man das Cadmiumkarbonat durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht im elektrischen Ofen, so geht die Umwandlung des Cadmiumkarbonats in Oxyd glatt von statten und man riskiert nie Verluste zu erleiden.

²⁾ Das durch Glühen des Cadmiumnitrats erhaltene Oxyd stellt ein schwarzes kristallinisches Pulver dar.

Bemerkung: Die Fällung des Cadmiums mittels Natriumkarbonat ist nicht statthaft, weil der Niederschlag dann immer Alkali zurückhält, das durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, was bei der Fällung mit Kaliumkarbonat nicht der Fall ist.

Trennung der Sulfobasen von den Metallen der vorhergehenden Gruppen.

Durch Schwefelwasserstoff werden aus saurer Lösung nur die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt und somit die Trennung bewerkstelligt. Zu bemerken ist, daß Zink leicht mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe namentlich mit dem Kupfer ausgefällt wird; ist aber genügend Mineralsäure vorhanden, so fällt kein Zinksulfid aus. 100 *ccm* Flüssigkeit sollen wenigstens 5 bis 7 *ccm* konz. Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure enthalten.

Beispiel: Analyse des Messings.

Legierung von Kupfer und Zink (mit geringen Mengen Zinn, Blei, Eisen und Nickel).

Man löst ca. 0.4—0.5 *g* der Legierung [am besten in Form von Bohrspänen] ¹⁾ in einer 200 *ccm* fassenden, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale, in ca. 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man im Wasserbad bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit wenig Salpetersäure, löst in ca. 50 *ccm* heißen Wassers, rührt um und läßt die fast immer vorhandene Metazinnssäure sich absetzen, filtriert und wäscht mit heißem salpetersäurehaltigem Wasser aus, trocknet und bestimmt das Zinn nach Seite 141. Das Filtrat versetzt man in der Kälte mit 3 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbad so weit als möglich und erhitzt dann sorgfältig über freier Flamme bis zum Auftreten von schweren weißen Dämpfen von Schwefelsäure. Nach dem Erkalten versetzt man den Rückstand mit 50 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Alkohol, rührt um, filtriert, wäscht und bestimmt das Bleisulfat nach Seite 144. Das Filtrat vom Bleisulfat verdampft man bis zur völligen Verjagung des Alkohols, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten derselben, filtriert das Kupfersulfid, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 *ccm* 20 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure enthält und zum Schluß mit an Schwefelwasserstoff gesättigter 5%iger Essigsäure, bis das Filtrat mit Baryumchlorid keine Fällung mehr gibt, trocknet und bestimmt das Kupfer nach Seite 152 als Cu_2S .

Das Filtrat vom Kupfersulfid dampft man auf ein kleines Volumen ein, um den Schwefelwasserstoff völlig zu verjagen, oxydiert

¹⁾ Die Bohrspäne sind meist mit Fett verunreinigt, weshalb man sie vor dem Abwägen mit Äther wäscht. Vgl. S. 197, Fußnote.

durch Zusatz von etwas Bromwasser und kocht, fällt das Eisen mit Ammoniak und filtriert. Um sicher zu sein, daß der Niederschlag kein Zink enthält, löst man denselben in wenig Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Das filtrierte und gewaschene Eisenhydroxyd wird nach dem Glühen im Porzellantiegel als Fe_2O_3 gewogen (vgl. S. 76).

Die beiden Filtrate vom Eisenhydroxyd säuert man schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt auf ca. 50°C und bestimmt das Zink als Zinksulfid nach der Aussalzmethode Seite 133.¹⁾ Zur Bestimmung des Nickels kocht man das Filtrat des Zinksulfids um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben und bestimmt das Nickel als Nickeldimethylglyoxim nach Seite 108.

Trennung der Sulfobasen voneinander.

1. Trennung des Quecksilbers von Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium.

Methode von Gerhard v. Rath.

Prinzip: Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Merkurisulfids in kochender, verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2—1.3) und die Löslichkeit der übrigen Sulfide in dieser Säure.

Ausführung: Die Lösung, welche das Quecksilber nur in der Merkuriform enthalten darf, wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, hierauf in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von obiger Konzentration längere Zeit gekocht, mit ein wenig Wasser verdünnt, filtriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Merkurisulfid ist stets mit Schwefel und, bei Anwesenheit von viel Blei, mit Bleisulfat verunreinigt. Man löst es daher in möglichst wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel und Bleisulfat ab und fällt das Quecksilber nach Volhard mit Schwefelammonium (vgl. S. 139, b). Sollte beim Behandeln mit Königswasser etwas Bleisulfat in Lösung gegangen sein, so wird dieses bei Zusatz von Schwefelammonium und Kalilauge in Bleisulfid übergehen, während das Quecksilber als Sulfosalz in Lösung geht. In diesem Falle filtriert man das Bleisulfid ab, wäscht mit verdünnter Kalilauge und scheidet erst dann, wie auf Seite 139 beschrieben, das Quecksilber als Sulfid ab.

2. Trennung des Wismuts vom Blei und Cadmium.

a) Methode von Löwe.

Prinzip: Die Trennung beruht darauf, daß Wismutnitrat durch Wasser leicht in unlösliches basisches Salz verwandelt wird,

¹⁾ Bei Abwesenheit von Nickel bestimmt man das Zink als Zinkpyrophosphat. (Vgl. Seite 117.)

während Blei- und Cadmiumnitrat hierbei keinerlei Veränderung erleiden.

Ausführung: Die Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure verdampft man im Wasserbad bis zur sirupdicken Konsistenz, fügt Wasser hinzu, rührt gehörig mit einem Glasstab um und verdampft wieder, fügt von neuem Wasser hinzu und wiederholt diese Operation so oft, bis auf weiteren Wasserzusatz keine milchweiße Trübung mehr entsteht, ein Zeichen, daß die Umwandlung des Wismutnitrats in das basische Salz: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{NO}_2\text{OH}$ vollständig stattgefunden hat. Nun setzt man eine kalte Lösung von Ammonnitrat (1 NH_4NO_3 : 500 H_2O) hinzu und läßt unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen, um sicher zu sein, daß alles Bleinitrat in Lösung geht. Hierauf filtriert man und wäscht mit der verdünnten Ammonnitratlösung völlig aus, trocknet den Niederschlag, bringt so viel wie möglich davon in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein,¹⁾ fügt die Asche zur Hauptmasse hinzu, glüht anfangs gelinde, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners und wägt als Bi_2O_3 .

Aus dem Filtrat scheidet man das Blei nach Seite 144 als Sulfat ab und wägt es. Weniger gut ist es, dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid abzuscheiden und letzteres, nach gelindem Erhitzen mit Schwefel im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrom, zu wägen.

b) Methode von Jannasch.

Prinzip: Die Trennung beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide. Das Wismutbromid ist ziemlich leicht flüchtig, das Bleibromid nur sehr schwer.

Ausführung: Die Lösung der Nitrats verdampft man zur Trockene, fügt 100 *ccm* Wasser und hierauf genügend starke Salzsäure hinzu, um eine klare Lösung zu erhalten, setzt hierauf einige Tropfen rauchende Salpetersäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein.²⁾ Die gefällten Sulfide werden nun sofort filtriert, der Niederschlag bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet, so viel davon wie möglich in einen Achatmörser gebracht, das Filter verascht, der Hauptmasse zugesetzt, mit dem Pistill fein verrieben, hierauf ohne Verlust in ein gewogenes Porzellanschiffchen und in die in Fig. 34, S. 163 angegebene Zersetzungsröhre R von schwer-

¹⁾ Noch besser ist es nach Seite 159, wie bei der Bestimmung des Cadmiumoxyds angegeben, zu verfahren.

²⁾ Durch den Zusatz der rauchenden Salpetersäure erhält man beim Einleiten von H_2S einen stark mit Schwefel verunreinigten Niederschlag, der aber viel leichter durch Brom zersetzt wird als die reinen Sulfide.

schmelzbarem Glas gebracht.¹⁾ Zunächst leitet man einen trockenen Kohlensäurestrom durch den Apparat und erhitzt dabei die Substanz ganz gelinde mit einem kleinen Flämmchen, um den Niederschlag vollkommen trocken zu erhalten. Das vorn in der Röhre R sich kondensierende Wasser wird durch sorgfältiges Erhitzen in die Vorlage E getrieben.

Nun schaltet man die mit Brom²⁾ beschickte Flasche A ein und leitet Kohlensäure durch; letztere führt Bromdampf mit, zunächst durch die mit Calcitstücken gefüllte, aufrechtstehende Chlорcalciumröhre, hierauf durch die in B befindliche konzentrierte Schwefelsäure, dann durch die mit Glasperlen beschickte Röhre C (die Glasperlen sind mit wenigen Tropfen Schwefelsäure benetzt) und schließ-

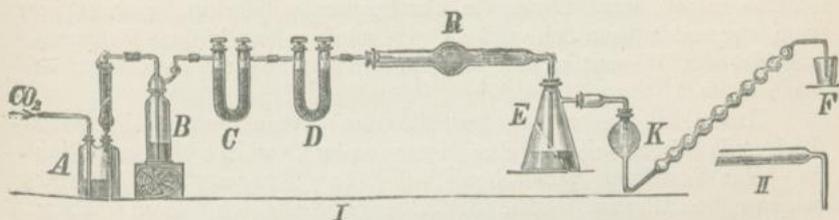


Fig. 34.

lich durch die mit Glaswolle gefüllte Röhre D, wodurch der Bromdampf vollständig trocken zur Substanz gelangt. Man erhitzt die Substanz über kleiner Flamme, welche man fortwährend in Bewegung hält, wobei das gelbe Wismutbromid abdestilliert und sich zum Teil vorn in der Spitze der Röhre kondensiert, zum Teil aber in die mit verdünnter Salpetersäure ($1 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ H}_2\text{O}$) beschickten Vorlagen E und K gelangt. Nun erhitzt man die im Schiffchen befindliche Substanz sorgfältig von neuem, wobei wieder gelbes Wismutbromid entsteht, das wiederum möglichst vollständig in die Vorlage E hinüberdestilliert wird. Schließlich erhitzt man die Substanz noch stärker, bis das zurückbleibende Bleibromid eben schmilzt. Tritt nun kein gelbes Sublimat mehr auf, so ist die Zersetzung beendet und man läßt im Bromstrom erkalten. Das aus der 10-Kugelröhre K entweichende Brom leitet man in Alkohol, welcher sich im

¹⁾ Dem Zersetzungsrohre R gibt man zu dieser Bestimmung die Form, wie in Fig. 34 II, also ohne Kugel. Für die Fahlerzanalyse und andere natürliche Sulfide dagegen ist die Kugelröhre vorteilhafter.

²⁾ Das zu dieser Bestimmung zu verwendende Brom muß chlorfrei sein und wird wie folgt bereitet: 50–60 ccm des käuflichen Broms versetzt man in einem gut schließenden Scheidetrichter mit einer 10%igen Bromkaliumlösung, schüttelt kräftig durch und trennt das Brom von der wässrigen Alkalilösung. Das abgelassene Brom wäscht man noch zwei- bis dreimal mit Wasser und erhält das Brom so völlig chlorfrei.

Becherglas F befindet. Ist der Apparat kalt, so schaltet man die Bromflasche A wieder aus und leitet längere Zeit Kohlensäure durch, um das überschüssige Brom zu verjagen. Nun wird das Schiffchen mit dem Bleibromid gewogen und aus dem Gewicht des gefundenen PbBr_2 das Blei berechnet. Zur Kontrolle löst man das Bleibromid in frischbereitetem Chlorwasser, versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdampft bis zur völligen Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zuerst im Wasserbad und schließlich über freier Flamme bis zum Auftreten von dicken Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten setzt man Wasser und Alkohol hinzu, filtriert und bestimmt das Gewicht des Bleisulfats nach Seite 144. Um das Wismut zu bestimmen, gießt man die in E und K enthaltene salpetersaure Lösung in ein Becherglas, filtriert, wenn nötig, vom ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft auf ein kleines Volumen, scheidet das Wismut mittels Ammonkarbonat ab und bestimmt es nach Seite 151 als Metall.

Außer diesen soeben geschilderten Trennungsmethoden von Blei und Wismut gibt es eine Menge andere, welche diesen beiden in jeder Beziehung nachstehen (vgl. Olav Steen, Zeitschrift für angewandte Chemie 1895, S. 530), weshalb ich deren nähere Schilderung hier unterlassen will.

3. Trennung des Wismuts von Kupfer.

Man versetzt die Lösung mit Ammonkarbonat und Ammoniak im Überschuß, erwärmt gelinde und filtriert. Den Niederschlag von basischem Wismutkarbonat, der fast immer geringe Mengen Kupfer enthält, löst man in Salpetersäure auf und wiederholt die Trennung mit Ammonkarbonat, reduziert den schließlich erhaltenen Niederschlag von basischem Wismutsalz durch Schmelzen mit Cyankalium und bestimmt nach Seite 150 als Metall.

Zur Bestimmung des Kupfers vereinigt man die beiden Filtrate, verdampft, um das Ammonkarbonat zu vertreiben, säuert mit Schwefelsäure an, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt nach Seite 152 als Kupfersulfür, oder man scheidet das Kupfer aus der schwefelsauren Lösung durch Elektrolyse ab nach Seite 155 und bestimmt als Metall.

Nach Fresenius und Haidlen läßt sich das Wismut recht gut mittels Cyankalium vom Kupfer trennen. Zu diesem Behufe wird die saure Lösung mit Natriumkarbonat in geringem Überschuß gefällt, dann Cyankalium hinzugefügt, erwärmt und filtriert. In Lösung befindet sich alles Kupfer, im Rückstand alkalihaltiges Wismutoxyd. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, fällt mit Ammonkarbonat und bestimmt nach Seite 150 als Metall. Das kupferhaltige Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, um die Cyanver-

bindungen zu zerstören, und bestimmt das Kupfer elektrolytisch nach Seite 155.

4. Trennung des Bleis von Kupfer durch Elektrolyse.

Diese Trennung beruht darauf, daß das Blei aus einer Lösung von bestimmtem Salpetersäuregehalt durch den elektrischen Strom quantitativ als PbO_2 an der Anode abgeschieden wird, während sich das Kupfer größtenteils an der Kathode abscheidet. Nach der völligen Abscheidung des Bleies gießt man die kupferhaltige Lösung in eine zweite gewogene Schale, stumpft die überschüssige Säure mit Ammoniak ab und elektrolysiert weiter, wobei das Kupfer an der Kathode quantitativ zur Ausscheidung gelangt.

Ausführung: Man bringt die Lösung der beiden Nitate in eine mattierte Classensche Schale, fügt 15 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.35—1.38 hinzu, verdünnt auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei 50—60° mit einem Strom von 1 bis 1.5 Ampère und einer Klemmenspannung von 1.4 Volt. Nach 1—1½ Stunden ist fast alles Blei an der Anode (Schale) in Form eines festhaftenden, braunen Überzuges als Peroxyd abgeschieden. An der Kathode (Scheibenelektrode) befindet sich ein großer Teil des Kupfers, der Rest ist noch in Lösung. Man unterbricht den Strom und gießt die Flüssigkeit rasch in eine zweite gewogene Schale, spült mit Wasser nach, trocknet die Schale mit dem PbO_2 -Überzug bei 180° und wägt. Die in der zweiten Schale befindliche Lösung, die noch sehr wenig Blei und etwas Kupfer gelöst enthält, macht man schwach ammoniakalisch, fügt dann 4 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu, erhitzt auf 60° und elektrolysiert, indem man jetzt die Schale zur Kathode, die Scheibenelektrode ¹⁾ zur Anode macht. Nach 1—2 Stunden ist dann bei einer Stromstärke von 1 Ampère alles Kupfer und der Rest des Bleis abgeschieden. Man wäscht ohne den Strom zu unterbrechen und wägt sowohl Anode wie Kathode.

Sind nur kleine Mengen von Kupfer und Blei vorhanden, so führt man die Elektrolyse, wie bei Kupfer (S. 155) angegeben, aus, nur wendet man als Anode eine gewogene mattierte Scheibenelektrode an. An dieser scheidet sich alles Blei als Bleiperoxyd ab, während sich alles Kupfer an der Kathode befindet.

5. Trennung des Bleis von Kupfer und Cadmium

(weniger gut von Wismut).

Man versetzt die Lösung der Nitate oder Chloride mit Schwefelsäure im Überschuß, verdampft, um die Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, und bestimmt das Blei als Sulfat nach S. 144.

¹⁾ Die Scheibenelektrode wird vorher gewogen, dann gereinigt und wieder gewogen.

5. Trennung des Kupfers von Cadmium.

a) Methode von A. W. Hofmann.¹⁾

A. W. Hofmann erwähnt, daß man Kupfer und Cadmium voneinander trennen kann durch Kochen der beiden Sulfide mit Schwefelsäure (1 : 5), wobei das Cadmiumsulfid gelöst wird, während das Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. Hofmann scheint diese Trennung nur in qualitativer, nicht in quantitativer Hinsicht geprüft zu haben, aber nichtsdestoweniger ist diese Methode in fast alle Lehrbücher übergegangen, ohne aber Belege für deren Richtigkeit geliefert zu haben. Versuche, die in diesem Laboratorium angestellt wurden, lehrten, daß die Methode in der von Hofmann geschilderten Form nicht zu einer quantitativen Trennung der beiden Metalle verwendet werden kann; dagegen führt sie in der folgenden Modifikation ganz ausgezeichnet zum Ziele.

Ausführung: Man versetzt die Lösung der Sulfate mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß auf 4 Teile der wässrigen Lösung 1 Teil Schwefelsäure kommt. Nun erhitzt man die Lösung zum Sieden und leitet während des Siedens 20 Minuten lang einen raschen Strom Schwefelwasserstoff durch, worauf man letzteren abstellt, das Sieden aber noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang fortsetzt. Man filtriert dann sofort die noch heiße Flüssigkeit, indem man dabei den Trichter mit Kohlendioxyd gefüllt hält, und wäscht mit ausgekochtem, heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Das so erhaltene Kupfersulfid läßt sich vorzüglich filtrieren und auswaschen; es enthält aber stets geringe Mengen Cadmiumsulfid, weshalb die Trennung ein zweites Mal wiederholt werden muß. Man spült daher den Niederschlag des Schwefelkupfers in eine Porzellanschale, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockene, versetzt die trockene Masse mit etwas Schwefelsäure (1 : 4) und verdampft so weit als möglich im Wasserbad, um die Salpetersäure möglichst zu vertreiben. Hierauf spült man die Masse, ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenen Schwefel, mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben, fügt auf je 0.3—0.5 g Kupfer ca. 150—200 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und wiederholt die Trennung genau, wie oben geschildert. Das nun rein erhaltene Kupfersulfid wird getrocknet und nach Seite 152, als Sulfür bestimmt, oder in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch nach Seite 155, abgetrennt und gewogen.

Zur Bestimmung des Cadmiums fällt man aus den vereinigten und mit Wasser verdünnten Filtraten vom Kupfersulfid das Cadmium in der Kälte mit Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und bringt den größten Teil des nicht gewaschenen Niederschlags mittels eines Spatels

¹⁾ Ann. d. Ch. und Pharm. 155 (1860), S. 286.

in eine Porzellanschale, übergießt das Cadmiumsulfid mit Salzsäure (1 : 3), bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt im Wasserbad bis zur völligen Lösung und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs. Nun stellt man die Schale unter den Trichter und löst das noch am Filter haftende Cadmiumsulfid durch Aufträufeln von heißer Salzsäure (1 : 3) und wäscht dann mit Wasser vollständig aus. Den Inhalt der Schale verdampft man nun zur Trockene, löst die trockene Masse in wenig verdünnter Schwefelsäure auf, spült in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt 1 *ccm* konzentrierte Salpetersäure ¹⁾ und noch Schwefelsäure in geringem Überschuß hinzu, verdampft im Wasserbad so weit als möglich, vertreibt hierauf den Überschuß der Schwefelsäure im Luftbad und bestimmt als Sulfat nach Seite 158.

Herr Oberer, welcher obige Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, erhielt folgende Resultate:

| Angewandt | Gefunden | Differenz | Gefunden in Pro- zenten des theo- retischen Wertes |
|-------------------|----------|-----------|--|
| 1. {Cu = 0.3126 g | 0.3130 g | + 0.0004 | 100.12 |
| {Cd = 0.2504 g | 0.2506 g | + 0.0002 | 100.08 |
| 2. {Cu = 0.2126 g | 0.2125 g | - 0.0001 | 99.96 |
| {Cd = 0.2504 g | 0.2501 g | - 0.0003 | 99.88 |
| 3. {Cu = 0.3126 g | 0.3134 g | + 0.0008 | 100.25 |
| {Cd = 0.2504 g | 0.2496 g | - 0.0008 | 99.68 |
| 4. {Cu = 0.3126 g | 0.3120 g | - 0.0006 | 99.81 |
| {Cd = 0.6259 g | 0.6252 g | - 0.0007 | 99.88 |
| 5. {Cu = 0.3142 g | 0.3147 g | + 0.0005 | 100.16 |
| {Cd = 0.6259 g | 0.6248 g | - 0.0011 | 99.82 |
| 6. {Cu = 0.3142 g | 0.3150 g | + 0.0008 | 100.25 |
| {Cd = 0.6259 g | 0.6240 g | - 0.0019 | 99.69 |

b) Methode von Rivot-Rose.

Man fällt das Kupfer nach Seite 155 als Rhodanür. Das Filtrat von Kupferrhodanür wird mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, gekocht, um das überschüssige Brom zu vertreiben, und hierauf das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und nach Seite 158 in Sulfat übergeführt und gewogen.

Resultate gut.

c) Methode von Fresenius und Haidlen.

(Die Cyankaliummethode.)

Man versetzt die neutrale Lösung beider Metallsalze mit Cyankalium bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Nieder-

¹⁾ Der Zusatz von Salpetersäure dient zur Oxydation der vorhandenen Filterfasern, welche, wenn nicht zerstört, eine teilweise Reduktion des Cadmiumsulfats bewirken.

schlags, fügt dann noch etwas (ca. dreimal mehr, als man zur Fällung und zum Wiederauflösen verwendet) Cyankalium zu und fällt mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in der Kälte. Das Cadmium fällt als gelbes Sulfid, während Kupfer als Kaliumkuprocyanid in Lösung bleibt.¹⁾

Da das so gefällte Cadmiumsulfid so sehr leicht durchs Filter geht, sogar durch „Hartfilter“, so salzt man den Niederschlag aus. Man versetzt die Lösung mit viel reinem, festem Chlorkalium, rührt um und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Schleicher und Schülliches Hartfilter, wäscht den Niederschlag zuerst durch Dekantation mit konzentrierter Chlorkaliumlösung und schließlich mit derselben Lösung, nachdem der Niederschlag aufs Filter gebracht worden ist. Zur Bestimmung des Cadmiums kann man den Niederschlag wegen des noch anhaftenden Chlorkaliums nicht direkt verwenden und ein Auswaschen mit Wasser ist nicht zu empfehlen, weil der Niederschlag nach Entfernung des Chlorkaliums trüb durchs Filter geht. Man löst ihn daher durch Aufspritzen von heißer Salzsäure (1 : 3), verdampft zur Trockene, löst in Wasser, filtriert, wenn nötig, von ausgeschiedenem Schwefel ab, fügt für je 100 ccm Lösung 3—5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und fällt das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte als leicht filtrierbares Cadmiumsulfid, welches nach Seite 158 in Sulfat übergeführt und bestimmt wird.

Das Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, bis der Geruch von Blausäure nicht mehr auftritt, und bestimmt das Kupfer am bequemsten nach Seite 152 als Sulfür (Cu_2S).

Bemerkung: Resultate gut, Methode jedoch sehr umständlich.

d) Die Trennung des Kupfers von Cadmium durch Elektrolyse.

In den früheren Auflagen besprach ich diese Trennungsmethode nicht, weil ich die Methode nicht genügend kannte, bald erhielt ich vorzügliche Resultate, bald, aus mir damals unbekanntem Gründen, ganz unbrauchbare Zahlen. So fanden sich oft, namentlich bei cadmiumreichen Bädern, größere oder kleinere Mengen Cadmium beim Kupfer. Ich glaube nun, nachdem die Methode in meinem Laboratorium von R. Philipp geprüft worden ist, sie auf das wärmste empfehlen zu können.

¹⁾ Das Kupfer bleibt aber nur dann quantitativ in Lösung, wenn mehr Cyankalium vorhanden ist, als erforderlich, um das komplexe Salz $\text{Cu}_2(\text{CN})_6\text{K}_4$ zu erzeugen. Löst man das reine Kaliumkuprocyanid in viel Wasser auf und leitet H_2S ein, so wird es teilweise unter Abscheidung von Cu_2S zersetzt, und zwar hängt die Menge des abgeschiedenen Cu_2S von der Verdünnung ab. Nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium wird kein Kupfersulfür abgeschieden. Eine konzentrierte wässrige Lösung von $[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]\text{K}_4$ wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (v. Girsowald, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902); ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 92.

Die Trennung läßt sich nach Neumann in salpetersaurer Lösung ausführen.

Nach R. Philipp erhält man stets richtige Resultate, wenn 150 *ccm* Lösung 4—5 *ccm* konzentrierte Salpetersäure beziehungsweise 10 *ccm* Salpetersäure s. G. 1·2, und nicht mehr als 0·2 *g* Cadmium enthalten, in Platinschalen mit Scheibenelektroden der Elektrolyse unterworfen werden. Dabei muß die Anode in den obersten Schichten der Flüssigkeit sich befinden. Unter diesen Bedingungen wird alles Kupfer bei Anwendung von Strömen von 0·2 bis 0·3 Amp. und 1·9—2·3 Volt Klemmenspannung in 12—14 Stunden, bei Strömen von 1 bis 1·5 Amp. und 2·5—2·6 Volt Klemmenspannung in ca. 5 Stunden frei von Cadmium gefällt. Die Lösung wird nun abgehebert, indem man gleichzeitig Wasser nachfließen läßt, ohne den Strom zu unterbrechen, die Schale dann mit Alkohol gespült, getrocknet und mit dem Kupfer gewogen. Das Filtrat wird nach Zusatz von genügend Schwefelsäure, zur Trockene, verdampft, um das Cadmiumnitrat in Sulfat zu verwandeln, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Seite 156 aus cyankaliumhaltiger Lösung elektrolytisch abgeschieden, oder mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, welches dann nach Seite 158 in Sulfat umgewandelt und gewogen wird.

Bemerkung: Enthält die Lösung, welche man der Elektrolyse unterwirft, auf 150 *ccm* erheblich mehr als 0·2 *g* Cadmium, so scheiden sich während des Auswaschens oft kleinere oder größere Mengen Cadmium auf das Kupfer aus; besonders stark, wenn die Anode tief in die Flüssigkeit taucht. Der Grund dieser nachträglichen Cadmiumabscheidung liegt in der Abnahme der Säurekonzentration, infolge der Verdünnung mit Wasser. Ist man daher genötigt, die Elektrolyse bei Anwesenheit von großen Cadmiummengen auszuführen, was bei kupferarmen Cadmiumlegierungen der Fall ist, so verfährt man, wie oben angegeben, nur wäscht man anfänglich statt mit Wasser, mit 2%iger Salpetersäure — 200—300 *ccm* genügen — und dann mit Wasser aus.

Belege: R. Philipp fand nach der soeben geschilderten Methode bei der Elektrolyse einer Lösung, welche 0·2010 *g* Kupfer und 0·2032 *g* Cadmium enthielt, folgende Kupfermengen: 0·2013 — 0·2009 — 0·2011 — 0·2012 — 0·2013 — 0·2011 — 0·2013 — 0·2010 — 0·2010. Das Kupfer war fast durchwegs frei von Cadmium; in einigen wenigen Fällen war eine minimale Spur Cadmium vorhanden, höchstens $\frac{3}{10}$ *mg*.

B. Abteilung der Sulfosäuren.

Arsen, Antimon, Zinn.

(Selen, Tellur, Gold, Platin, Wolfram, Molybdän,
Vanadin.)

Arsen = As; At.-Gew. = 74·96.

Bestimmungsformen: Arsentrisulfid (As_2S_3); Arsenpentasulfid (As_2S_5), Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$).

1. Bestimmung als Arsentrisulfid (As_2S_3).

Zur Bestimmung des Arsens in Form des Trisulfids muß die Lösung das Arsen in der dreiwertigen Form enthalten, also als arsenige Säure oder als Arsenit.

Man säuert die Lösung stark mit Salzsäure an und fällt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verdrängt hierauf den Überschub des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert durch einen bei 105°C getrockneten Goochtiiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 105° bis zu konstantem Gewicht und wägt das As_2S_3 .

2. Bestimmung als Arsenpentasulfid (As_2S_5) nach Bunsen. ¹⁾

Modifiziert von Fr. Neher. ²⁾

Die Lösung, welche alles Arsen in Form von Arsensäure enthalten muß, wird nach und nach, am besten unter Eiskühlung, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß die Lösung auf 1 Teil Wasser wenigstens 2 Teile konzentrierter Salzsäure enthält. In diese Lösung, welche sich in einem geräumigen Erlenmeyerkolben befindet, leitet man einen möglichst raschen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, verschließt den Kolben und läßt zwei Stunden stehen. Nun filtriert man das Arsenpentasulfid durch einen bei 105°C getrockneten Goochtiiegel, wäscht mit Wasser völlig aus, dann mehrmals mit heißem Alkohol, um das nachherige Trocknen zu erleichtern, trocknet bei 105°C und wägt als As_2S_5 . Ein Auswaschen des Niederschlags mit Schwefelkohlenstoff ist unnötig.

Bemerkung: Wenn man genau die oben angegebenen Bedingungen einhält, so erhält man tadellose Resultate. Weicht man um ein geringes hievon ab, so enthält der Niederschlag leicht etwas Trisulfid, wodurch das Resultat zu niedrig ausfällt. Versetzt man die Arsenlösung ohne vorherige Abkühlung zu rasch mit Salzsäure, so genügt die hiebei entwickelte Wärme, um das jedenfalls in der Lösung vorhandene Arsenpentachlorid zum Teil in Arsenichlorid und Chlor zu spalten, wodurch man, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, ein Gemenge von Arsenpenta- und -trisulfid erhält.

3. Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat nach Level.

Die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthalten muß, und pro 0.1 g Arsen nicht mehr als 100 ccm betragen soll, versetzt

¹⁾ Ann. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

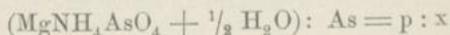
²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII. (1893), S. 45. Vgl. ferner: Brunner und Tomicek, Monatshefte 8, S. 607; Mc. Cay Zeitschr. f. anal. Ch. 27 (1888), S. 682 und J. Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 265 (1890), S. 65.

man tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 5 *ccm* konz. Salzsäure und fügt dann für je 0.1 *g* Arsen 7—10 *ccm* Magnesia-mixtur¹⁾ und einen Tropfen Phenolphthalein hinzu. Nun läßt man aus einer Bürette unter beständigem Umrühren 2 $\frac{1}{2}$ %iges Ammoniak, bis zur bleibenden Rötung zutropfeln und fügt hierauf $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums konzentriertes Ammoniak hinzu. Nach 12stündigem Stehen gießt man die Flüssigkeit durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, spült den Niederschlag mit dem Filtrat, das man in eine kleine Spritzflasche gebracht hat, in den Tiegel und wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, das auf je 100 *ccm* 2—3 *g* Ammonnitrat enthält, aus, bis das Filtrat keine Chloreaktion mehr gibt. Jetzt saugt man die Flüssigkeit möglichst ab, trocknet den Niederschlag bei 100°, und erhitzt ihn dann im elektrischen Ofen ganz allmählich auf ca. 400—500°, bis kein Geruch von Ammoniak mehr wahrgenommen wird. Hierauf steigert man die Temperatur auf 800—900° und erhält ca. 10 Minuten bei dieser Temperatur, läßt im Exsikkator erkalten und wägt das $Mg_2As_2O_7$.

Ist man nicht im Besitze eines elektrischen Ofens, so stellt man den Tiegel mit dem Niederschlag in ein Luftbad (Porzellantiegel mit Asbestring, siehe S. 24, Fig. 11), so daß der Boden des Tiegels nur 2—3 *mm* vom Boden des äußeren Porzellantiegels entfernt ist, erhitzt zuerst ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut des äußeren Tiegels und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Statt des Gooch-Neubauer-Platintiegels läßt sich auch ein gewöhnlicher Goochtiegel von Porzellan verwenden.

Hat man aber den Niederschlag auf einem Papierfilter, so löst man ihn nach J. Fages Virgili in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockene und erhitzt äußerst sorgfältig im Luftbade, bis keine Dämpfe mehr entweichen, steigert hierauf die Hitze bis zur hellen Rotglut des äußeren Tiegels und wägt nach dem Erkalten. Man erhält nach dieser Methode Resultate, die scharf mit denen der Pentasulfidmethode übereinstimmen.

Bemerkung: Da der durch Magnesiainixtur erzeugte Niederschlag von der Zusammensetzung: $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$ bei 102° C 5 $\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser verliert, so hat man vorgeschlagen, den Niederschlag bei dieser Temperatur zu trocknen und das Arsen nach dem Ansatz:



¹⁾ Die Magnesiainixtur wird bereitet durch Lösen von:
 55 *g* kristallisiertem Magnesiumchlorid } in 650 *ccm* Wasser und Verdünnen
 70 *g* Ammonchlorid }
 dieser Lösung mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.96) auf 1 *l*.

²⁾ Anstatt Ammonnitrat anzuwenden, kann man den Tiegel mit einem durchlochtem Deckel versehen und im Sauerstoffstrom erhitzen.

zu berechnen. Es ist aber bei dieser Temperatur nicht möglich, konstantes Gewicht zu erhalten, weshalb diese Art der Bestimmung zu verwerfen ist. Trocknet man den Niederschlag bei 105—110°, so erhält man das Salz fast wasserfrei und bei etwas höherer Temperatur beginnt seine Zersetzung. Die einzig zulässige Wägungsform ist die des oben geschilderten Pyroarseniats.

Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats
nach Levöl:

600 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 1 Teil des Salzes auf.

In 2 $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak ist das Salz fast unlöslich. Nach J. Fages Virgili (Z. f. anal. Ch. 44 [1905] S. 504) löst sich 1 Teil wasserfreies Magnesiumammoniumarseniat in 24558 Teilen Ammoniakwasser. (Mittel von 3 Versuchen.)

Kolorimetrische Bestimmungen des Arsens.

Sehr genau läßt sich das Arsen im Marsch'schen Apparat durch Vergleichung der entstehenden Spiegel mit dessen einer mit bekannten Mengen Arsen hergestellten Skala nach Sanger¹⁾ und Lockemann²⁾ (vergl. Bd. I, 6. Aufl., S. 198) bestimmen. Ebenso genau, jedoch aber mit einfacheren Apparaten bestimmt man es durch Heranziehung der Gutzeitschen Reaktion. Treadwell und Comment³⁾ ließen Arsenwasserstoff auf Silbernitratscheiben einwirken und verglichen die auftretende Färbung mit der einer Skala, die leider immer frisch hergestellt werden muß, da die Färbung sich nicht lange hält. Fast ebenso genau und viel bequemer läßt sich das Arsen nach F. Hefti⁴⁾ und C. R. Sanger und O. F. Black⁵⁾ durch Einwirkenlassen des Arsenwasserstoffes auf Mercurichloridpapier ermitteln.

a) Methode von Hefti.

Es sei der Arsengehalt einer Tapete zu bestimmen. Man zerstört die Tapete, indem man sie im Rohre mit einem Gemenge von rauchender Schwefel- und Salpetersäure erhitzt, nach Bd. I, 6. Aufl., S. 202. Hierauf dampft man die erhaltene Flüssigkeit mit schwefliger Säure im Wasserbade ein, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren,

¹⁾ C. R. Sanger, Amer. Chem. Journ. 13 (1891), S. 431. Z. f. analyt. Ch. 38 (1899) S. 137 und 377.

²⁾ G. Lockemann, Z. f. angew. Chemie 1905, S. 429 und 491.

³⁾ Bd. II. 4. Aufl., S. 155.

⁴⁾ F. Hefti, Inaug. Dissert. Zürich 1907.

⁵⁾ Sanger und Black, Proc. Amer. Acad. Acts u. Sc. Nr. 8, 1907.

und bringt die SO_2 -freie Flüssigkeit in das eingeteilte Höhenrohr T des in Fig. 37 abgebildeten Apparats. In den 100—150 ccm fassenden Kolben K bringt man 6—8 g granuliertes, kupferhaltiges Zink¹⁾ und etwa 20 ccm arsenfreie Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure vom sp. Gew. 1·82 + 7 Vol. Wasser). Nach 10 Minuten ist die Luft aus dem Apparat verdrängt. Nun bedeckt man die Düse D²⁾ mit einem Stückchen Mercurichloridpapier, beschwert es mit einer kleinen mattgeschliffenen Glasplatte und läßt, je nachdem man viel oder wenig Arsen vermutet, einen Teil der in T befindlichen Flüssigkeit, oder die ganze Menge derselben in den Kolben K fließen. Nach 20 Minuten ist der Versuch beendet. Durch Vergleichen der Färbung des Fleckens mit der einer Skala erfährt man die Menge des Arsens.

Zur Herstellung der Quecksilberchloridscheiben taucht man reines Filtrierpapier in warm gesättigte Mercurichloridlösung und trocknet sie bei 60—70° im Trockenschrank.

Zur Herstellung der Skala führt man eine Reihe von Versuchen mit bekannten Mengen Arsen aus. Die so erhaltenen rotbraunen Flecke verlieren im feuchten Zustande bald ihre Farbe, behalten sie aber im trockenen Zustande im Dunkeln mehrere Tage recht gut. Auf die Farbe einer älteren Skala kann man sich nicht verlassen; man benützt sie um die ungefähre Arsenmenge zu ermitteln, führt hierauf zwei oder drei Versuche mit bekannten Mengen aus und erfährt so leicht die richtige Arsenmenge. Als Normallösung verwendet man eine solche, welche im Liter 20 mg Arsen trioxyd gelöst enthält, und benützt davon zur Herstellung der Skala:

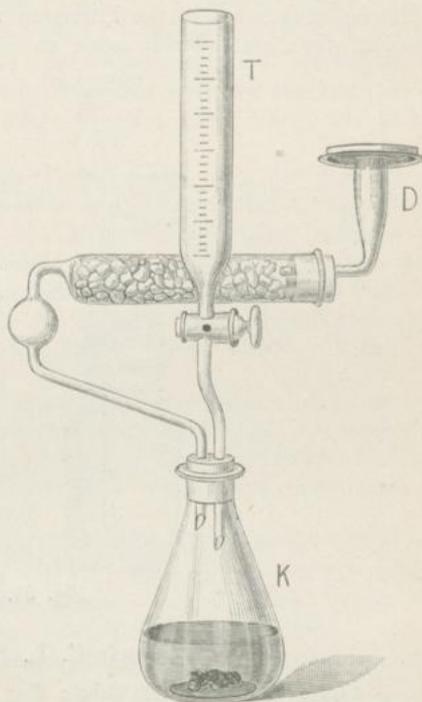


Fig. 37.

¹⁾ Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 198.

²⁾ Für Arsenmengen unter 0·02 mg verwende man eine Düse von 8 mm oberem Durchmesser und für Arsenmengen von 0·02 mg aufwärts eine solche von 16 mm Durchmesser. Der Düsenrand ist oben geschliffen.

| | | | | | |
|------|-----|---|-------|----|--------------------------------|
| 0·05 | ccm | = | 0·001 | mg | As ₂ O ₃ |
| 0·1 | " | = | 0·002 | " | " |
| 0·15 | " | = | 0·003 | " | " |
| ⋮ | | | | | |
| 1·00 | " | = | 0·02 | " | " |

Für geringere Mengen Arsen verdünne man obige Lösung auf das 10-fache. Solche verdünnte Lösungen müssen aber stets frisch bereitet werden, denn sie nehmen rasch an Stärke ab.

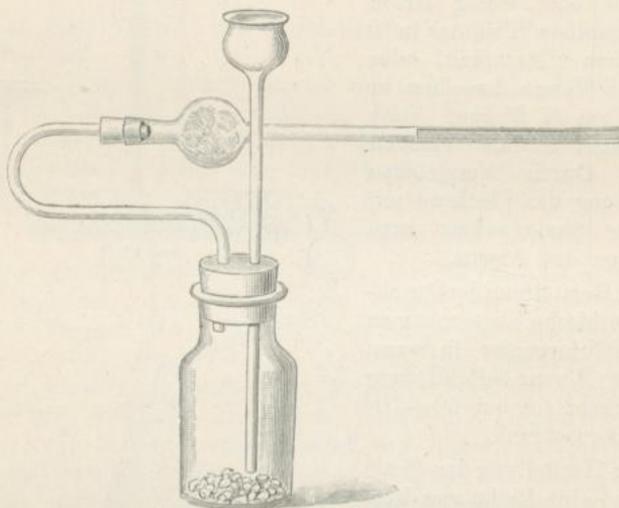


Fig. 38.

b) Nach C. L. Sanger.¹⁾

Sanger verfährt wie folgt: 3 g gleichmäßig granuliertes reines Zink bringt man in das 30 ccm fassende Entwicklungsgefäß (Fig. 38), setzt das horizontale mit Wattebausch versehene Gasentbindungsrohr auf und schiebt in das äußere Ende derselben einen Streifen mit HgCl₂ getränkten und getrockneten dicken Zeichenpapiers. Hierauf gießt man durch den Trichter 15 ccm verdünnte arsenfreie Salzsäure²⁾ (1 Vol. Säure + 6 Vol. Wasser), läßt die Wasserstoffentwicklung wenigstens 10 Minuten vor sich gehen, dann eine gemessene (oder gewogene) Menge der auf Arsen zu prüfenden Lösung in die Flasche fließen und füllt dieselbe sodann fast ganz mit Wasser auf.

¹⁾ Proceed. Am. Acad. Art. u. Sc., Bd. XLIII (1907) S. 297.

²⁾ Durch Anwendung von Salzsäure braucht man das Zink nicht durch Kupfer zu aktivieren.

Nach wenigen Minuten beginnt das HgCl_2 -Papier sich zu färben und erreicht nach 30 Minuten das Maximum der Färbung. Durch Vergleichen mit einer Skala erfährt man die Menge des Arsens.

Da die Farbe der Skala durch Feuchtigkeit stark beeinträchtigt wird, so empfiehlt Sanger die Streifen in vollkommen trockenem Zustande aufzubewahren. Zu diesem Zwecke bringt man in kleine Reagenzgläser von 5 mm Durchmesser ein wenig Phosphorperoxyd und hierauf einen Bausch Watte, schiebt den Streifen HgCl_2 -Papier mit dem gefärbtem Ende nach unten, befestigt das obere Ende mit einem Tropfen Kanadabalsam und verschließt und versiegelt die Röhre. So aufbewahrt hält sich die Farbe mehrere Monate, obwohl ihre Frische nach einigen Wochen verschwindet. Vergl. die farbige Tafel am Ende des Buches.

Etwas haltbarer wird die Farbe, wenn man die Streifen mit mäßig starker Salzsäure behandelt und dann trocknet. Man bringt 6-fach normale Salzsäure in ein kleines Reagenzglas, erwärmt auf höchstens 60° , taucht den Streifen hinein und läßt 2 Minuten darin verweilen, wäscht gründlich in fließendem Wasser, trocknet und verschließt wie oben angegeben in Röhren über Phosphorperoxyd. Nach dem Trocknen wird die Farbe etwas matter. Vergl. die farbige Tafel.

Behandelt man aber die Streifen mit Normalammoniak, so wird die vorher rot gefärbte Stelle schwarz. Nach dem Trocknen verschließt man die Streifen in Reagenzgläser über gepulvertem Calciumoxyd. Die so behandelten Streifen sind weit länger haltbar als die obigen. Vergl. die farbige Tafel.

Bemerkung. Um die Streifen gleichmäßig in der Länge und Intensität zu färben, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden.

1. Die Entwicklungsgefäße müssen von gleichem Inhalt und die Gasentwicklungsröhren von gleichem Durchmesser sein.

2. Man muß stets die gleiche Menge Zink von derselben Korngröße verwenden.

3. Volum und Konzentration der Säure müssen immer dieselben sein.

4. Der Wattebausch darf nicht zu feucht sein. Nach 10—12 Versuchen in derselben Flasche muß er erneuert werden.

5. H_2S — SbH_3 — PH_3 dürfen nicht zugegen sein, da sie das HgCl_2 färben.

c) Elektrolytische Bestimmung des Arsens.¹⁾

Anstatt den Arsenwasserstoff mittels Zink und Säure herzustellen, erzeugt man ihn durch den Kathodenwasserstoff. Im übrigen wird

¹⁾ Vergl. Bloxam, Z. f. anal. Ch. 1 (1862), S. 483. — T. E. Thorpe, Proc. chem. Soc. 19 (1903), S. 183. — W. Thomson, Manch. Memoirs Vol. 48 (1904), Nr. 17. — S. R. Tootmann, Chem. Centralbl. I (1904), S. 1295. — H. J. S. Sand und E. Hackford, Chem. Centralbl. II (1904), S. 259.

die Anwesenheit des Arsens nach den vorhergehenden Methoden konstatiert, nach Thorpe indem man den Arsenwasserstoff durch erhitzte Röhren leitet und einen Arsenspiegel erzeugt, während Hefti¹⁾ den Arsenwasserstoff auf Mercurchloridpapier einwirken läßt. Man verwendet hiezu den Apparat von Thorpe (Fig. 39).

Die ca. 50—70 ccm fassende Glasglocke A ruht auf der Tonzelle D, die sich in dem Glaszylinder E befindet. Damit die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu hoch steigt, steht der Apparat in dem mit Wasser gefüllten Gefäß W.

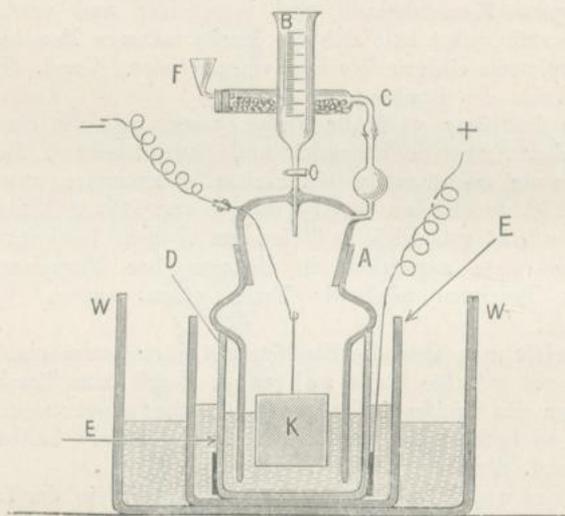


Fig. 39.

Als Kathode dient ein mehrfach perforierter Konus von dünnem Bleiblech. Derselbe hängt an dem im eingeschlifenen Stopfen der Glasglocke eingeschmolzenen Platindraht. Die Anode besteht aus einem 2—3 cm breiten Platinblech, das außen an der Tonzelle angebracht ist.

Ausführung. Man gießt verdünnte reine Schwefelsäure (1 : 7) in die Tonzelle und in das Glasgefäß E, und zwar soll sie in der Tonzelle 2—3 cm hoch, im Glasgefäß E etwa $\frac{1}{2}$ cm höher stehen. Für kolorimetrische Arsenbestimmungen bringt man die Arsenlösung²⁾ direkt zur Säure in die Tonzelle. — Zur Herstellung von Spiegeln muß natürlich vor Beginn der eigentlichen Bestimmung die Luft völlig durch Wasserstoff ausgetrieben werden. Das Rohr C ist mit

¹⁾ J. Hefti, Inaug. Dissert., Zürich 1907.

²⁾ Das Arsen muß als arsenige Säure vorliegen. Ist es als Arsensäure vorhanden, so muß diese mittels SO_2 zu arseniger Säure reduziert werden.

kristallisiertem Chlorcalcium gefüllt. Man bedeckt die Düse D mit einem Scheibchen HgCl_2 -Papier (vergl. *a*) und schließt nun den Strom. Die Spannung soll ca. 7 Volt und die Stromstärke 2—3 Ampère betragen. Nach 20 Minuten ist der Versuch beendet und die Menge Arsen ergibt sich durch Vergleichen der unteren Seite des erhaltenen Fleckes mit der der Skala (vergl. *a*). Versieht man den Apparat mit einer horizontalen Gasentbindungsröhre, so kann man nach Sanger verfahren (vergl. *b*).

Bemerkung. Was den Einfluß des Kathodenmaterials betrifft, so empfiehlt Thorpe blankes Platin anzuwenden, Hefti dagegen verwendet Blei, weil es niemals Arsen zurückhält. Blankes Platin hält Arsen auch nicht zurück, aber Platin mit rauher Oberfläche tut dies in bedeutendem Maße und da blanke Platin-kathoden nach längerem Gebrauche matt werden, so kann es leicht vorkommen, daß man zu wenig Arsen findet.

Um den Einfluß des Elektrodenmaterials sowie des Zinks bei Gegenwart von Aktivierungsmitteln zu demonstrieren, führte Hefti in diesem Laboratorium folgende 6 Versuchsreihen in 6 besonderen Apparaten gleichzeitig aus:

3 Reihen von Bestimmungen mittels Zink und Schwefelsäure unter Benützung folgender Aktivierungsmittel:

- a*) Zink mit Kupfer legiert.
- b*) Zink mit Platin legiert.
- c*) Zink, rein mit Zusatz von Platinchlorid.

3 Reihen von Bestimmungen mittels des elektrischen Stromes unter Benützung folgender Kathodenmetalle:

- a*) Blankes Platinblech.
- b*) Platinblech mit Platinmohr überzogen.
- c*) Bleiblech.

Sämtliche Versuche wurden der Reihe nach mit:

1 bis 40 *mg* As_2O_3 ausgeführt, und zwar auf kolorimetrischem Wege mit HgCl_2 -Papier. Es ergab sich, daß Zink mit einer Spur Kupfer oder Platin legiert, blankes Platin und Blei kein Arsen zurückhielten, dagegen Zink bei Gegenwart von Platinchlorid und Platinblech mit Platinmohr überzogen, erhebliche Mengen Arsen zurückhielten.

Zur Bestimmung des Arsens in einem Mineralwasser genügen in der Regel 100 *ccm*, die man in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum verdampft und mit Schwefelsäure ansäuert, die Lösung mit schwefliger Säure reduziert und dann nach *a*, *b* oder *c* untersucht.

Bestimmung von größeren Mengen Arsen als Arsenwasserstoff nach F. Hefti.

Bei der Elektrolyse von größeren Mengen arseniger Säure war es bisher nicht möglich, alles Arsen als Arsenwasserstoff zu gewinnen, denn es scheidet sich immer elementares Arsen aus, welches durch weitere Einwirkung des Stromes nicht in Arsenwasserstoff verwandelt wird. Die Menge des so abgeschiedenen Arsens hängt von der Stromspannung, der Temperatur und der Arsenkonzentration ab. Bei hoher Spannung, niedriger Temperatur und geringer Arsenkonzentration

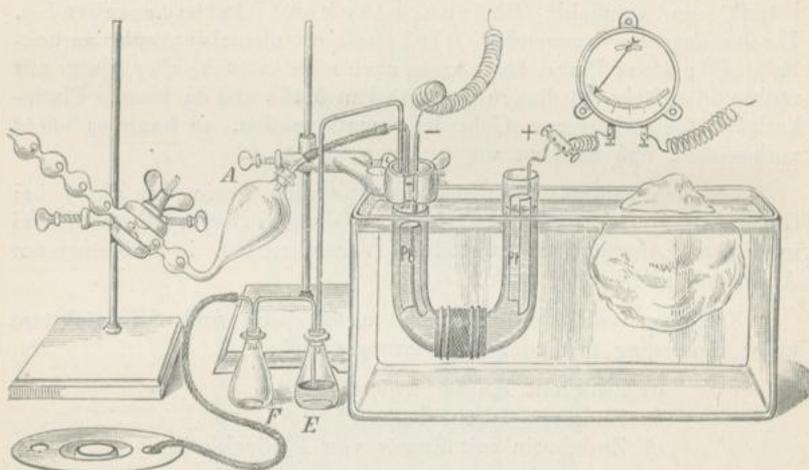
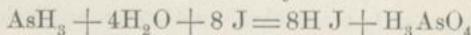


Fig. 42.

ration ist die Menge des ausgeschiedenen Arsens gleich Null und die Ausbeute an Arsenwasserstoff quantitativ. Die Bestimmung des letzteren geschieht auf jodometrischem Wege. Leitet man Arsenwasserstoff durch eine Jodlösung, so wird er nach folgender Gleichung in der Kälte sofort zu Arsensäure oxydiert:



Titriert man den Überschuss des Jods mit Natriumthiosulfat¹⁾ zurück und zieht diese Menge von dem angewandten Jod ab, so erhält man die zur Oxydation des Arsens verbrauchte Jodmenge, aus der sich das Arsen leicht berechnen läßt. Hatte man T *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung vorgelegt und t *ccm* $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen Jods verwendet, so berechnet sich die Arsenmenge zu:

$$\begin{aligned} & (T-t). 0,000937 \text{ g Arsen} \\ & \text{oder } (T-t). 0,0012378 \text{ As}_2\text{O}_3. \end{aligned}$$

¹⁾ Vergleiche Jodometrie S. 535.

Der zu dieser Bestimmung zu verwendende Apparat ist in Fig. 42 abgebildet. Das Zersetzungsgefäß Fig. 43 besteht aus einer weiten, ca. 120 *ccm* fassenden U-Röhre, die in zwei Hälften geteilt ist, deren untere Ränder geschliffen sind, so daß sie genau aufeinander passen. Zwischen diesen befindet sich eine Scheibe aus dünnem Pergamentpapier, dessen vorstehender Rand über den einen Schenkel zurückgebogen ist. Ein Gummischlauch fügt die zwei Schenkel zusammen und hält zugleich das Pergamentdiaphragma fest. Der Schlauch wird mittels Drahtligaturen gedichtet, wobei zu beachten ist, daß die Ligatur auf der Seite des Membranrandes über letzteren zu liegen kommt. In dem einen Schenkel (Anodenraum), der während des ganzen Versuches offen bleibt, hängt ein Platinblech als Elektrode, während der andere Schenkel (Kathodenraum) durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht eine mit Quecksilber gefüllte Gasröhre, in deren Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, an dem ein Bleiblech hängt, das als Kathode dient. In das Quecksilber taucht das Drahtende des negativen Pols der Batterie. Durch die zweite Bohrung geht eine Gasentbindungsröhre zu dem Absorptionsgefäß A. Die dritte Bohrung

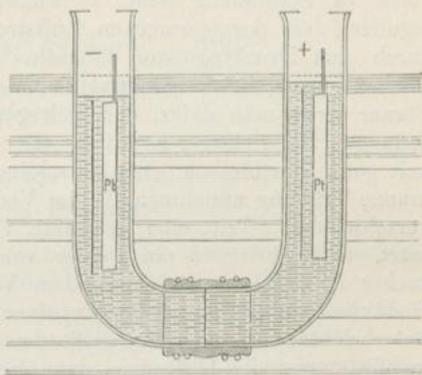


Fig. 43.

trägt eine Röhre, die zu dem etwas Wasser enthaltenden Erlenmeyerkolben E führt, der anderseits mittels der leeren Flasche F und dem Schlauch mit dem Abzug in Verbindung steht. Diese Einrichtung dient zum Regulieren des Druckes im Kathodenraum. Übersteigt der Druck in diesem Raum den des Anodenraumes, so diffundiert ein Teil der arsenhaltigen Lösung in diesen Raum hinüber und geht für die Bestimmung verloren. Saugt man am äußersten Ende des Absorptionsgefäßes mittels eines Aspirators so, daß Luftblase um Luftblase durch den Erlenmeyer streicht, so gelingt es leicht, den Druck der Flüssigkeitsschicht in den Absorptionsgefäßen zu überwinden, ohne daß zu großer Minderdruck im Kathodenraum entsteht. Bei zu großem Minderdruck würde die Membran zerreißen.

Ausführung der Bestimmung. Die zu prüfende Arsenlösung muß alles Arsen in dreiwertiger Form enthalten und frei sein von oxydierenden und organischen Substanzen.

Zunächst füllt man den Anodenraum bis 3 *cm* vom oberen Rand mit 10%iger Schwefelsäure, bringt die Arsenlösung in den

Kathodenraum und füllt mit verdünnter Schwefelsäure auf bis $3\frac{1}{2}$ cm vom oberen Rand (die Flüssigkeit im Kathodenraum steht also $\frac{1}{2}$ cm tiefer als im Anodenraum), so daß 50 cm der Lösung höchstens 80 mg As_2O_3 enthalten. Hierauf stellt man die gefüllte U-Röhre in Wasser von Null Grad und verbindet die Gasentbindungsröhre mit zwei Zehnkugelhöhren¹⁾ wovon die erste eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung, die zweite 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung²⁾ und etwa 40 ccm Wasser enthält. Während der Beschickung der Absorptionsgefäße hat sich die Arsenlösung genügend abgekühlt und die Reduktion der arsenigen Säure kann beginnen. Man setzt den Aspirator (oder die Saugpumpe), der mit dem letzten Absorptionsgefäß in Verbindung steht, in Funktion, schließt den Strom³⁾ und reguliert den durchgezogenen Luftstrom so, daß nach Stromschluß durch den Druckregulator langsam Blase um Blase während der ganzen Dauer der Elektrolyse in den Kathodenraum streicht. Ferner Sorge man dafür, daß sich genügend Eis in dem Kühlgefäß befindet. Bei richtiger Erfüllung aller Bedingungen wird die Flüssigkeit ganz klar bleiben, oder im schlimmsten Falle eine ganz schwache braune Trübung annehmen, die im Verlauf des Prozesses wieder völlig verschwindet. Tritt eine schwarze Trübung ein, die sich zu Boden setzt, so liegt irgend ein Fehler vor und die Fortsetzung des Versuches ist nutzlos. Bei normalem Verlauf der Elektrolyse ist die Reduktion an 50 mg As_2O_3 in einer Stunde sicher beendet. Man unterbricht nun den Strom, gießt den Inhalt der beiden Absorptionsgefäße, zuerst die Jodlösung, dann die Thiosulfatlösung in ein Becherglas, das 3–5 ccm reine gesättigte Natriumbikarbonatlösung enthält, und titriert das noch übrig bleibende Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung aus. Sollte aber beim Zusammengießen des Inhaltes der beiden Absorptionsröhren die Flüssigkeit entfärbt werden, so titriert man das überschüssige Thiosulfat mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung aus.

Diese Methode, die sich sehr leicht ausführen läßt, liefert auch bei Gegenwart von Eisen recht genaue Resultate, und ist deshalb für rasche Arsenbestimmungen in eisenhaltige Arsenmineralien zu empfehlen.

Bestimmung von Arsen in Mispickel.

1 g des feinpulverisierten Minerals schmilzt man in einem Nickeltiegel mit 6 g Natriumkarbonat und 1 g Salpeter, zieht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus und wäscht den Rückstand (Fe_2O_3 , NiO) mit warmer Sodalösung, säuert schwach mit Schwefelsäure an, fügt 200 ccm mit SO_2 gesättigtes Wasser hinzu, und kocht,

¹⁾ In der Abbildung Fig. 42 ist nur eine solche Röhre sichtbar.

²⁾ Das Natriumthiosulfat dient dazu, die etwa durch den Gasstrom fortgeführten Joddämpfe zurückzuhalten.

³⁾ Man verwende einen Strom von 2–3 Ampère und 7 Volt.

bis das überschüssige SO_2 völlig vertrieben ist, läßt erkalten, verdünnt auf 500 *ccm* mit Schwefelsäure, so daß die Lösung ca. 10—12% H_2SO_4 enthält und bestimmt das Arsen wie oben angegeben.

Statt mit Wasser kann man die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure ausziehen, wobei alles Eisen in Lösung geht. Nach Reduktion dieser Lösung mit schwefliger Säure ergibt sie bei der Elektrolyse dieselben Werte für Arsen wie nach dem ersten Verfahren.

Hefti fand in einem Mispickel mit 42·72% Arsen nach dem ersten Verfahren 42·67, nach dem zweiten 42·73% Arsen, also fast den theoretischen Wert.

Antimon = Sb; At.-Gew. = 120·2.

Bestimmungsformen: Antimontrisulfid (Sb_2S_3), Antimon-tetroxyd (Sb_2O_4) und als Metall.

1. Bestimmung als Trisulfid (Sb_2S_3).

a) nach F. Henz.¹⁾

Die beste Methode zur Bestimmung des Antimons ist unstreitig die nachfolgende Trisulfidmethode.

Man leitet zunächst 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff in die kalte, schwachsaure Lösung des Antimonits oder Antimonats, erhitzt hierauf langsam zum Sieden, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen, setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes noch ca. eine Viertelstunde lang fort, entfernt die Flamme und läßt den dichtgewordenen Niederschlag sich absetzen. Nun gießt man die überstehende Lösung durch einen bei 280—300° C getrockneten und gewogenen Goochtiigel, wäscht den Niederschlag durch vier- bis fünfmalige Dekantation mit 50—70 *ccm* heißer, verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht, um die Chlorwasserstoffsäure völlig zu entfernen, weiter mit der heißen essigsäuren Waschlösung und schließlich 2—3mal mit heißem Wasser aus. Zunächst geht, wie F. Henz.¹⁾ in diesem Laboratorium beobachtet hat, die Flüssigkeit vollkommen klar durchs Filter. Nachdem aber die Mineralsäure völlig entfernt ist, zeigt das nun folgende Filtrat einen ganz schwachen Stich ins Orange, herrührend von unwägbarer Spuren von Antimonsulfid. Sobald man diesen Punkt erreicht hat, ist das Auswaschen beendet.

Nun wird der Niederschlag nach F. Henz am besten wie folgt weiter behandelt:

¹⁾ Inaug. Dissert. Zürich 1903, S. 22; ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 1903), S. 18.

Man bringt den Tiegel mit dem möglichst trocken gesogenen Niederschlag in das Rohr R, Fig. 44, das sich in einem kleinen

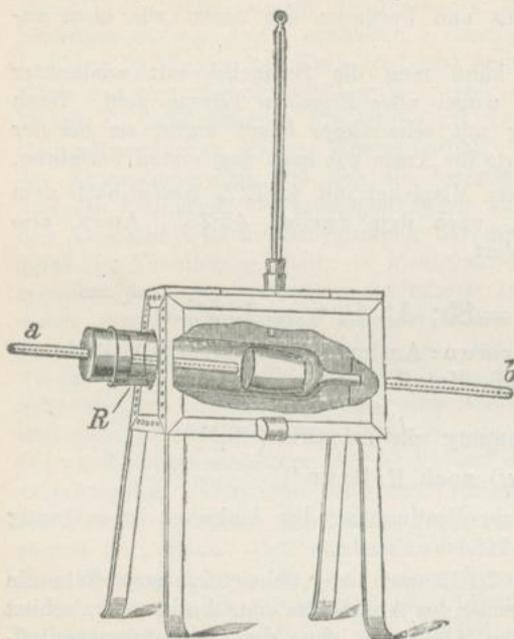


Fig. 44.

Streifen Asbestpapier in seiner Lage festgehalten wird.

Nun verdrängt man die Luft durch rasches Einleiten von trockenem, luftfreiem ¹⁾ Kohlendioxyd und erhitzt 2 Stunden lang

¹⁾ Um richtige Resultate zu erhalten, ist es unumgänglich nötig, vollständig luftfreies Kohlendioxyd anzuwenden, weil sonst das Antimonsulfid zum Teil zu Oxyd oxydiert wird.

Das luftfreie Kohlendioxyd erhält man am besten durch Anwendung des von F. Henz modifizierten Kippschen Apparats (Chem. Ztg. 1902, S. 386), Fig. 45, S. 183.

Derselbe unterscheidet sich von den gewöhnlichen Apparaten nur durch Anbringung des Heberrohres a, aber gerade dadurch ist der Apparat ganz wesentlich verbessert. Die Beschickung desselben geschieht wie folgt: Zunächst bringt man reine Marmorstücke in den mittleren Raum, öffnet das Hahnrohr und gießt Wasser durch die obere Kugel ein, bis es durch das Hahnrohr auszufließen beginnt, worauf der Hahn zuge dreht wird. Jetzt ist alle Luft aus dem Apparat vertrieben und es erübrigt nur, die Salzsäure einzuführen. Zu diesem Zwecke hebt man das Wasser aus dem mittleren Raume, während man gleichzeitig Salzsäure (1:4) in die obere Kugel nachgießt. Sobald die Kohlendioxydentwicklung beginnt, schließt man das Rohr a und der Apparat ist zum Gebrauche fertig. Wenn die Säure verbraucht ist, hebt man sie ab und füllt gleichzeitig frische Säure durch die obere Kugel nach, eine Operation, welche vorgenommen werden kann, ohne den Apparat zu demontieren. Selbstverständlich läßt sich die Henzsche Einrichtung auch mit Vorteil auf Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffapparate anwenden.

18 cm langen und 10 cm hohen keilförmigen, mit Asbestpappe überzogenen Trockenschrank befindet. Hierauf verschließt man das Rohr R mit dem mit der Gaseinleitungs- röhre a versehenen Kautschukpfropfen und schiebt R bis zu dem Pfropfen in den Trockenschrank hinein.

Zum Schutze des Gummipfropfens während des nachfolgenden Erhitzens ist dessen innere Fläche mit einem Rosetiegel- deckel versehen, der durch Umwickeln des Rohres a mit einem

auf 100–130° C. Dadurch, daß sich das Rohr R bis zum Pfropfen in dem heißen Trockenschranke befindet, kann sich nirgends in der Röhre Wasser kondensieren; dieses entweicht vollständig in Form von Dampf bei b.

Jetzt ist der Niederschlag trocken und die Luft völlig aus der Röhre R verdrängt.

Nun zieht man R ca. 5 cm aus dem Trockenschranke heraus und erhitzt weitere 2 Stunden lang auf 280–300° C, indem man beständig trockenes Kohlendioxyd einleitet.

Hiebei verflüchtigt sich etwa beigemischter Schwefel und sammelt sich in dem oberen Teile der Röhre R außerhalb des Trockenschrankes. Auch zerfällt Antimonpentasulfid glatt in graphitfarbenes Trisulfid¹⁾ und Schwefel. Nach zweistündigem Erhitzen löscht man die Flamme unter dem Trockenschranke und läßt den Tiegel im Kohlendioxydstrome erkalten. Man verdrängt hierauf das Kohlendioxyd durch trockene Luft, stellt den Tiegel²⁾ offen in die Wage und wägt nach halbstündigem Stehen. Das Antimon-sulfid ist durchaus nicht hygroskopisch. Durch nochmaliges Erhitzen im Kohlendioxydstrome findet in der Regel keine Gewichtsänderung statt.

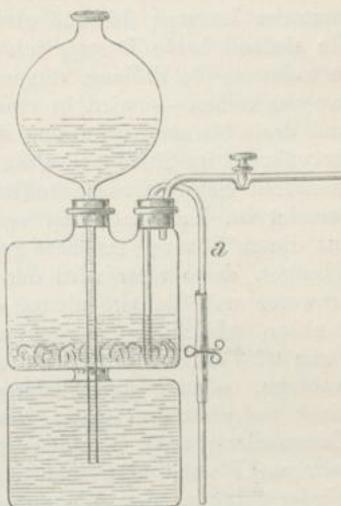


Fig. 45.

b. Nach Vortmann & Metzel.³⁾

Vortmann und Metzel haben die wertvolle Beobachtung gemacht, daß man beim Fällen des Antimons mittels H_2S aus stark

¹⁾ Nach Paul (Zeitschr. f. anal. Ch. 31 [1892], S. 540) führt man die Umwandlung des Antimonpentasulfids in Trisulfid durch Erhitzen in dem von ihm angegebenen Trockenschranke (vgl. Fig. 20, S. 29) bei 230° C aus. Diese Angabe ist vollkommen richtig, allein die Umwandlung dauert sehr lange, während sie bei 280–300° C unvergleichlich viel rascher stattfindet.

Die Anwendung des Paulschen Trockenschrankes, um Antimonpentasulfid in Trisulfid zu verwandeln, kann ich nach den Erfahrungen von F. Henz in diesem Laboratorium nicht empfehlen, weil es sehr schwer ist, die Luft ganz fernzuhalten. In zwei Apparaten, die ich hier anfertigen ließ, war es Henz unmöglich, konstante Zahlen zu erhalten, da das Antimonsulfid, trotz raschen Einleitens von Kohlendioxyd, allmählich in weißes Oxyd verwandelt wurde.

²⁾ Damit der Tiegel beim Entfernen aus dem Rohre R nicht durch den an der Mündung des letzteren kondensierten Schwefel verunreinigt wird, schiebt man ein Stück zusammengerolltes, festes Schreibpapier zwischen Tiegel und Rohrwandung und zieht den ersteren mit der Papierrolle heraus.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 44 (1905), S. 526.

saurer Lösung in der Hitze, das Antimonsulfid in Form eines grauschwarzen, kristallinischen, sehr leicht zu filtrierenden Niederschlages erhält, der mit Wasser gewaschen werden kann, ohne die geringste Spur von Hydrosolbildungen anzugeben. Sie beschreiben die Fällung wie folgt: „Die Lösung, welche das Antimon enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und zwar mit 24 *cem* auf je 100 *cem* neutraler Lösung; hierauf wird bis zum Sieden erhitzt und dann in die siedend heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Gefäß, in welchem die Fällung vorgenommen wird — am besten ein Erlenmeyerkolben — wird in einen Topf mit siedendem Wasser gestellt und darin bis zur Ausführung der Fällung belassen, wobei das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Es ist vorteilhaft, anfangs einen rascheren Schwefelwasserstoffstrom anzuwenden; wenn die Fällung beendet ist, kann man ihn verlangsamen. Das Antimontrisulfid fällt aus dieser Lösung zunächst gelblich aus; je weiter die Fällung vorschreitet, desto röter wird der Niederschlag; nach und nach wird er schwerer und dichter, nimmt eine kristallinische Form an und wird dunkler, schließlich ganz schwarz. Der Übergang in die kristallinische Form wird durch öfteres Schütteln des Kolbens wesentlich beschleunigt. Anfangs, solange der Niederschlag noch gelblich ist, braucht man nicht zu schütteln, später jedoch, wenn er rot geworden, wird die Umwandlung stark beschleunigt, und ist daher ein öfteres Schütteln sehr am Platze. Man schüttelt nicht zu heftig, da sonst etwas vom Niederschlag an den Wandungen des Kolbens hängen bleibt und der Umwandlung entzogen wird. Die Dauer des ganzen Prozesses, die Fällung eingerechnet, beträgt 30–35 Minuten. Man erhält zum Schluß einen schweren, dichten, kristallinischen Niederschlag von Antimontrisulfid, der sich schnell absetzt und sehr rasch filtrieren läßt. Man verdünnt nun mit demselben Volum Wasser, am besten, indem man es über die Wandungen des Kolbens fließen läßt, um das dort anhaftende Sulfid abzuspielen. Beim Verdünnen entsteht fast immer eine gelbe Trübung. Der Grund hiefür liegt darin, daß eine kleine Menge Sulfid in Lösung gegangen ist, da die Säure doch ziemlich stark ist; beim Zusatz von Wasser wird das gelöste Antimon durch den Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Man schaltet den Kolben nun wieder ein, stellt ihn in den Topf mit Wasser, leitet wieder Schwefelwasserstoff durch und schüttelt einigemal um. Nach 2–3 Minuten ist die Flüssigkeit wieder wasserhell und klar. Hierauf läßt man erkalten und filtriert den Niederschlag durch einen Goochtiiegel mit Hilfe der Saugpumpe. Die Filtration geht sehr schnell vor sich und das Filtrat ist immer vollständig klar. Man wäscht einigemal mit Wasser, um die Säure zu entfernen, schließlich mit etwas Alkohol und bringt dann den Niederschlag in den Trockenofen.“ Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigen die obige Angabe vollkommen.

2. Bestimmung des Antimons als Tetroxyd (Sb_2O_4), Bunsen.

Diese Methode beruht darauf, daß Antimonpentoxyd durch Glühen bei einer bestimmten Temperatur in Sb_2O_4 übergeht, eine Verbindung, die glühbeständig sein sollte. Bunsen¹⁾, der diese Methode zuerst empfahl, gab sie später wieder auf, weil er sie, auf Grund von Versuchen seines Assistenten E. Mägis, dem es gelang, durch Glühen vor dem Gebläse über 0.1 g zu verflüchtigen, für ungenau hielt²⁾. Brunck³⁾, Rössing⁴⁾ und Henz⁵⁾ zeigten jedoch, daß man unter gewissen Umständen, ohne aber genau die Temperatur, bei der das Pentoxyd geglüht werden muß, zu präzisieren, richtige Resultate erhält. Glüht man das Pentoxyd in einem größeren Porzellantiegel in der Gebläseflamme, so gelingt es, dasselbe quantitativ in Tetroxyd überzuführen; wird aber die Operation in einem kleinen dünnwandigen Porzellantiegel ausgeführt, so zerfällt das Tetroxyd, unter Abgabe von Sauerstoff, in flüchtiges Trioxyd, wodurch die Resultate viel zu niedrig ausfallen. Es ist also reiner Zufall, wenn man nach dieser Methode gute Resultate erhält, da man die Temperatur, bei der das Pentoxyd in Tetroxyd übergeführt wird und glühbeständig bleibt, nicht kannte. Nun hat vor Jahren Baubigny⁶⁾ die Beobachtung gemacht, daß das Antimonpentoxyd bei einer Temperatur von 750—800 quantitativ in Tetroxyd übergeführt, und bei einer Temperatur etwas oberhalb der des Schmelzpunktes des Silbers, also etwas über 962°, in flüchtiges Trioxyd und Sauerstoff gespalten wird. Ich veranlaßte meinen Assistenten Dr. E. G. Beckett⁷⁾, diese Methode neuerdings nachzuprüfen. Das Pentoxyd wurde im elektrischen Ofen bei genau bekannten Temperaturen (vergl. S. 24) geglüht und die Angabe von Baubigny vollauf bestätigt. Das Pentoxyd wird bei 750—800° quantitativ in Tetroxyd übergeführt und bei höherer Temperatur beginnt der Zerfall in Sauerstoff und Trioxyd; bei 1000° konnte Beckett nach etwa 1/2 Stunde 0.35 g Tetroxyd verflüchtigen; berücksichtigt man das soeben Gesagte, so liefert die Methode genaue Resultate, immerhin aber weniger genaue als die Trisulfidmethode.

Ausführung: In der großen Mehrzahl der Fälle handelt es sich um die Bestimmung des Antimons in Niederschlägen von Tri- und Pentasulfid oder in Gemengen der einen oder anderen Verbindung mit Schwefel. Man verfährt wie folgt: Das in der Hitze gefällte Antimonsulfid wird abfiltriert und um etwa beigemengten

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1858) 106, S. 3.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1878) 192, S. 316.

³⁾ Zeitschr. für anal. Ch. (1895) XXXIV, S. 171.

⁴⁾ Zeitschr. für anal. Ch. (1902) XLI, S. 9.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Compt. rend. 124 (1897) S. 499.

⁷⁾ E. G. Beckett, Inaug. Dissert. Zürich 1909, S. 74.

Schwefel zu entfernen, mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther¹⁾ gewaschen und getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages, die sich leicht vom Filter ablösen läßt, bringt man vorläufig auf ein Uhrglas. Um die am Filter verbleibenden Sulfidreste zu gewinnen, kocht man das Filter, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, in einem kleinen Porzellanschälchen mit wenig frischbereitetem Ammonsulfid. Nun gießt man die Lösung durch ein kleines Filter in einen 30 *ccm* fassenden und gewogenen Porzellantiegel. Das in der Schale verbleibende Filter wird hierauf so oft mit kleinen Mengen Schwefelammonium extrahiert, bis der Eintrocknungsrand über dem Papier nicht mehr braunrot gefärbt wird, ein sicheres Zeichen für die vollendete Extraktion. Die im Porzellantiegel gesammelten Schwefelammoniumauszüge verdampft man zur Trockene, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel. Um nun das Antimonsulfid zu oxydieren, stellt man nach Beckett den Tiegel mit dem Sulfid unter eine Glasglocke und daneben eine Schale mit rauchender Salpetersäure und läßt über Nacht stehen. Durch die Dämpfe wird das Antimonsulfid zum Teil langsam oxydiert und kann nachher im Wasserbade mittels Salpetersäure ($S=1.4$) weiter oxydiert werden, ohne daß die Reaktion zu heftig wird. Man erhitzt so lange im Wasserbade, bis die Masse weiß wird und der größte Teil der Salpetersäure vertrieben ist. Nun setzt man etwas Wasser hinzu und dann unter Umrühren konzentriertes Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, verdampft zur Trockene, erhitzt vorsichtig im Tiegelluftbade (Fig. 11, S. 24), bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen, und hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 800° im elektrischen Ofen und läßt im Exsikkator erkalten. Nach dem Erkalten stellt man den Tiegel unverzüglich in ein Wägegglas mit eingeschlifftem Stöpsel, läßt 20 Minuten an der Wage stehen und wägt²⁾. Das Glühen und Wägen setzt man bis zur Gewichtskonstanz fort.

3. Bestimmung des Antimons als Metall.

Aus saurer Lösung läßt sich das Antimon durch den elektrischen Strom abscheiden; das Metall haftet aber nicht fest an der Anode und somit eignet sich diese Methode für analytische Zwecke nicht. Hingegen ist die folgende zuerst von Parrodi und Mascazzini,³⁾ dann von Luckow⁴⁾ beschriebene, später von Classen und Reiß⁵⁾

¹⁾ Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 263 (1891), S. 372.

²⁾ Das Antimontetroxyd ist hygroskopisch und deshalb muß das Wägen in Wagegläsern geschehen. Vergl. Finkener, Ref. Classen. Ausgewählte Methoden, Bd. I., S. 144; Dexter, Pogg. Ann 100 (1857), S. 563, und Beckett, loc. cit., S. 77.

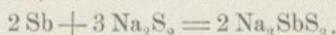
³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 18 (1879), S. 587.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 13.

⁵⁾ B. B. 14 (1881), S. 1629; ferner B. B. 17 (1884), S. 2474.
B. B. 18 (1885), S. 408; B. B. 27 (1894), S. 2074.

verbesserte Methode recht brauchbar; sie ist aber nach den in diesem Laboratorium gewonnenen Erfahrungen nicht so genau wie die Trisulfidmethode.

Unterwirft man eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfoantimonit der Elektrolyse unter passenden Bedingungen, so scheidet sich das Antimon als hellgraue, an der Kathode festhaftende Metallschicht aus und kann ohne Gewichtsänderung getrocknet und gewogen werden. Die Hauptbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist die Abwesenheit von Polysulfiden. Bei Anwesenheit dieser Verbindungen wird das Antimon nicht vollständig oder manchmal gar nicht gefällt, oder das ausgeschiedene Antimon geht bei zu lang dauernder Elektrolyse wieder in Lösung, weil das Antimon durch das Polysulfid, das sich stets an der Anode während der Elektrolyse bildet, zu Natriumsulfoantimonit oxydiert wird¹⁾:



Es handelt sich also darum, die Bildung des Polysulfids während der Elektrolyse zu verhindern. Lecrenier²⁾ erreicht dies in sehr wirksamer Weise durch Zusatz von Natriumsulfid zum Bade, wodurch das Polysulfid in Thiosulfat verwandelt wird:



Ost und Klapproth³⁾ führten die Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas aus, wodurch das Polysulfid von der Kathode ferngehalten wurde. Am wirksamsten aber verfährt man nach F. Henz⁴⁾ und Holard durch Verwendung von Cyankalium, welches das Polysulfid in Alkalirhodanat verwandelt:



Ausführung: In der Mehrzahl der Fälle wird es sich darum handeln, das Antimon im Antimonsulfid, das entweder aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder durch Ansäuren einer alkalischen Sulfosalzlösung gefällt worden ist, zu bestimmen. Man übergießt den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag, entsprechend höchstens 0.2 g Antimon, auf dem Filter mit reiner Schwefelnatriumlösung⁵⁾

¹⁾ Ost und Klapproth, Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

²⁾ Chem. Ztg. 13 (1889), S. 1219.

³⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. (1900), S. 828.

⁴⁾ Inaug. Dissert. Zürich (1903), S. 35, und Zeitsch. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 31. Ferner Holard, Bull. Soc. Ch. Paris 29 (1903), S. 266.

⁵⁾ Zur Bereitung der Schwefelnatriumlösung verfährt man nach A. Inhelder wie folgt: 666 g reinstes, aus Natrium dargestelltes Natriumhydroxyd werden zu 2000 ccm in Wasser gelöst und die Lösung in zwei gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte bringt man in einen langhalsigen Kolben, so daß die Lösung den unteren Teil des Halses erreicht, und leitet bei möglichstem Luftabschluß (doppelt durchbohrter Pfropfen) rasch gut gewaschenen Schwefelwasserstoff ein, bis keine Volumzunahme (1000 ccm dieser Lösung nehmen nach der Sättigung 1218 ccm ein; das Volum des Kolbenhalses muß sich zum Volum des Kolben

(Na_2S) vom sp. Gew. = 1.14 und fängt die Flüssigkeit in einer mattierten und gewogenen Platinschale, oder falls man eine Drahtnetzelektrode verwenden will, in einem Becherglas auf. Nach dem Auswaschen des Filters mit der Schwefelnatriumlösung, soll das Volum der Flüssigkeit in der Schale nicht mehr als 80 *ccm* betragen. Ist weniger Flüssigkeit vorhanden, so bringt man das Volum auf 80 *ccm* durch Zusatz von noch mehr Schwefelnatriumlösung, fügt dann 60 *ccm* Wasser und 2—3 *g* reinstes Cyankalium hinzu und rührt mit der Anode so lange sorgfältig um, bis das Cyankalium vollständig gelöst und die Flüssigkeit gleichmäßig gemischt ist. Nun erwärmt man auf 60—70° und elektrolysiert mit einem Strom von 1—1.5 Ampère und 2—3 Volt Klemmenspannung. Nach 1½—2 Stunden ist alles Antimon als hellgrauer, festhaftender Metallbeschlag an der Kathode abgeschieden.¹⁾ Jetzt wird, ohne den Strom zu unterbrechen, das Metall mit Wasser gewaschen, bis kein Strom mehr durchgeht (das Voltmeter als Ampèremeter geschaltet zeigt auf Null), nimmt die Schale vom Stativ ab, spült gehörig mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei ca. 80°, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind immer zu hoch, wie dies von F. Henz²⁾ in diesem Laboratorium konstatiert

bauches verhalten wie 218:1000) mehr eintritt, was leicht an dem Stand der Flüssigkeit im Kolbenhalse erkannt wird. Zum Einleiten des Schwefelwasserstoffes verwendet man eine ca. 1 *cm* weite Glasröhre, um ein Verstopfen derselben durch ausgeschiedenes Natriumsulfid zu vermeiden. Nachdem die eine Hälfte der Flüssigkeit gesättigt ist, gießt man die andere Hälfte hinzu. Die so bereitete Lösung ist ganz schwach gelb gefärbt und scheidet nach einiger Zeit, beim Schütteln oft sofort, tetragonale Kristalle ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) aus. In wohlverschlossener Flasche hält sich die Flüssigkeit unbegrenzt lange. Nach längerem Stehen setzt sich auf den Boden der Flasche eine äußerst geringe Menge von schwarzem Metallsulfid [FeS , NiS , Ag_2S] ab.

Wendet man zur Herstellung des Schwefelnatriums mit Alkohol gereinigtes Natriumhydroxyd an, so erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine intensiv gelb bis rotbraune Lösung, worin erhebliche Mengen schwarzen Metallsulfids zum Teil kolloidal gelöst, zum Teil suspendiert sind; entfernt man diese durch Filtration, so scheidet das intensiv gefärbte Filtrat nach einigem Stehen noch ganz erhebliche Mengen Sulfid ab.

Für die Antimonbestimmung verdünnt man diese gesättigte Lösung von der Dichte 1.22 mit Wasser, bis sie die Dichte 1.14 erreicht. Nach A. Classen läßt sich die Schwefelnatriumlösung auch bereiten durch Lösen des reinsten Schwefelnatriums des Handels in Wasser.

Classen empfahl früher die Schwefelnatriumlösung zu bereiten durch Kochen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxydlösung. Eine solche Lösung enthält nach stundenlangem Kochen im Wasserstoffstrome 69% NaSH und 31% Na_2S (F. Wegelin).

¹⁾ Um sich von der vollständigen Abscheidung des Antimons zu überzeugen, kann man die Flüssigkeit rasch in eine zweite Schale gießen und noch ½ Stunde weiter elektrolysieren, die Schale wie oben angegeben reinigen und wägen. Selten wird man hierbei eine Gewichtszunahme der Schale konstatieren.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 37 (1903), S. 31.

wurde, und zwar ca. 1·5—2% höher als die Theorie. Löst man aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon und scheidet es als Trisulfid ab, und wägt als solches, so findet man jedesmal die theoretische Antimonmenge, beweisend, daß der elektrolytisch abgeschiedene Niederschlag alles Antimon enthält. Löst man aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon in Alkalipolysulfid, wie es A. Fischer¹⁾ tut, und elektrolysiert nach Zusatz von Cyankalium von neuem, so erhält man wohl dieselbe Antimonmenge wieder, die ursprünglich elektrolytisch abgeschieden wurde, aber der Niederschlag ist nicht rein.

Die Fehler sind so konstant, daß man sich nicht weit von der Wahrheit entfernen wird, wenn man von dem Gewichte des elektrolytisch abgeschiedenen Antimons 1·6% abzieht.

Dieser Fehler, welcher der elektrolytischen Antimonbestimmung anhaftet, und der zuerst von F. Henz beobachtet wurde, ist seitdem von verschiedenen Seiten glänzend bestätigt worden, so von O. M. M. Dormaar²⁾, F. Förster und O. Wolff³⁾ und ganz neuerdings von meinem Assistenten A. Inhelder⁴⁾.

Die zu hohen Resultate sind nach Dormaar, Förster und Wolff durch einen geringen Gehalt von Schwefel, aber namentlich von Sauerstoff bedingt. Nach Förster und Wolff enthält das Metall 1—1·5% Sauerstoff. Die Fehler werden um so größer, je mehr freies Natriumhydroxyd in dem Elektrolyt vorhanden ist (Henz, Förster und Wolff). Nach den durch Classen veranlaßten Untersuchungen von Scheen⁵⁾ soll der Fehler durch eingeschlossene Mutterlauge bedingt und um so größer sein, je rauher die Kathodenoberfläche ist. Scheen empfiehlt daher vollständig blanke, oder nur schwach mattierte Schalen, wie dies Classen ursprünglich tat, anzuwenden.

A. Inhelder hat nun neuerdings auf meine Veranlassung die Versuche von Scheen mit der größten Sorgfalt unter Anwendung von ganz neuen polierten Schalen wiederholt, ohne aber Scheens Resultate bestätigen zu können. Die Resultate fielen stets zu hoch aus. Der Fehler zeigte aber nicht eine so auffallende Konstanz, wie bei Anwendung von mattierte Schalen. Als Belege führe ich hier einige von A. Inhelder erhaltenen Resultate an:

Reines Antimon (Kahlbaum) wurde in einem Reagenzglas in konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und noch warm in die gewogene Platinschale gegossen. Das Glas wurde dann zuerst mit Wasser, hierauf mit Natronlauge ausgespült, indem man Sorge trug,

¹⁾ B. B. 36 (1903), S. 2348.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Ch. 53 (1907), S. 349.

³⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 13 (1907), S. 205.

⁴⁾ Inaug. Dissert. Zürich 1910.

⁵⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 14 (1908), S. 257.

die Flüssigkeit in der Schale nicht alkalisch zu machen, und schließlich wurde das Glas mit Schwefelnatriumlösung nachgewaschen. Nun wurden 80 *ccm* Schwefelnatriumlösung ($d = 1.14$) und 9 *g* reinstes Cyankalium zugesetzt, die Flüssigkeit auf 140 *ccm* mit Wasser verdünnt und bei 65° mit einem Strom von 1.2 Ampère und 1.2—1.3 Volt Klemmenspannung elektrolysiert.

a) Versuche in blanker Schale.

| Angewandtes Antimon. | Gefundenes Antimon. | Differenz. | Dauer. | Aussehen des Metalles. |
|----------------------|---------------------|------------|--------|-------------------------------|
| 0.1372 <i>g</i> | 0.1376 <i>g</i> | + 0.0004 | 1½ St. | Schön hellgrau. ¹⁾ |
| 0.1383 <i>g</i> | 0.1389 <i>g</i> | + 0.0006 | 1½ „ | „ „ |
| 0.1156 <i>g</i> | 0.1171 <i>g</i> | + 0.0015 | 1½ „ | „ „ |

b) Versuche in mattierter Schale.

| Angewandtes Antimon. | Gefundenes Antimon. | Differenz. | Dauer. | Aussehen des Metalles. |
|----------------------|---------------------|------------|--------|------------------------|
| 0.1429 <i>g</i> | 0.1457 <i>g</i> | + 0.0028 | 1½ St. | Schön hellgrau. |
| 0.1419 <i>g</i> | 0.1443 <i>g</i> | + 0.0024 | 1½ „ | „ „ |
| 0.1092 <i>g</i> | 0.1108 <i>g</i> | + 0.0016 | 1½ „ | „ „ |

c) Versuche mit Drahtnetzelektrode.

| Angewandtes Antimon. | Gefundenes Antimon. | Differenz. | Dauer. | Aussehen des Metalles. |
|----------------------|---------------------|------------------------|--------|------------------------|
| 0.1109 <i>g</i> | 0.1116 <i>g</i> | + 0.0007 | 1½ St. | Schön hellgrau |
| 0.1210 <i>g</i> | 0.1221 <i>g</i> | + 0.0011 | 1½ „ | „ „ |
| 0.1419 <i>g</i> | 0.1383 <i>g</i> | - 0.0036 ³⁾ | 1½ „ | „ „ |

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte Herr D. Karl Mayr; stets fand er zu hohe Werte für Antimon, einerlei ob er mit blank polierten oder mattierte Schalen arbeitete.

Das Reinigen der Elektroden. Um das Antimon von den Elektroden zu entfernen, erwärmt man sie nach Ost²⁾ mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und einer gesättigten wässrigen Lösung von Weinsäure. Diese Lösung bleibt lange brauchbar. Auch in Alkalipolysulfid ist das Antimon leicht löslich, namentlich bei gelinder Wärme.

¹⁾ Inaug. Dissert. Zürich 1910.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 827.

³⁾ Bei dieser Bestimmung fielen beim Auswaschen kleine Partikelchen von Antimon von der Elektrode ab. Am Netz haftet das Metall nie so fest wie an der mattierte Schale.

1. Zinn = Sn; At.-Gew. = 119.0.

Bestimmungsformen: Zinndioxyd (SnO_2), Metall (Sn).

1. Bestimmung als Zinndioxyd (SnO_2).

Wir haben hier zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Das Zinn liegt vor als Metall (Legierung).

b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

a) Das Zinn liegt vor als Legierung.

Liegt eine antimonfreie Zinnlegierung vor, so verfährt man nach einer der folgenden Methoden.

I. Methode.

Etwa 0.5 g der Legierung, in Form von Bohrspänen, übergießt man nach Busse¹⁾ in einem Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5, fügt dann langsam 3 ccm Wasser hinzu und bedeckt rasch mit einem Uhrglase. In dem Maße, wie das Wasser sich mit der Säure mischt, tritt die Reaktion ein. Hat die Entwicklung von Stickoxyd (braune Dämpfe an der Luft) aufgehört, so erhitzt man zum Sieden, verdünnt mit 50 ccm siedenden Wassers, läßt den Niederschlag völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet und glüht im Porzellantiegel, nach dem Veraschen des Filters, Befeuchten der Asche mit Salpetersäure und Trocknen im Wasserbade, erst gelinde, dann stark über einem Teclubrenner oder vor dem Gebläse und wägt als SnO_2 .

Das so erhaltene Zinndioxyd ist niemals rein; es enthält stets geringere oder größere Mengen fremder Oxyde und muß wie folgt gereinigt werden: Nach dem Wägen verreibt man einen aliquoten Teil des Oxydgemisches auf das feinste im Achatmörser, wägt nach dem Glühen im Porzellantiegel, mengt mit 6 Teilen einer Mischung bestehend aus gleichen Teilen reiner kalzinierter Soda und reinem Schwefel und erhitzt im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen, bis der überschüssige Schwefel fast ganz entfernt ist. Letzteres wird leicht daran erkannt, daß der Geruch nach SO_2 nicht mehr auftritt und zwischen Deckel und Tiegel kein blaues Flämmchen von brennendem Schwefel mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit wenig heißem Wasser, wobei das Zinn als Natriumsulfostannat (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 229) in Lösung²⁾ geht, ebenso aber auch größere Mengen Kupfer und Eisen. Man versetzt daher die tiefbraun gefärbte Lösung mit einer

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 17 (1878), S. 53.

²⁾ Häufig genügt ein einmaliges Schmelzen nicht, um alles Zinndioxyd in lösliches Sulfosalz zu verwandeln, was man daran erkennt, daß der in Wasser unlösliche Rückstand von sandiger Beschaffenheit ist. In diesem Falle wird der Rückstand nach dem Filtrieren, Waschen und Verbrennen nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen etc., bis alles Zinn in Lösung geht.

solchen von Natriumsulfid¹⁾ und erwärmt gelinde, bis sie nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint, filtriert nun die quantitativ abgeschiedenen Sulfide und wäscht zuerst mit Wasser, dem man ein wenig Natriumsulfid zugesetzt hat, und zuletzt mit Schwefelwasserstoffwasser völlig aus. In der Regel ist die Menge der ungelöst gebliebenen Sulfide so klein, daß man letztere ohne merklichen Fehler, nach dem Trocknen, durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyde verwandeln und wägen kann. Zieht man das Gewicht derselben von dem des unreinen Zinndioxyds ab, so erhält man das Gewicht des reinen Zinndioxyds. Sollte aber die Menge der verunreinigenden Metalle bedeutend sein, so muß man sie nach den unter Sulfobasen (Seite 161 ff.) angegebenen Methoden trennen und einzeln bestimmen und so das Gewicht der verunreinigenden Oxyde ermitteln. Anstatt die im Zinndioxyd befindlichen Oxyde zu bestimmen, kann man das Filtrat von den unlöslichen Sulfiden mit Essigsäure ansäuern und das Zinn als gelbes Zinndisulfid abscheiden, welches nach dem völligen Absitzen abfiltriert und nach Seite 194 durch sorgfältiges Glühen in Zinndioxyd übergeführt und gewogen wird.

II. Methode.

Man zersetzt die Legierung mit Salpetersäure, filtriert und wäscht die unreine Metazinnsäure, wie bei Methode I. Anstatt sie nun zu trocknen und zu glühen, spült man sie in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, fügt 1 *ccm* reine Natronlauge und 10—15 *ccm* konzentrierte Schwefelnatriumlösung (vgl. S. 187 Fußnote) hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt etwa $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade, wobei alles Zinn als Natriumsulfostannat in Lösung geht und die verunreinigenden Metalle, die durch Filtration von der Zinnlösung getrennt werden, als Sulfide ungelöst bleiben.

Am Filter, durch welches die unreine Metazinnsäure filtriert wurde, haften noch geringe Mengen des Niederschlages. Man legt es daher in eine zweite Schale, übergießt mit 1 *ccm* der Schwefelnatriumlösung und erwärmt im Wasserbade.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion hat sich alles Zinn gelöst. Man gießt die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser. Die beiden Filter werden hierauf getrocknet, in der Platinspirale verascht, die Asche mit konzentrierter Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit dem Filtrat der unreinen Metazinnsäure vereinigt und nach den unter Sulfobasen etc. angegebenen Methoden weiter untersucht.

¹⁾ Durch Erwärmen der Polysulfid enthaltenden Lösung mit Natriumsulfid wird ersteres zu Monosulfid reduziert, worin Kupfer- und Eisensulfid unlöslich sind.

Zur Bestimmung des Zinns werden die beiden Lösungen von Natriumsulfostannat vereinigt, mit Essigsäure angesäuert und gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Hierauf filtriert man und wäscht einmal mit Wasser, um die Hauptmenge der Alkalisalze zu entfernen, bringt dann den größten Teil des Niederschlages wieder in das Becherglas, spritzt den Rest des Niederschlages vom Filter ab und fügt für je 0.1—0.2 g Zinn 10 ccm 50⁰/₁₀ige Kalilauge und 1 g Weinsäure zu, worin der Niederschlag sich glatt auflöst.¹⁾ Nun fügt man letzterem reines 30⁰/₁₀iges Wasserstoffoxyd (Perhydrol Merck) hinzu, bis die gelbe Lösung vollständig farblos geworden ist, dann noch ein weiteres Kubikzentimeter Perhydrol und kocht es ca. 10 Minuten, um sicher zu sein, daß die Oxydation vollständig ist und um den Überschuß des Wasserstoffperoxyds zu zerstören. Sobald keine Sauerstoffblasen mehr entwickelt werden, läßt man etwas abkühlen und versetzt die Lösung langsam mit 15 g Oxalsäure, die man in möglichst wenig heißem Wasser gelöst hat, und unterwirft diese noch warme Lösung direkt nach S. 195 der Elektrolyse.

Ist man nicht für die Elektrolyse eingerichtet, so verfährt man, wie oben angegeben, nur setzt man keine Oxalsäure und keine Weinsäure hinzu, sondern man versetzt die kalte alkalische Lösung mit einigen Tropfen Methylorange, neutralisiert mit Salpetersäure und scheidet dann bei Gegenwart von Ammonitrat das Zinn nach Löwenthal, vergl. S. 194, als Zinnsäure ab, die durch Glühen in SnO₂ übergeführt und gewogen wird.

Weniger genau ist es, das durch Ansäuern der Natriumsulfostannatlösung gefällte Zinnsulfid zu filtrieren und durch Glühen in SnO₂ überzuführen. Vgl. S. 194β.

b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

α) Die Lösung enthält nur Zinn.

Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalze (Chlorid oder Bromid), so versetzt man sie mit einigen Tropfen Methylorange und hierauf so lange mit Ammoniaklösung, bis die rote Farbe eben ins Gelbe umschlägt. Zu der so neutralisierten Lösung fügt man noch Ammonitrat (erhalten durch Neutralisieren von 20 ccm konzentriertem Ammoniak mit Salpetersäure), verdünnt auf etwa 300 ccm, erhitzt zum Sieden und filtriert nach dem Absitzen, wäscht mit heißem, ammonittrathaltigem Wasser,²⁾ trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als SnO₂.

¹⁾ Den am Filter haftenden geringen Rest des Niederschlages löst man durch Aufgießen von ganz wenig heißer Schwefelnatriumlösung.

²⁾ Das Ammonitrat verhütet die Entstehung von löslicher, kolloidaler Zinnsäure, wirkt also aussalzend, vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 82.

Bemerkung: Enthält die Lösung nichtflüchtige organische Säuren, so ist diese Methode zur Abscheidung des Zinns nicht anwendbar. Man muß in diesem Falle das Zinn als Sulfid mittels Schwefelwasserstoff abscheiden (vgl. unten sub β). Ist das Zinn in der Lösung nicht als Stanni-, sondern als Stannosalz vorhanden, so versetzt man die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, neutralisiert dann mit Ammoniak und verfärbt, wie oben angegeben.

Ferner läßt sich das Zinn nach J. Löwenthal¹⁾ aus der schwach sauren Stannichlorid- oder Stannibromidlösung bei Gegenwart von Ammonnitrat abscheiden. Die Lösung wird mit Methylorange und hierauf mit Ammoniak versetzt bis zur Gelbfärbung; ²⁾ dann setzt man tropfenweise verdünnte Salpetersäure hinzu, bis die Lösung eben wieder rot gefärbt wird, fügt noch Ammonnitrat zu (20 *ccm* konzentriertes Ammoniak mit Salpetersäure genau neutralisiert), verdünnt auf ca. 300 *ccm*, erhitzt längere Zeit zum Kochen, filtriert und wäscht mit heißem, ammonitrihaltigem Wasser, trocknet, glüht und wägt als SnO_2 . Diese Methode wendet man an, wenn die Lösung geringe Mengen alkalische Erden enthält; letztere bleiben in Lösung. Statt Ammonnitrat hat man auch Natriumsulfat als Ausfallmittel vorgeschlagen. Die Abscheidung des Zinnoxids geht dabei quantitativ von statten, der Niederschlag hält jedoch stets geringe Mengen Natriumsulfat zurück, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen.

β) Die Lösung enthält außer Zinn-Metalle der vorhergehenden Gruppen oder auch organischer Substanzen.

In diesem Falle leitet man in die stark verdünnte saure Lösung, gleichgültig, ob das Zinn in Form von Stanno- oder Stannisalze vorliegt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, und filtriert. Zum Auswaschen wendet man eine Lösung von Ammonnitrat oder auch von Ammonacetat an, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmenge des Zinnsulfids hinzu. Nun erhitzt man zunächst gelinde in bedecktem Tiegel, um Verluste durch Dekrepitation zu vermeiden, und hierauf im offenen Tiegel, bis kein Geruch von Schwefeldioxyd mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf steigert man die Hitze, bis schließlich die volle Temperatur eines guten Teclubrenners erreicht wird, oder man erhitzt vor dem Gebläse. Da das Zinndioxyd Schwefelsäure mit Hartnäckigkeit zurückhält, so fügt man nach

¹⁾ Journ. f. pr. Ch. 56 (1852), S. 366.

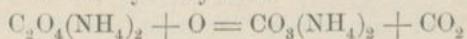
²⁾ Die überschüssige Säure darf man nicht durch Eindampfen entfernen, weil Zinnchlorid sich dabei merklich verflüchtigt.

einigem Erkalten ein erbsengroßes Stück Ammonkarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel, erhitzt wieder und wägt nach dem Erkalten als SnO_2 . Selbstverständlich wiederholt man das Erhitzen mit Ammonkarbonat und das Wägen, bis man konstantes Gewicht erhält.

Bemerkung: F. Henz¹⁾ fand nach dieser Methode stets etwas zu hohe Resultate. Das schleimige Zinnsulfid hält Salze sehr hartnäckig zurück, so daß es ungemein schwer ist, diese durch Auswaschen zu entfernen. Ich empfehle daher das gutgewaschene Zinnsulfid entweder in möglichst wenig Schwefelnatrium zu lösen und diese Lösung nach S. 193 in Kaliumzinnoxalat zu verwandeln und das Zinn elektrolytisch oder nach Löwenthal als Oxyd zu bestimmen (vgl. S. 194).

2. Bestimmung des Zinns als Metall.

Ganz vorzüglich läßt sich das Zinn nach Classen²⁾ aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxyalats durch Elektrolyse abscheiden. Man muß nur dafür sorgen, daß stets freie Oxalsäure und genügend überschüssiges Oxalat zugegen sind. Bei fortschreitender Elektrolyse wird das Ammonoxalat durch den anodischen Sauerstoff zu Ammonkarbonat und Kohlendioxyd oxydiert:



was man an dem auftretenden Ammoniakgeruch erkennt. Von diesem Punkte an scheidet sich kein Zinn mehr aus. Durch das Ammoniak wird oft etwas Zinnsäure gefällt, die der Elektrolyse entgeht. Man muß daher das Alkalisichwerden des Bades vermeiden; dies geschieht am besten, indem man von Zeit zu Zeit etwas feste Oxalsäure dem Bade zusetzt.

Ausführung: Im Gange der Analyse handelt es sich meistens darum, das Zinn aus der Lösung des Alkalisulfostannats abzuscheiden. Man verfährt dabei wie folgt: Zunächst wird das Sulfosalz durch Ansäuern mit Essigsäure zersetzt, das ausgeschiedene Sulfid nach dem Kochen in Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und nach dem Kochen mit Oxalsäure angesäuert, genau wie dies Seite 193 geschildert ist. Diese Lösung (ca 150 ccm) unterwirft man nach A. Inhelder³⁾ direkt der Elektrolyse. Zu diesem Zweck wird sie auf 60—70° erhitzt, ein Strom von 1 Ampère und 3—3.5 Volt Klemmenspannung hindurchgeschickt und von Zeit zu Zeit etwas feste Oxalsäure hinzugefügt. Nach ca. 6 Stunden hat sich alles Zinn an der Netzelektrode abgeschieden. Man wäscht mit Wasser genau wie bei Nickel angegeben, vergl. S 114, dann mit Alkohol, trocknet

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 39.

²⁾ Quant. Anal. durch Elektrolyse, 5. Aufl., S. 155, und ausgewählte Methoden I, S. 169.

³⁾ Inaug. Dissert. Zürich, 1910.

durch Hochhalten über einer Gasflamme, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Resultate vorzüglich.

Bemerkung. Wendet man statt des Kaliumoxalats Ammonoxalat an, so dauert die Elektrolyse wesentlich länger (8—10 Stunden). Durch Zusatz von Hydroxylaminchlorid wird die Dauer bedeutend abgekürzt (Engels).

Um das Bad sauer zu halten, schlug F. Henz vor, etwas Schwefelsäure zuzusetzen, spätere Versuche haben aber gezeigt, daß es vorteilhafter ist, wie oben angegeben, Oxalsäure zu verwenden, weil bei Gegenwart von zu viel Schwefelsäure nicht alles Zinn gefällt wird. Die Hauptbedingungen sind genügend Oxalat und schwach saure Lösung.

Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Man bewirkt die Trennung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung obiger Metalle, wodurch Arsen, Antimon und Zinn als Sulfide gefällt werden, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Liegt eine Legierung obiger Metalle vor oder Sulfosalze derselben, so kann man Arsen, Antimon und Zinn leicht durch Erhitzen im Chlorstrom von den übrigen Metallen trennen, indem die Chloride der ersteren leicht, die übrigen dagegen schwer flüchtig sind.

Ein Beispiel hierfür ist die Fahlerzanalyse, siehe diese.

Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium und Wismut.

Befinden sich die Metalle in Lösung, so fällt man sie mittels Schwefelwasserstoff als Sulfide aus und behandelt diese nach dem Filtrieren und Waschen mit Schwefelalkalien. Bei Anwesenheit von Quecksilber wendet man Schwefelammonium, bei Abwesenheit desselben farbloses Schwefelnatrium oder Schwefelkalium an. (Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 158.)

Sind die Metalle dieser Gruppe in Form von Legierungen vorhanden (Arsen und Quecksilber kommen hier selten in Betracht), so trennt man Antimon und Zinn von den übrigen Metallen durch Behandeln der Legierung mit Salpetersäure. Hierbei wird alles Zinn als in verdünnter Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure und das Antimon fast ganz als unlösliche Antimonsäure abgeschieden. Der geringe Rest des letzteren und die übrigen Metalle dieser Gruppe scheidet man aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff als Sulfide ab und nimmt dann die Trennung mittels Schwefelalkalien vor.

Wir wollen die Trennung des Zinns von den übrigen Metallen dieser Gruppe an der Hand eines praktischen Beispiels illustrieren.

Analyse der Bronzen.

Unter Bronze versteht man eine Legierung von Zinn und Kupfer von verschiedener Zusammensetzung. Außerdem enthalten die Bronzen fast immer geringere oder größere Beimengungen von Blei, Aluminium, Eisen, Mangan, Zink und sehr häufig Phosphor.

Ausführung: Ca. 0.5—1 g der Legierung in Form von Bohrspänen¹⁾ behandelt man in einem Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5, fügt 3 ccm Wasser hinzu und bedeckt sofort mit einem Uhrglase. Hat die Reaktion nachgelassen, so erhitzt man zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt mit 50 ccm siedenden Wassers, läßt den Niederschlag, der alles Zinn, die Phosphorsäure und immer geringe Mengen Kupferoxyd enthält, völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, verbrennt im Porzellantiegel und wägt. Man erhält so die Summe des $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 +$ fremdes Oxyd. Um das fremde Oxyd (hauptsächlich Kupferoxyd) zu ermitteln, schmilzt man den Niederschlag mit einem Gemenge von Soda und Schwefel, wie dies Seite 191 angegeben ist. Die bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser zurückbleibenden Sulfide werden nach dem Filtrieren und Waschen durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyd übergeführt und gewogen. Zieht man das so gefundene Gewicht von obiger Summe ab, so erhält man das Gewicht des $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$. Um das SnO_2 zu ermitteln, bestimmt man, wie weiter unten angegeben, nach

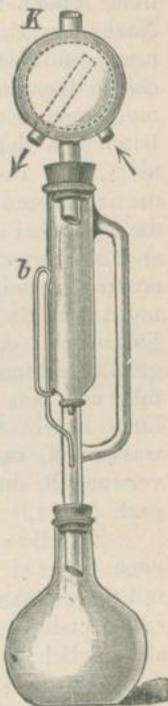


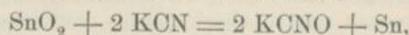
Fig. 46.

¹⁾ Da die Bohrspäne meist durch Öl verunreinigt sind, so wäscht man sie vor dem Abwiegen mit reinem, über Pottasche destilliertem Äther, trocknet bei ca. 80° C und wägt erst nach dem Erkalten im Exsikkator ab. Das Auswaschen mit Äther wird am besten in einem Soxhlets Fettextraktionsapparat bewerkstelligt (Fig. 46). In die Extraktionsröhre bringt man die Bohrspäne, füllt die Röhre nicht ganz bis zur Biegung b des seitlichen Heberrohres mit Äther an und setzt den Kühler K auf, wie in der Figur angegeben. Hierauf gießt man noch 20—30 ccm Äther in den Kolben und erwärmt gelinde auf einem Wasserbade. Der Ätherdampf geht durch das weite seitliche Rohr nach dem Kühler K, wo er kondensiert wird und auf die Späne herabtropft. Sobald der Äther im Rohre die Höhe b erreicht hat, fließt er durch das Heberrohr wieder in den Kolben zurück, worauf die Destillation von neuem beginnt etc. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist alles Fett von den Spänen entfernt.

Oettel in einer besonderen Probe das P_2O_5 und zieht dessen Gewicht von dem des $SnO_2 + P_2O_5$ ab.

Die erhaltenen fremden Oxyde löst man in wenig Salpetersäure (bei Anwesenheit von Fe_2O_3 ist ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nötig) und fügt die Lösung zum Filtrat der unreinen Zinnsäure dampft nach Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure so weit als möglich im Wasserbade ein und erhitzt hierauf über freier Flamme, bis schwere, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten fügt man 50 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Alkohol hinzu, filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab und bestimmt dessen Gewicht nach Seite 144. Das Filtrat vom Bleisulfat befreit man durch Erwärmen von Alkohol, scheidet das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ab und bestimmt es nach Seite 152 als Cu_2S . Im Filtrat des Kupfersulfids können sich Eisen, Aluminium und Zink (eventuell auch Mangan) befinden. Man verdampft das Filtrat auf ein kleines Volum, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, oxydiert durch Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und trennt Eisen und Aluminium von dem meist nur in geringen Mengen vorhandenen Zink durch doppelte Fällung mit Ammoniak,¹⁾ wobei Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt und nach Seite 92 getrennt und bestimmt werden. Das Zink fällt man aus dem Filtrat, nach Ansäuern mit Essigsäure bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert, löst in Chlorwasserstoff, verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene, verwandelt durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd nach Volhard (vgl. S. 119) in Oxyd und wägt.²⁾

Zur Bestimmung des Phosphors verfährt man am besten nach Oettel.³⁾ Ca. 2—5 *g* Substanz werden, wie oben angegeben, mit Salpetersäure zersetzt und die, allen Phosphor als Phosphorsäure enthaltende, unreine Zinnsäure wird abfiltriert, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingeäschert, die Asche der Hauptmasse zugefügt und geglüht. Nach dem Erkalten mischt man die Substanz mit der dreifachen Menge Cyankalium, bedeckt den Tiegel und schmelzt; dabei wird die Zinnsäure zu Metall reduziert:



während sich das P_2O_5 als Kaliumphosphat in der Schmelze befindet.

¹⁾ Bei Anwesenheit von größeren Zinkmengen ist obige Trennung nicht genau. In diesem Falle versetzt man das Filtrat vom Kupfersulfid mit Natriumacetat, erwärmt auf 60°, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt, nach Filtration des Schwefelzinks, Eisen und Aluminium, wie oben angegeben. War aber Mangan in der Bronze vorhanden, so trennt man dieses von Eisen und Aluminium nach einer der auf Seite 126 oder 127 angegebenen Methoden.

²⁾ Will man das Zink elektrolytisch bestimmen, so löst man das Sulfid in verdünnter, warmer Schwefelsäure und verfährt dann nach Seite 121.

³⁾ Chemiker-Zeitung (1896), S. 19.

Durch geschicktes Schwenken des Tiegels während des Schmelzens gelingt es leicht, die kleinen geschmolzenen Zinnkügelchen zu einem größeren Regulus zu vereinigen, wodurch die nachherige Filtration bedeutend erleichtert wird. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure (unter der Kapelle), kocht, um die Blausäure zu vertreiben, sättigt, weil fast immer kleine Mengen Kupfer und Zinn in der Lösung vorhanden sind, mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Das Filtrat wird nun durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, ammoniakalisch gemacht und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen filtriert man letzteres, wäscht mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, trocknet, führt durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über und wägt.

Sehr elegant lassen sich die gewöhnlichen Bronzen wie folgt analysieren: Man zersetzt die Legierung, wie vorhin angegeben, mit Salpetersäure, filtriert die Metazinnsäure ab und unterwirft das Filtrat der Elektrolyse, wobei man eine mattierte Platinschale als Kathode und eine mattierte Scheibenelektrode als Anode benützt. Beide werden vor dem Versuch gewogen. Man elektrolysiert mit einem Strom von 1 bis 1.2 Ampère bei ca. 60° und wäscht nach $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden, ohne den Strom zu unterbrechen. An der Anode befindet sich alles Blei als PbO_2 und an der Kathode alles Kupfer. In der abgeheberten Lösung befindet sich Eisen, Aluminium und Zink, die, wie oben angegeben, bestimmt werden. Den Phosphor bestimmt man in einer besonderen Probe, wie soeben geschildert, nach Oettel.

Bemerkung: Ganz exakt wird diese Methode nur dann, wenn man das in der Metazinnsäure befindliche Kupferoxyd, wie in der vorigen Methode angegeben, durch Schmelzen der unreinen Metazinnsäure mit Soda und Schwefel abscheidet, in Salpetersäure löst und dem Hauptfiltrat zusetzt.

Trennung der Sulfosäuren voneinander.

1. Arsen von Antimon.

a) Methode von Bunsen.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine schwachsaure Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte und vertreibt sofort den Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Luft, so fällt das Antimon quantitativ als Pentasulfid, während das Arsen in Lösung bleibt und durch Filtration getrennt wird.

Ausführung: Arsen und Antimon seien als arsenige und antimonige Säure in Lösung. Man fällt beide durch Schwefelwasser-

¹⁾ Ann. d. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

stoff, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Hierauf bringt man mittels eines Spatels den größten Teil des Niederschlages in einen Porzellantiegel von 150 bis 200 *ccm* Inhalt und löst den auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlag durch Aufträufeln von reiner, warmer, verdünnter Kalilauge. Die Lösung wird in dem Tiegel, in welchem sich die Hauptmenge des Niederschlages befindet, aufgefangen und noch 3—5 *g* festes, reines Ätzkali hinzugefügt, wobei der Niederschlag sich klar löst.¹⁾

Nun bedeckt man den Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglase und leitet auf dem Wasserbade so lange Chlor ein, bis alles Alkali zersetzt ist, wozu $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden hinreichend sind. Durch diese Operation sind das Arsenit und Antimonit zu Arseniat und Antimonat oxydiert worden. Außerdem haben sich größere Mengen Kaliumchlorat gebildet. Nun fügt man mit einer Pipette sorgfältig konzentrierte Salzsäure tropfenweise unter beständigem Erwärmen hinzu, bis alles Chlorat zerstört ist und kein Chlor mehr entweicht, entfernt jetzt das Uhrglas, dampft die Flüssigkeit auf die Hälfte ein, ersetzt das Verdampfte durch konzentrierte Salzsäure und verdampft wieder auf die Hälfte. Den Tiegelinhalt spült man mit sehr verdünnter Salzsäure in ein geräumiges Becherglas, verdünnt mit Wasser auf ca. 600 *ccm* und versetzt die Lösung für jedes Dezigramm oder weniger der darin zu erwartenden Antimonsäure mit 100 *ccm* frisch bereitetem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Es entsteht sofort oder nach ganz kurzer Zeit der orangegefärbte Niederschlag von Antimonpentasulfid. Nun leitet man unverzüglich einen stürmischen, durch Watte filtrierten Luftstrom durch, bis jeder Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden ist, wozu ca. 20 Minuten erforderlich sind. Um hiebei Verluste zu vermeiden, wendet man ein geräumiges Becherglas an, welches mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt ist. Der Niederschlag von Antimonpentasulfid, der noch Spuren von Arsenpentasulfid enthalten kann, wird nochmals in Kalilauge gelöst und die obige Operation wiederholt. Der jetzt erhaltene Niederschlag ist reines Antimonpentasulfid. Man filtriert ihn durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf 280° im Kohlen säurestrom (vgl. S. 182, Fig. 44) und wägt als Sb_2S_5 .²⁾

¹⁾ Wären außer Arsen und Antimon nur Alkalien oder alkalische Erden in der Lösung, so würde man die Ausfällung mit H_2S weglassen und direkt zur Oxydation schreiten. In der Mehrzahl der Fälle wird man gezwungen sein, wie oben angegeben zu verfahren.

²⁾ Bunsen verwandelt das Antimonpentasulfid nicht in Trisulfid, sondern wägt das Pentasulfid als solches nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff. Da das Antimonpentasulfid Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgeben kann, so ist obige Behandlungsweise die bessere. Nach Braun (Michaelis, Anorg. Ch. 5. Aufl., Bd. 2, S. 598) wird sogar das Sb_2S_3 durch längeres Behandeln mit CS_2 bis zu Sb_2S_5 entschweifelt.

Um das Arsen zu bestimmen, fügt man zu den vereinigten, durch Verdampfen etwas konzentrierten Filtraten einige Tropfen Chlorwasser und leitet bei Wasserbadtemperatur anhaltend Schwefelwasserstoffgas ein (6—8 Stunden), entfernt dann vom Wasserbade, leitet aber bis zum Erkalten einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff durch. Nun läßt man den Niederschlag einen Tag lang sich absetzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol (dreimal), dann viermal mit einem Gemenge von reinem Schwefelkohlenstoff und Alkohol und zum Schlusse dreimal mit Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt als As_2S_3 .

Bemerkung: Enthält die Lösung keinen sehr großen Überschuß an Schwefelwasserstoff, so ist der Arsenniederschlag stets trisulfidhaltig und deshalb ist es sicherer, das Arsensulfid durch ein gewöhnliches Filter zu filtrieren, den Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu lösen,¹⁾ nach Seite 170 durch Magnesiainmischung zu fällen und als $Mg_3As_2O_7$ zu wägen.

Bemerkung: Die Methode liefert sehr genaue Resultate, ist aber etwas zeitraubend.

b) Methode von Fred. Neher.²⁾

Diese meiner Ansicht nach beste Methode zur Trennung des Arsens und Antimons beruht darauf, daß aus einer stark salzsauren Lösung durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff das Arsen quantitativ als Pentasulfid, das Antimon dagegen nicht gefällt wird.

Ausführung: Es liege ein Niederschlag, bestehend aus Arsen- und Antimontrisulfid, vor. Man löst in Kalilauge und oxydiert mit Chlor, genau wie bei der vorigen Methode beschrieben. Die schließlich erhaltene saure, von Chlorat befreite Lösung spült man in einen Erlenmeyerkolben und kühlt mit Eis ab. Ebenso kühlt man in einer besonderen Flasche konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.20 ab. Haben beide Lösungen 0° angenommen, so gießt man langsam zu der Arsenantimonlösung das doppelte Volum an starker Salzsäure. In diese kalte Lösung leitet man $1\frac{1}{2}$ Stunden lang einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, verstopft hierauf den Kolben und läßt 1—2 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit Salzsäure

¹⁾ Zu diesem Zwecke bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in ein Becherglas, löst den am Filter haftenden Anteil des Niederschlages in warmem Ammoniak und läßt die Lösung zu der Hauptmenge des Niederschlages im Becherglase fließen, erwärmt, bis der ganze Niederschlag in Lösung geht, fügt dann für je 0.1 g As_2S_3 30—50 ccm reines 3%iges H_2O_2 hinzu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und hierauf 10 Minuten lang zum Sieden.

²⁾ Zeitschr. f. annal. Ch. 32 (1803), S. 45.

(1 Vol. Wasser + 2 Vol. konzentrierte Salzsäure), bis 1 *ccm* des Filtrats nach starkem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Fällung gibt, hierauf mit Wasser und schließlich mehrmals mit heißem Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt als As_2S_5 .¹⁾

Das Filtrat vom Arsensulfid verdünnt man stark mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf 280° C im Kohlensäurestrom und wägt als Sb_2S_3 (vgl. S. 181).

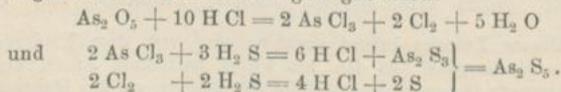
c) Die Weinsäuremethode.

Prinzip: Die Trennung beruht darauf, daß durch Magnesia-mixtur aus einer weinsäurehaltigen Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat Arsen allein gefällt wird.

Ausführung: Man oxydiert die Sulfide, wie oben sub *a* geschildert, durch Lösen in Kalilauge und Einleiten von Chlor. Zu der erhaltenen sauren Lösung fügt man Weinsäure und hierauf Ammoniak im Überschuß, wobei keine Trübung entstehen soll. Entsteht eine solche, so fehlt es an Weinsäure. In diesem Falle gießt man die klare Lösung ab, bringt den Niederschlag durch Erwärmen mit Weinsäure in Lösung und gießt dann beide Lösungen zusammen. Zu der klaren ammoniakalischen Lösung setzt man unter Umrühren Magnesiamixtur (vgl. S. 171, Fußnote), läßt 12 Stunden stehen, filtriert das Magnesiumammoniumarseniat, das meistens mit basischem Magnesiumtartrat verunreinigt ist, ab, wäscht einigemal mit 2½%igem Ammoniak, löst in Salzsäure, fügt einige Tropfen Magnesiamixtur hinzu und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2½%igem Ammoniak gewaschen, nach Seite 170, 3. in Magnesiumpyroarseniat ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$) übergeführt und gewogen.

Bemerkung: Nach der oben beschriebenen Methode läßt sich das Arsen auch von Zinn trennen, nur bedarf es, um die Zinnsäure in Lösung zu halten, mehr Weinsäure als bei Anwesenheit von Antimon.

¹⁾ Arbeitet man ohne Eiskühlung, so enthält das Arsenpentasulfid geringe Mengen Trisulfid. Dadurch werden die Resultate kaum beeinflusst, wenn man, wie oben angegeben, den Niederschlag nur mit Wasser und Alkohol wäscht, weil der ausgeschiedene Schwefel mitgewogen wird:



Erfolgt aber das Auswaschen mit CS_2 , so fallen selbstverständlich die Resultate zu niedrig aus. Handelt es sich um den höchsten Grad von Genauigkeit, so ist zu empfehlen, den abfiltrierten Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder in rauchender Salpetersäure zu lösen und nach S. 170 als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ zu bestimmen.

d) Methode E. Fischer¹⁾,
modifiziert von M. Rohmer²⁾.

Prinzip: Diese Methode beruht darauf, daß Arsentrichlorid im heißen Chlorwasserstoffstrom leicht, Antimonchlorid dagegen nicht flüchtig ist. Liegt das Arsen als Arsensäure vor, was meistens der Fall ist, so muß die Destillation bei Gegenwart von Reduktionsmitteln³⁾ vorgenommen werden.

Ausführung: Man verwendet hierzu den in Fig. 47 abgebildeten Apparat. Im Gange der Analyse hat man in der Regel das Arsen und Antimon als Sulfide abgeschieden, welche man, wie bei den vorhergehenden Methoden beschrieben, in Kalilauge löst und mit Chlor oxydiert. Anstatt die Oxydation mit Chlor vorzunehmen, kann man die alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffperoxyd kochen. Wird die letztere Methode der Oxydation angewendet, so muß das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis kein Sauerstoff mehr entweicht.

Nun wird die auf die eine oder andere Art oxydierte Lösung mittels eines langstieligen Trichters in den 500 ccm fassenden De-

¹⁾ E. Fischer (Zeitschr. f. anal. Ch. 21 [1882], S. 266) war der erste, der die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs zur Trennung des Arsens von Antimon verwendete.

²⁾ M. Rohmer (B. B. 34 [1901], S. 33 und 1565).

³⁾ Als Reduktionsmittel wandte E. Fischer Ferrosalze, O. Piloty & Al. Stock (B. B. 30 [1897], S. 1649) Schwefelwasserstoff und Friedheim und Michaelis (B. B. 28 [1895], S. 1414) Methylalkohol an.

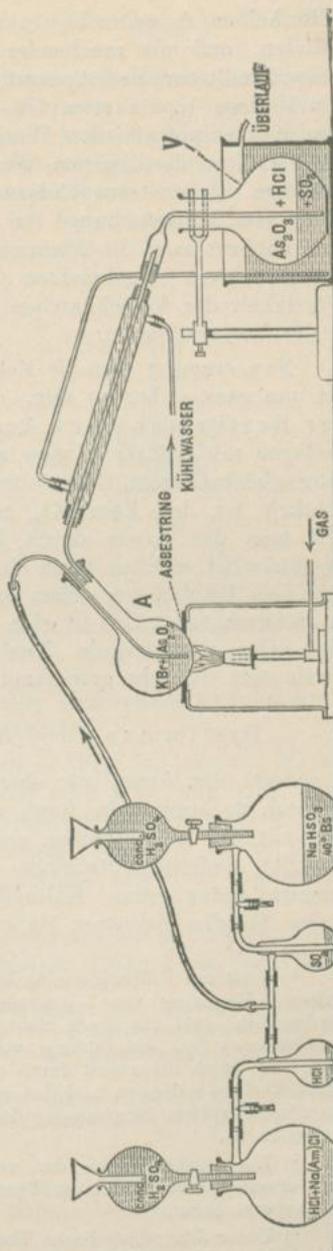


Fig. 47.

stillierkolben A gebracht, in welchem sich 1.5 g Kaliumbromid¹⁾ befinden, und mit rauchender Salzsäure auf ca. 200 ccm verdünnt. Hierauf stellt man den Apparat, wie in Fig. 47 ersichtlich, zusammen. Die Vorlage V, ein etwa 1.5—2 l fassender Kolben, der von dem vom Kühler abfließenden Wasser kalt gehalten wird, beschickt man mit 800 ccm destilliertem Wasser. Jetzt destilliert man in einem lebhaften Strome von Chlorwasserstoff²⁾ unter fortwährendem Zuleiten von Schwefeldioxyd in etwa $\frac{3}{4}$ Stunde bis auf 40 ccm ab. Nun entfernt man die Flamme und öffnet die zwischen den beiden Gasentwicklern angebrachten T-Stücke (um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit der Waschflaschen zu verhindern) und spült den Vorstoß in die Vorlage hinein.

Nun erneuert man die Vorlage und führt eine zweite Destillation aus, um ganz sicher zu sein, alles Arsen übergetrieben zu haben.³⁾ Zur Bestimmung des Arsens verdünnt man den Inhalt beider Vorlagen mit heißem Wasser auf ca. $1\frac{1}{4}$ l und erhitzt zum Sieden unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 , wie dies in Fig. 48 ersichtlich ist, bis kein SO_2 mehr entweicht. Nach dem Erkalten fällt man das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid, welches durch einen Goochtiegel filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf, um beigemengten Schwefel zu entfernen, nach S. 140 oder 186 mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wird. Der schwefelfreie Niederschlag wird nun bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet und als As_2S_3 gewogen.

Bestimmung des Arsens durch Titration.

Statt das Arsen wie oben angegeben als Arsentrisulfid gravimetrisch zu bestimmen, kann man es bedeutend rascher durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung ermitteln. Zu diesem Zwecke wird die von SO_2 befreite Flüssigkeit mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, festes reines Kaliumhydroxyd bis zur Rotfärbung, dann einige Tropfen Salzsäure bis zur Entfärbung und schließlich ca. 20 g

¹⁾ Statt des Kaliumbromids kann man Bromwasserstoff, den man durch vorherige Mischung von 1 g Brom und schwefliger Säure sich bereitet, anwenden. Man darf das Brom nicht zuerst in den Kolben A geben, um durch Einleiten von SO_2 die Bildung von HBr zu bewirken, weil es vorkommen kann, daß durch die zuerst durch den Apparat streichende Luft Bromdämpfe in die Vorlage gelangen und das später übergehende AsCl_3 wieder oxydieren, was für die spätere Bestimmung des Arsens als Trisulfid oder durch Titration hinderlich ist.

²⁾ Ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit findet nicht statt; droht dieses aber infolge eines Versehens, so läßt man etwas mehr SO_2 durch den Apparat gehen.

³⁾ Unter den angegebenen Bedingungen werden durch eine Destillation nach Rohmer bis zu 0.15 g Arsen verflüchtigt.

Natriumbikarbonat zugegeben und mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung ¹⁾ nach S. 535 titriert.

Zur Bestimmung des Antimons versetzt man den Inhalt des Destillierkolbens A mit 2—3 g Weinsäure und spült hierauf das ganze in einen Erlenmeyerkolben und kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd bis zur völligen Vertreibung des Schwefeldioxyds. ²⁾ Nun hat man es in der Hand, das Antimon gravimetrisch als Trisulfid, nach S. 181 oder volumetrisch durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zu bestimmen.

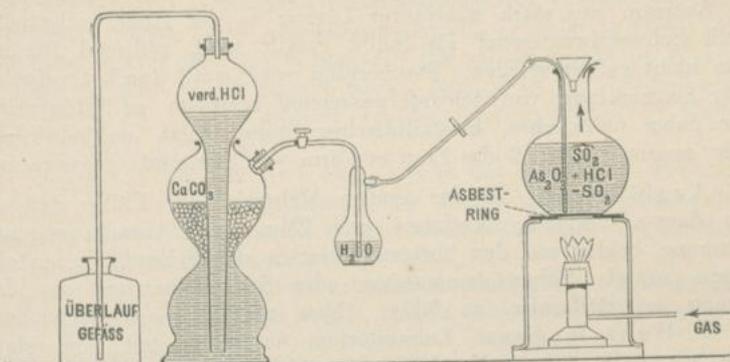


Fig. 48.

Bestimmung des Arsengehaltes der Handelsschwefelsäure nach M. Rohmer. ³⁾

Man beschickt den Destillierkolben A (Fig. 47) mit ca. 30 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas HBr oder KBr und gießt dann durch eine mittels eines kurzen Gummischlauches am oberen Ende des Einleitungsrohres befestigten Trichters, 50—100 g der Säure (Differenzwägung) noch hinzu, ⁴⁾ spült Trichter und Rohr mit starker Salzsäure nach, destilliert.

Wenn der Inhalt des Destillierkolbens bis auf die Schwefelsäure eingeeengt ist, hält man ihn mittels kleiner Flamme so lange heiß,

¹⁾ Da der Titer der Jodlösung mit der Menge der Flüssigkeit variiert, so stellt man die Jodlösung ein mit einer $\frac{1}{10}$ n. arsenige Säurelösung, die man mit ebensoviel Wasser verdünnt, als beim eigentlichen Versuch vorhanden ist.

²⁾ Das entweichende Gas darf in durch einige Tropfen $\frac{1}{100}$ n. Kaliumpermanganatlösung gefärbte verdünnte Schwefelsäure (2—3 ccm) geleitet, diese nicht entfärben.

³⁾ Privatmitteilung von M. Rohmer.

⁴⁾ Beim Einfließen der starken Schwefelsäure schon findet zuweilen Destillation statt. Niemals darf im offenen Kolben Schwefelsäure mit starker Salzsäure gemischt werden, weil sich sonst ein Teil des als As_2O_3 vorhandenen Arsens mit den entweichenden Dämpfen verflüchtigen würde.

bis das Arsen völlig entwichen ist. Dieses ist wegen der höheren Temperatur des Kolbeninhaltes bei 1 g Arsen in $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

2. Trennung des Antimons von Zinn.

a) Methode von F. W. Clarke.¹⁾

Von allen bis jetzt bekannten Methoden der Trennung des Antimons von Zinn ist diese die sicherste. Sie beruht darauf, daß das Antimon aus stark oxalsaurer Lösung in der Hitze vollständig durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird, während Stannisalze nicht gefällt werden. Stannosulfid wird wohl durch Oxalsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; es bildet sich aber dabei unlösliches, kristallinisches Stannooxalat, weshalb man dafür sorgen muß, daß das Zinn in Form von Stannisalz zugegen ist.

Ausführung: In der großen Mehrzahl der Fälle wird es sich darum handeln, Antimon und Zinn nach vorangegangener Trennung beider von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe mittels Schwefelammonium oder Schwefelnatrium aus der Lösung der Sulfosalze zu fällen. Man verfährt nach Versuchen, die F. Henz in diesem Laboratorium ausgeführt hat, wie folgt: Man bringt die Alkalisulfosalzlösung, welche nicht mehr als 0.3 g des Metallgemisches enthalten darf, in einen 500 ccm fassenden Becher von Jenenser Glas und fügt eine Lösung von 6 g reinstem Kaliumhydroxyd und 3 g Weinsäure hinzu. Hierauf läßt man langsam reinstes 30%iges Wasserstoffperoxyd zufließen, bis die gelbe Lösung vollständig entfärbt ist. Nun setzt man noch 1 ccm Wasserstoffperoxyd hinzu und erhitzt einige Minuten zum Sieden, um etwa vorhandenes Thiosulfat in Sulfat überzuführen und den größten Teil des überschüssigen Wasserstoffperoxyds zu zerstören. Sobald die Sauerstoffentwicklung nachläßt, läßt man etwas abkühlen und fügt für je 0.1 g des Metallgemisches, bei aufgelegtem Uhrglase, vorsichtig eine heiße Lösung von 5 g reiner, umkristallisierter Oxalsäure hinzu, wobei eine reichliche Gasentwicklung ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) stattfindet. Um die letzten Anteile des Wasserstoffperoxyds völlig zu zerstören, erhitzt man die Flüssigkeit 10 Minuten zum kräftigen Sieden. Nun leitet man in die siedende²⁾ Flüssigkeit, deren

¹⁾ Chem. News. Bd. 21, S. 124, und Zeitschr. für anal. Chemie (1870), IX, S. 487. Vgl. auch A. Rössing, Zeitschr. für anal. Chemie (1902), XLI, S. 1.

²⁾ Es ist unbedingt nötig, das Antimon aus siedend heißer Lösung zu fällen. Geschieht die Fällung aus kalter Lösung, so enthält das Antimonsulfid beträchtliche Mengen Zinnsulfid.

Volum 80—100 *ccm* betragen soll, einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Zunächst entsteht eine weiße Trübung, aber nach 5—10 Minuten färbt sich die Lösung orange und dann beginnt das Antimon-sulfid rasch auszufallen. Von diesem Punkte an gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heißem Wasser auf 250 *ccm*. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, setzt aber das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch 10 Minuten lang fort. Nun wird die überstehende Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel gegossen und der Niederschlag zweimal mit 1 %iger, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Oxalsäurelösung und zweimal mit sehr verdünnter, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure dekantiert, worauf der Niederschlag mit der zuletzt genannten Waschflüssigkeit in den Tiegel gespült wird. Nun wird der Niederschlag nach Seite 182 durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom in Sb_2S_3 übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Zinns wird das Filtrat vom Antimon-sulfid auf ca. 150 *ccm* eingedampft, die überschüssige Oxalsäure fast ganz mit Ammoniak neutralisiert und nach Seite 195 der Elektrolyse in der Hitze unterworfen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind recht befriedigend, wie die folgenden von F. Henz erhaltenen Zahlen zeigen.

| Angewandt | | Gefunden | |
|-----------|----------------------|----------|--------|
| Antimon | Zinn | Antimon | Zinn |
| 0·0463 | 0·2555 ¹⁾ | 0·0462 | 0·2532 |
| 0·0463 | 0·2041 | 0·0463 | 0·2005 |
| 0·0463 | 0·1017 | 0·0461 | 0·1011 |
| 0·0463 | 0·1017 | 0·0462 | 0·1001 |
| 0·0924 | 0·2041 | 0·0922 | 0·2020 |
| 0·0924 | 0·0103 | 0·0923 | 0·0113 |
| 0·1855 | 0·1017 | 0·1853 | 0·0999 |

Anmerkung: Der große Vorteil der Henzschen Modifikation der Clarkeschen Trennung besteht darin, daß sie nur eine einmalige Fällung des Antimonsulfids erfordert, während die frühere Methode nach zweimaliger Fällung immer noch zinnhaltiges Antimon-sulfid lieferte. Ferner ist hervorzuheben, daß nach der modifizierten Methode die Bestimmung des Zinns sich viel eleganter ausführen läßt, als nach der alten Methode, bei welcher das Zinn als Zinn-sulfid abgeschieden und durch Rösten in SnO_2 verwandelt und gewogen wird.

Nach Vortmann und Metzel ²⁾ läßt sich das Antimon aus salzsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung mittels Schwefelwasserstoff von Zinn trennen. Antimon wird gefällt, Zinn bleibt in Lösung.

¹⁾ Beim ersten Versuche war das Gemisch der Sulfosalzlösungen mit sehr viel Polysulfidlösung versetzt worden.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1905), S. 525.

b) Methode von H. Rose.

Prinzip: Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Natriummetantimonats und der Löslichkeit des Natriumstannats in verdünntem Alkohol.

Ausführung:

a) Beide Metalle seien in Form von Legierung vorhanden.

Man behandelt die Legierung mit Salpetersäure, wodurch Antimon und Zinn als Oxyde abgeschieden werden (vgl. S. 191). Dieses Oxydgemisch wird abfiltriert, mit ammonitrahaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen geräumigen Silbertiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche der Hauptmasse zugesetzt und schwach gegläht. Hierauf setzt man die zehn- bis zwölffache Menge reinen Ätznatrons und ein wenig Natriumnitrat, oder besser Natriumperoxyd hinzu, stellt den Silbertiegel, zum Schutz gegen die Flamme, in einem Porzellantiegel, schmelzt und hält ca. 20 Minuten über voller Flamme im Fluß. Nach dem Erkalten legt man den Tiegel in eine geräumige Porzellanschale und behandelt mit heißem Wasser, bis der Schmelzkuchen zergeht und das Ungelöste nur aus feinem Mehl besteht. Jetzt fügt man $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 zu, rührt gehörig um und filtriert nach zwölfstündigem Stehen. Die an der Schalenwandung haftenden Anteile des Niederschlages spült man mit verdünntem Alkohol (1 Volum Alkohol + 3 Volum Wasser) auf das Filter. Das Natriummetantimonat muß mit stärkerem Alkohol (1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser), dann mit solchem, bestehend aus 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser und endlich mit noch stärkerem, 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser,¹⁾ ausgewaschen werden, bis etwas von der abfiltrierten Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser keine Gelbfärbung (Schwefelzinn) mehr gibt.

Bei Gegenwart von viel Zinn und wenig Antimon erreicht man durch ein einmaliges Schmelzen der Oxyde mit Ätznatron keine vollständige Trennung. Das durch Alkohol abgeschiedene Natriumpyrostibiat ist stets zinnhaltig. Man muß daher die Trennung ein zweitesmal vornehmen. Zu diesem Zwecke wird das abfiltrierte Gemenge der Natriumsalze nach dem Trocknen in einen Silbertiegel gebracht. Das Filter aber behandelt man in einem Porzellantiegel wiederholt mit rauchender Salpetersäure, bis zur völligen Oxydation des Filters und vertreibt schließlich alle Salpetersäure durch Erhitzen im Luftbade. Nun wird der Inhalt des Tiegels mit ganz wenig

¹⁾ Zu sämtlichen alkoholischen Waschflüssigkeiten fügt man einige Tropfen Natriumkarbonatlösung hinzu.

Natronlauge aufgeweicht und mittels Wasser in den Silbertiegel zur Hauptmasse gespült und das Wasser durch Erhitzen im Wasserbade, und schließlich im Luftbade vollständig vertrieben. Dann setzt man 10 g festes Ätznatron hinzu, schmilzt und behandelt die Schmelze, wie oben angegeben.

Das nun zinnfreie Natriummetantimonat spült man vom Filter mit einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Weinsäure,¹⁾ worin es sich leicht löst. Aus dieser Lösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, welches nach S. 181 bestimmt wird. Zur Bestimmung des Zinns wird das alkoholische Filtrat durch gelindes Erwärmen vom Alkohol befreit, schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Zinn durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, das man nach S. 194, β in Oxyd verwandelt und wägt.

Bemerkung: Besteht das Oxydgemisch, welches man, wie oben gesagt, mit Natriumhydroxyd und Salpeter schmelzt, nur aus Zinn- und Antimonoxyd, so liefert diese Methode sehr gute Resultate. Da aber die meisten Zinn- und Antimonlegierungen Blei und andere Metalle enthalten, deren Oxyde bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure zum Teil mit dem Zinn- und Antimonoxyd abgeschieden werden, so wird das Natriummetantimonat durch diese verunreinigt und die Antimonbestimmung fällt zu hoch aus. In diesem Falle verfährt man am besten nach W. Hampe²⁾ wie folgt:

Man löst die Legierung, wie weiter unten bei der Analyse des Lagermetalls angegeben, in Königswasser und trennt das Zinn und Antimon von den übrigen Metallen mittels farblosen Schwefelnatriums. Aus der Lösung der Sulfosalze fällt man das Antimon- und Zinnsulfid durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert, wäscht und löst in möglichst wenig warmem Schwefelnatrium. Nach dem Erkalten fügt man zu der konzentrierten Lösung Natriumperoxyd in kleinen Mengen hinzu, bis die Lösung farblos wird und auf erneuerten Zusatz von Natriumperoxyd deutliche Sauerstoffentwicklung stattfindet. Durch diese Behandlung entsteht Natriumantimonat, welches sich zum Teil ausscheidet, während das Zinn in Lösung bleibt. Zur vollständigen Abscheidung des Antimons versetzt man die Lösung mit $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Analyse von Lagermetall.

Diese Legierung enthält Zinn, Antimon, Blei, ferner geringere Mengen Kupfer und fast immer kleine Mengen Eisen, Wismut und Zink.

¹⁾ Man wendet ein Gemisch an, bestehend aus gleichen Volumen Salzsäure (1:4) und einer 5–10%igen Weinsäure.

²⁾ Chem. Ztg. 18 (1894), S. 1900.

1 g der Substanz in Form von dünnen Drehspänen löst man in einem 400 ccm fassenden Becherglas in 15 ccm konzentrierter Salzsäure, unter sofortigem Zusatz von 3 ccm konzentrierter Salpetersäure. Die meisten Lagermetalle lösen sich in der Kälte nach einigem Stehen; sehr bleireiche Legierungen erfordern längeres Erwärmen im Wasserbade. Sobald alles gelöst ist (die Lösung muß gelb, bei Gegenwart von viel Kupfer grünlichgelb gefärbt sein), fügt man unter Umrühren nach und nach das 15fache Volum absoluten Alkohols hinzu, läßt unter häufigem Umrühren¹⁾ 12 Stunden stehen, filtriert das gefällte Bleichlorid durch einen bei 150° getrockneten und gewogenen Goochtiiegel, wäscht mit absolutem Alkohol, trocknet bei 150° und wägt. Man erfährt so fast die ganze Menge des Bleis.²⁾ Es befinden sich im Filtrat noch einige Milligramme Blei, neben Antimon, Zinn, Kupfer, Wismut, Eisen und Zink. Das alkoholische Filtrat wird zunächst in einer großen tiefen Porzellanschale³⁾ bei möglichst niedriger Temperatur bis zum völligen Vertreiben des Alkohols verdampft. Bei dieser Operation vermeide man ein Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockene, weil sonst etwas Zinn durch Verflüchtigung von SnCl_4 verloren gehen kann. Man setzt 0.1 g Kaliumchlorat und noch 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu, verdampft auf ein kleines Volum und fügt 1 g Weinsäure und hierauf Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Nun versetzt man die klare Lösung nach Finkener tropfenweise mit frischbereitetem Schwefelwasserstoffwasser, bis keine Fällung mehr entsteht. Es fällt so alles $\text{Pb} - \text{Cu} - \text{Bi} - \text{Fe}$ und Zn als Sulfid (Niederschlag a), während alles Zinn und Antimon in Lösung bleibt (Lösung b).⁴⁾

Behandlung von Niederschlag a.

Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit H_2S -Wasser, löst in Salpetersäure ($d = 1.20$), verdampft mit Salzsäure, fällt Cu , Pb und Bi mit H_2S , filtriert und wäscht mit H_2S -Wasser. Das Filtrat enthält Eisen und Zink (Filtrat c).

¹⁾ Das starke Umrühren ist unerlässlich, weil das Bleichlorid sich nur langsam aus der übersättigten, chlorhaltigen alkoholischen Lösung abscheidet. Man erkennt die vollständige Fällung am besten daran, daß beim Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstabe keine Striche mehr entstehen. Versäumt man das Umrühren, so scheiden sich beim Filtrieren oft größere Mengen Bleichlorid aus dem Filtrat aus.

²⁾ Bei bleiarmer Legierungen wird das Blei durch Alkohol nicht gefällt. In solchen Fällen zersetzt man die Legierung am besten mit Chlorgas, wie bei der Fahlerzanalyse (S. 297) angegeben.

³⁾ Beim Verdampfen des Alkohols, kriecht die Flüssigkeit leicht über den Rand der Schale, weshalb es notwendig ist, große tiefe Schalen, die nur wenig Flüssigkeit enthalten, zu verwenden. Man verdampft also die Flüssigkeit nach und nach in kleinen Portionen.

⁴⁾ Diese Trennung ist nur dann vollständig, wenn alles Zinn in der vierwertigen Form vorliegt. Bei der Vertreibung des Alkohols aus dem Filtrat des Bleichlorids wird stets etwas Stannichlorid zu Stannoehlorid reduziert, das nach dem Vertreiben des Alkohols mit KClO_3 und Salzsäure oxydiert werden muß.

Den Niederschlag löst man in Salpetersäure, verdampft unter Zusatz von 4 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und bestimmt das Blei nach Seite 144 als Sulfat. Aus dem Filtrat des Bleisulfats fällt man das Wismut mit überschüssigem Ammoniak, filtriert und bestimmt das Wismut nach Seite 149 als Bi_2O_3 .

Aus dem ammoniakalischen Filtrat des Wismuthydroxyds scheidet man das Kupfer, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, nach Seite 155 elektrolytisch ab oder man bestimmt es nach Seite 152 als Sulfür.

Zur Bestimmung des Eisens und Zinks kocht man Filtrat *c*, oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure und fällt das Eisen mit überschüssigem Ammoniak, filtriert und bestimmt das Eisen nach Seite 76 als Fe_2O_3 . Aus dem Filtrat des Eisenhydroxyds scheidet man das Zink nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff ab und bestimmt es nach Seite 121 als Sulfid.

Behandlung der Lösung *b*.

Zur Bestimmung des Antimons und Zinns wird die alkalische Lösung in einem 250 *ccm*-Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, nach dem Mischen 100 *ccm* in ein 400 *ccm* fassendes Becherglas abpipettiert, mit Essigsäure angesäuert und gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, hierauf 3 *g* Weinsäure und 6 *g* reines Kaliumhydroxyd zugesetzt und erwärmt, wobei etwa ausgeschiedene Sulfide leicht in Lösung gehen. Dann läßt man langsam 30%iges Wasserstoffperoxyd zufließen, bis die gelb werdende Lösung entfärbt wird, setzt noch 2—3 *ccm* H_2O_2 hinzu, kocht einige Minuten und fügt dann nach und nach für je 0.1 *g* Metallgemisch, bei aufgelegtem Uhrglas, 5 *g* reinste, umkristallisierte Oxalsäure hinzu, kocht 10 Minuten und verfährt zur Abscheidung des Antimons genau nach Seite 206. Aus dem Filtrat des Schwefelantimons scheidet man das Zinn elektrolytisch ab. Zu diesem Zwecke verdampft man die Lösung auf etwa 200 *ccm* und elektrolysiert heiß unter Anwendung einer Netzelektrode. Nach etwa 6 Stunden ist alles Zinn abgeschieden. Die Elektrode wird hierauf nach Seite 114 gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bemerkung. Die früher empfohlene Methode von Rössing¹⁾, nach der Antimon und Zinn vom Blei, Kupfer etc. mittels Schwefelnatrium getrennt wird, ist nicht genau; das Bleisulfid ist stets stark durch Zinn verunreinigt, so daß die Bleibestimmungen zu hoch, die des Zinns zu niedrig ausfallen.

3. Trennung des Arsens von Zinn.*

a) Nach Fred. Neher.²⁾

Die feuchten Sulfide löst man in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft in einem Erlenmeyerkolben fast zur Trockene

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. XLI (1902), S. 1.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. (1893), XXXII, S. 45.

und oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei aufgesetztem Kühler und verfährt genau, wie bei der Trennung des Arsens von Antimon angegeben (vgl. S. 201). Im Filtrat vom Arsenpentasulfid befindet sich alles Zinn, welches nach starkem Verdünnen mit Wasser als Sulfid gefällt und nach Seite 194, β in Oxyd übergeführt wird.

b) Methode von W. Hampe.¹⁾

Man löst die frischgefällten Sulfide in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft die Lösung fast zur Trockene, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler,²⁾ fügt Weinsäure und Ammoniak hinzu und fällt das Arsen mit Magnesiainmixtur als Magnesiumammoniumarseniat nach Seite 170. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, einige Male mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gewaschen und, um etwa beigemengte Magnesia zu entfernen, in Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Ammoniak abermals gefällt, nach weiteren 12 Stunden wieder filtriert und völlig mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ausgewaschen.

Diesen Niederschlag kann man nun nach Seite 170 in Magnesiumpyroarseniat verwandeln und wägen. Anstatt aber diese Umwandlung in Pyroarseniat vorzunehmen, löst Hampe den Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid aus, filtriert, bestimmt in dem eingedampften Filtrat das Magnesium nach Seite 58 oder 59 als Magnesiumpyrophosphat und berechnet aus dem Gewichte (p) des letzteren das Arsen nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2 \text{As} &= p : x \\ x &= \frac{2 \text{As}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p \\ \text{oder} \quad x &= 0.6734 \cdot p \text{ g Arsen} \end{aligned}$$

4. Trennung des Antimons von Arsen und Zinn.

a) Nach Rose.

Sind die Metalle in Lösung, so werden sie mit Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, mit rauchender Salpetersäure in einem geräumigen bedeckten Becherglase bis zur völligen Oxydation des Schwefels behandelt, hierauf in eine Porzellanschale gespült und die überschüssige Säure im Wasserbade vertrieben. Den fast trockenen Eindampfrückstand versetzt man mit starker Natronlauge und bringt das Ganze ohne Verlust in einen Silbertiegel, fügt noch

¹⁾ Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

²⁾ Damit kein Verlust durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid entstehen kann.

festes Natriumhydroxyd hinzu, trocknet im Luftbade, schmelzt¹⁾ und erhält etwa 20 Minuten im Schmelzen über einen Teclubrenner. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, fügt $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 hinzu, um das Natriummetantimonat völlig abzuscheiden, filtriert nach zwölfstündigem Stehen und verfährt dann mit dem Niederschlag nach Seite 208. Das Filtrat, welches alles Arsen und Zinn enthält, säuert man mit Salzsäure an, wobei Zinnarseniat ausgefällt wird, sättigt, ohne den Niederschlag zu filtrieren, mit Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag von Arsen- und Zinnsulfid ab, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat und trennt das Arsen von Zinn, wie oben angegeben, nach Seite 211.

b) Nach Hampe.

Man oxydiert die noch feuchten Sulfide, wie auf Seite 212 b beschrieben, und bestimmt das Arsen, wie daselbst angegeben.

Aus den vereinigten Filtraten vom Magnesiumammoniumarseniat fällt man nach dem Ansäuern Antimon und Zinn durch Schwefelwasserstoff und trennt diese nach Clarke (vgl. S. 206) oder nach Rose (vgl. S. 208).

Anhang zur Schwefelwasserstoffgruppe.

Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadin, Molybdän und Wolfram.

Gold = Au; At.-Gew. = 197.2.

Bestimmungsform: Stets als Metall. Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Gold befindet sich in Lösung.
2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.
3. Das Gold ist als Erz vorhanden.

1. Das Gold befindet sich in Lösung.

In fast allen Fällen scheidet man das Gold aus seinen Lösungen als Metall ab, das nach dem Filtrieren und Waschen gewogen wird.

Bei der Abscheidung des Goldes kommen folgende Reduktionsmittel in Betracht: Ferrosulfat, Oxalsäure, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd. Soll das Gold mittels Ferrosulfat oder Oxalsäure ausgefällt werden, so darf die Lösung keine freie Salpetersäure enthalten. Enthält sie solche, so entfernt

¹⁾ Zum Schutze gegen die Flamme stellt man den Silbertiegel in einen Porzellantiegel.

man sie durch mehrmaliges Verdampfen der Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und verdünnt nachher mit Wasser. Zu dieser verdünnten Lösung setzt man einen großen Überschuß von klarer Ferrosulfatlösung, bedeckt und erhitzt mehrere Stunden im Wasserbade, filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis alles Eisen entfernt ist, dann mit reinem Wasser, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel, üschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche der Hauptmasse hinzu, glüht und wägt. Auf diese Weise läßt sich das Gold von fast allen Metallen, auch von Platin, quantitativ trennen, nicht aber von Silber. Bei Gegenwart von Silber, das übrigens in stark verdünnter, chlorwasserstoffhaltiger Lösung nicht vorhanden sein kann, fällt man das Silber durch Zusatz von Salzsäure als Chlorsilber, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben.

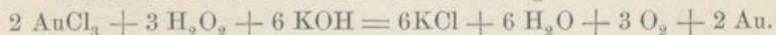
Zur Ausfällung des Goldes mit Oxalsäure verdünnt man die schwachsaure Goldlösung mit Wasser, fügt Oxalsäure oder Ammonoxalat und ein wenig Schwefelsäure hinzu und läßt 48 Stunden bedeckt an einem warmen Orte stehen.

Das in gelben Blättchen abgeschiedene Gold wird filtriert und wie oben angegeben zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

Abscheidung des Goldes mit Wasserstoffperoxyd (nach L. Vanino und L. Seemann).¹⁾

Versetzt man eine Goldlösung mit Kali- oder Natronlauge und dann mit Formaldehyd oder besser mit Wasserstoffperoxyd, so scheidet sich schon in der Kälte in kürzester Zeit alles Gold quantitativ mit schwarzer Farbe aus. Durch Kochen ballt sich das sehr fein zerteilte Gold zusammen und nimmt eine rotbraune Farbe an.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Scheidet man nach dieser Methode das Gold aus sehr verdünnten Lösungen ab, so erhält man es in so fein zerteiltem Zustande, daß es sich nicht gut filtrieren läßt. Kocht man aber die Lösung bis zum völligen Zerstören des überschüssigen Wasserstoffperoxyds und säuert dann mit Salzsäure an, so erhält man das Gold in leicht filtrierbarer Form. Nach dieser Methode läßt sich das Gold leicht von Platin trennen.

2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.

Die Bestimmung des Goldes in Legierungen läßt sich am schnellsten und genauesten auf trockenem Wege ausführen. Das Prinzip der Methode ist sehr einfach:

¹⁾ B. B. (1899), 32, S. 1968.

Schmelzt man eine Goldsilberlegierung bei Luftzutritt mit Blei auf einer „Kupelle“ (einem äußerst porösen Tiegelchen aus Knochenasche), so oxydieren sich Blei und Kupfer, die Oxyde schmelzen und sickern in die poröse Kupelle ein, während alles Gold und Silber als Korn auf der Kupelle zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt und hierauf das Gold vom Silber durch Behandeln mit Salpetersäure trennt, wobei das Silber in Lösung geht, während das Gold zurückbleibt und gewogen wird. Zieht man das Gewicht des Goldes von dem des Goldsilberkornes ab, so erhält man das Gewicht des Silbers.

Zur Erlangung von richtigen Resultaten muß folgendes berücksichtigt werden. Durch die Kupellation der Legierung mit Blei geht stets etwas Edelmetall verloren, und zwar um so mehr, je mehr Blei verwendet und je höher hiebei erhitzt wird. Ferner sickern stets geringe Mengen des Edelmetalls in die Kupelle ein und dies um so mehr, je weniger Blei verwendet wird. Dieser Verlust ist aber bei weitem geringer als der, welcher durch Verwendung von zu viel Blei verursacht wird. Man muß daher bei jeder Goldkupellation einen unnötigen Überschuß an Blei vermeiden.

Die Erfahrung hat gelehrt, je reicher eine Goldsilberlegierung an Unedelmetall ist, desto mehr Blei ist zur Kupellation erforderlich. Ferner, bei der Scheidung des Silbers vom Gold mittels Salpetersäure ist zu beachten, daß sie nur dann quantitativ verläuft, wenn die Goldsilberlegierung auf 3 Teile Silber und mehr 1 Teil Gold enthält. Sind weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold vorhanden, so ist die Scheidung unvollkommen. In diesem Falle setzt man der Probe reines Silber (Feinsilber) hinzu, bis auf 3 Teile Silber 1 Teil Gold kommt. Man nennt diese Operation die Quartation oder Inquartation. Bei der Behandlung einer Goldsilberlegierung in Blechform, welche aus 3 Silber + 1 Gold besteht, mit Salpetersäure bleibt das Gold als zusammenhängendes braungefärbtes Blättchen zurück, bei mehr Silber als feines Pulver.

Aus dem Gesagten ist es klar, daß man nur dann genaue Resultate erhalten kann, wenn eine entsprechende Bleimenge zur Kupellation verwendet wird und das richtige Verhältnis zwischen Gold und Silber besteht, d. h. in anderen Worten, daß man die ungefähre Zusammensetzung der Legierung kennen muß, ehe man zur definitiven Bestimmung schreitet. Dieselbe wird ermittelt durch

Die Vorprüfung (Zehntelsprobe).

Zu diesem Zwecke heizt man die Muffel, Fig. 49, auf kirschrot, bringt eine Kupelle von 6 bis 7 g Gewicht¹⁾ ganz hinten in

¹⁾ Eine gute Kupelle nimmt ihr eigenes Gewicht an Blei auf. Der Sicherheit halber nimmt man eine etwas schwerere Kupelle, als die abzutreibende Bleimenge. Fig. 50 stellt eine Kupelle samt Durchschnitt dar.

dieselbe, schließt die Muffeltür und erhitzt so lange, bis die Kupelle dieselbe Farbe, wie die Muffel angenommen hat. Nun legt man auf die Kupelle 5 g Blei, verschließt die Muffel, bis das Blei geschmolzen ist, setzt dann sofort (mit Hilfe einer langen Zange) 0·025 g¹⁾ der genau abgewogenen Legierung, die man in ein kleines Stück Bleifolie einwickelt, dazu und verschließt die Muffel, bis das Metall

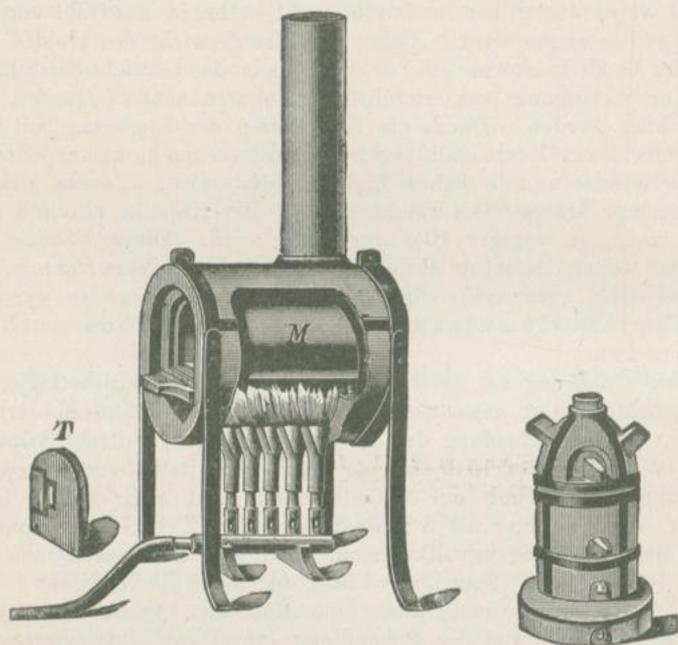


Fig. 49.

schmilzt und eine blanke Oberfläche zeigt. Mit Hilfe eines eisernen Hakens zieht man jetzt die Kupelle sorgfältig hervor, etwa bis in die Mitte der Muffel, und schiebt die Tür vor die Muffelöffnung, so aber, daß reichlicher Luftzutritt stattfinden kann.

Nach ungefähr 20 Minuten ist das Blei abgetrieben, was man an das „Blicken“²⁾ des Edelmetalles erkennen kann. Man nimmt

¹⁾ Der Probierer verwendet, um die Rechnung zu vereinfachen, zum Abwägen der Legierungen und der erhaltenen Körner des Edelmetalles besondere Gewichtssätze, wovon der größte Gewichtstein 0·25 g wiegt, aber mit „1000“ bezeichnet ist. 100 Teile Legierung würden demnach 0·025 g, 200 Teile 0·05 g etc. wiegen.

²⁾ Das „Blicken“ des Metalls ist das helle Aufblitzen, das eintritt, wenn die immer dünner werdende Bleioxydschicht schließlich berstet und das blanke Edelmetall durchschimmert. Kurz vor dem Blicken tritt eine deutliche Irisierung auf, so daß man nie im Zweifel sein kann, wann die Operation fertig ist.

die noch heiße Kupelle aus der Muffel heraus und beobachtet die Farbe des Kornes nach dem Erkalten.

a) Ist das Korn grüngelb oder dunkler, so enthält es weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold. Ohne das Korn zu wägen, fügt man nach Augenmaß 4—6 Teile Feinsilber hinzu und kupelliert auf einer frischen Kupelle mit 1 g Blei. Das nun erhaltene Korn wird mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.



Fig. 50.

b) Ist das Korn rein weiß, so enthält es 3 bis mehr Teile Silber auf 1 Teil Gold und wird sofort, wie weiter unten angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.

Hat man sich über den ungefähren Goldgehalt orientiert,¹⁾ so erfährt man aus folgender Tabelle die bei der eigentlichen Probe zu verwendende Bleimenge.

Bleitabelle.

| Gehalt der Legierung an Gold | Nötige Bleimenge zur Kupelation von 0·25 g Legierung |
|---|--|
| 1000 Tausendstel | 0·25 g |
| 900 " | 2·50 g |
| 800 " | 4·00 g |
| 700 " | 5·50 g |
| 600 " | 6·00 g |
| 500 " | 6·40 g |
| 400 und weniger " | 8·50 g |

Die eigentliche Probe.

Zur definitiven Bestimmung des Goldes und Silbers wägt man zwei Proben von genau 0·25 g ab, versetzt die eine Probe mit der nötigen Bleimenge, kupelliert und bestimmt das Gewicht des Goldsilberkorns.

Die andere Probe dient zur Bestimmung des Goldes. War die ursprüngliche Legierung sehr weiß, so enthielt sie mehr als 500 Tausendstel Feinsilber.

War die Legierung grünlichgelb, so enthielt sie 550—750 Tausendstel Edelmetall, wobei Silber reichlich vorhanden ist.

¹⁾ In den Versuchstationen findet man den ungefähren Goldgehalt am Prüfstein, einem feinkörnigen Kieselschiefer, der durch intensive Imprägnation mit Kohle schwarz gefärbt ist (Lydit). Man erzeugt auf dem Prüfstein einen gleichmäßigen Strich mit der fraglichen Legierung und daneben Striche mit Legierungen von bekanntem Goldgehalt, behandelt die Striche gleichzeitig mit verdünntem Königswasser und beobachtet den Verlauf des Angriffes; Legierungen von gleichem Goldgehalt werden gleich schnell angegriffen.

War aber die Legierung schön gelb oder rötlichgelb, so enthielt sie mehr als 700 Tausendstel Edelmetall und Gold ist vorwiegend.

War daher die Legierung sehr weiß, so wägt man noch einmal so viel Feinsilber, als Gold durch die Vorprobe gefunden wurde (inquartiert mit 1 Teil Silber), und kupelliert mit derselben Bleimenge, wie bei der ersten Probe.

War die ursprüngliche Legierung grünlichgelb, so inquartiert man mit 2 Teilen Silber,¹⁾ war sie deutlich gelb bis rötlichgelb, mit $2\frac{1}{2}$ Teilen Silber.

Behandlung des inquartierten Goldsilberkornes.

Das Goldsilberkorn entfernt man mittels der „Kornzange“ von der Kupelle, reinigt es mit einer steifen Bürste (Kornbürste), hämmert

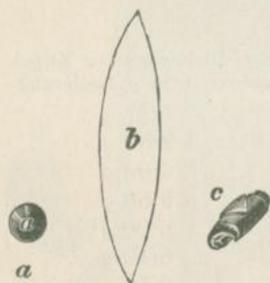


Fig. 51.

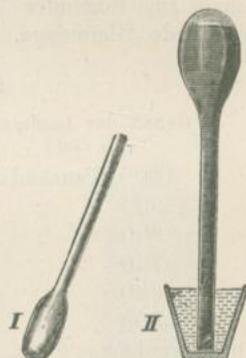


Fig. 52.

es alsdann auf einem Amboß und erhält so eine runde, ca. 1 mm dicke Scheibe (Fig. 51 a). Diese glüht man auf einer frischen Kupelle aus, kühlt rasch ab, indem man sie auf ein Messingblech legt und walzt²⁾ sie zwischen zwei Stahlwalzen zu einem länglichen Streifen (Fig. 51 b) aus, glüht wieder und rollt zu einem Röllchen zusammen (Fig. 51 c). Dieses Röllchen bringt man in das Kölbchen (Fig. 52 I), übergießt mit 30–40 ccm chlorfreier Salpetersäure von 22° Bé., erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden. Nun gießt man die Säure ab, ersetzt durch ebensoviel Säure von 32° Bé. und

¹⁾ Vgl. S. 215.

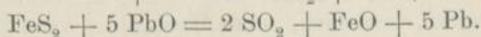
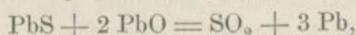
²⁾ Durch das Hämmern der Goldsilberlegierung wird das Metall so spröde, daß es sich nicht zu einem ganzrandigen Blättchen auswalzen läßt, wodurch sich bei der Behandlung mit Salpetersäure kleine Stücke des Metalls ablösen und man das Gold nicht in Form eines zusammenhängenden Röllchens erhält, was natürlich die weitere Arbeit erschwert. Glüht man das Metall nach dem Hämmern und Walzen aus und kühlt rasch ab, so erlangt es wieder seine ursprüngliche Weichheit.

wiederholt obige Behandlung. Nachdem auch diese Säure abgossen ist, wäscht man durch dreimalige Dekantation mit destilliertem Wasser, füllt hierauf das Kölbchen ganz mit Wasser an, stülpt ein kleines Tiegelchen von feuerfestem Stein oder in Ermanglung eines solchen einen Porzellantiegel darüber und kippt rasch um (Fig. 52 II), wobei das Goldröllchen in den Tiegel gelangt. Nun entfernt man den Kolben,¹⁾ gießt das Wasser von dem Röllchen ab, trocknet, indem man den Tiegel samt Röllchen kurze Zeit vor die Muffelöffnung hinstellt, und glüht hierauf kräftig hinten in der Muffel aus, wobei das vorher braune und weiche Röllchen hart wird und die schöne goldgelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wägt man das Röllchen. Zieht man dessen Gewicht von dem des Goldes und Silbers in der ersten Probe ab, so erhält man die Menge des Silbers.

3. Bestimmung des Goldes in Erzen.

Prinzip: Man schmelzt das aufs feinste gepulverte und gesiebte Erz in einem Pariser Tiegel Nr. 9 mit Bleioxyd, Kohle und einer passenden schlackenbildenden Substanz. Die Kohle reduziert einen Teil des Bleioxyds zu Metall, welches sich mit dem Edelmetall legiert und als Regulus zu Boden setzt, während die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt und kupelliert den Bleiregulus und erhält das Goldsilberkorn, welches man, wie vorstehend angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold wägt. Man trachtet danach, das Edelmetall mit möglichst wenig Blei auszuziehen, weil bei unnötig großem Bleiüberschuß namhafte Verluste bei der Kupellation auftreten.

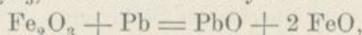
Die Menge des entstehenden Bleies hängt ganz von der Natur des Erzes ab. Erze, welche reich an Sulfiden sind, wirken stark reduzierend, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Die Folge hiervon ist, daß man in solchen Fällen entweder weniger Kohle, als berechnet, benötigt, um das gewünschte Bleiquantum zu erzeugen, oder gar keine; oder daß man, bei Überhandnehmen des Sulfids, sogar der reduzierenden Wirkung des Erzes durch Zusatz von Oxydationsmitteln entgegenwirken muß.

¹⁾ Dabei ist eine Vorsichtsmaßregel zu beobachten. Um Verluste zu vermeiden, zieht man zunächst den Kolben bis zum Niveau der im Tiegel befindlichen Flüssigkeit in die Höhe und entfernt ihn dann durch eine geschickte Drehung nach abwärts.

Reduzierende Erze erkennt man an der Farbe: sie sind grau, blauschwarz, schwarz oder gelb (Pyrite etc.). Rotbraun gefärbte Erze (Fe_2O_3) wirken meist oxydierend:



man muß daher dem Probiertgut mehr Kohle zusetzen, um einen Bleiregulus von dem gewünschten Gewichte zu erhalten.

Die günstigsten Resultate erhält man bei Anwendung von 30 g Erz,¹⁾ wenn der Bleiregulus ca. 18 g wiegt.

Um aber dem Probiertgut eine solche Zusammensetzung zu geben, daß der Bleiregulus 18 g wiegt, muß stets eine Vorprobe mit dem Erz ausgeführt werden. Vor allem aber muß man die zu verwendenden Reagenzien auf ihre Wirkung prüfen.

Prüfung der Reagenzien.

Die für die gewöhnliche Goldprobe zu verwendenden Reagenzien sind:

1. Bleiglätte (PbO).

Die Bleiglätte, das wichtigste Reagens, ist ein basisches Flußmittel, indem es mit Kieselsäure ein leicht schmelzbares Silicat bildet, zugleich aber auch ein Entschwefelungsmittel, welches das Blei bei der Gold- und Silber-Tiegelprobe liefert.

Die Glätte muß trocken und frei von Mennige sein, weil letztere Silber leicht oxydiert und in die Schlacke führt, wodurch Verluste an diesem Metall entstehen. Ferner sollte die Glätte silberfrei sein, was aber fast nie der Fall ist; man muß daher ein- für allemal den Silbergehalt derselben durch folgenden Versuch ermitteln:

120 g Bleiglätte
60 g Natriumbikarbonat (NaHCO_3)
2 g Weinstein

mischt man auf einem Bogen Glanzpapier gehörig durch und bringt die Mischung in einen Pariser Tiegel Nr. 9, bedeckt mit einer Schicht gepulverten, trockenen, rohen Kochsalzes, versieht den Tiegel mit einem Deckel und stellt in einen glühenden Koksofen.

Sobald das Probiertgut ruhig schmilzt, zieht man den Tiegel aus dem Feuer, klopft mit einer Zange gegen die Wände desselben und stößt ihn leise auf den Boden, damit etwa an der Wand haftende Bleikügelchen herunterfallen und sich am Boden des Tiegels zu einem Regulus vereinigen.

¹⁾ Meistens genügen 30 g Erz; bei sehr goldreichen Erzen 10–15 g, bei sehr armen Erzen aber müssen bis zu 120 g verwendet werden. Vgl. Ricketts und Miller, Notes on Assaying, New-York 1897, S. 91.

Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt den am Boden sitzenden Regulus durch Hämmern auf einem Amboß, kupelliert auf einer Kupelle, welche nur wenige Gramm mehr wiegt als der Regulus, und wägt das erhaltene Silberkorn. Das so gefundene Silber muß von dem in der eigentlichen Probe gefundenen in Abzug gebracht werden.

2. Natriumbikarbonat (NaHCO_3).

3. Entwässerter Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

2 und 3 bedürfen keiner Prüfung.

4. Kohle (pulverisierte Holzkohle):

Man bestimmt das Reduktionsvermögen derselben, indem man:

| | |
|-------------------|------|
| Bleiglätte | 60 g |
| Natriumbikarbonat | 15 g |
| Kohle | 1 g |

wie oben angegeben, in einem Pariser Tiegel Nr. 9 unter einer Kochsalzdecke schmelzt und nach dem Erkalten das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus und somit das Reduktionsvermögen der Kohle, ausgedrückt in Gramm Blei, bestimmt.

1 g Kohle erzeugt ca. 30 g Blei.

5. Salpeter (KNO_3)

dient als Oxydationsmittel. Man bestimmt sein Oxydationsvermögen, ausgedrückt in Blei, und mischt zu diesem Zwecke:

| | |
|-------------------|------|
| Salpeter | 3 g |
| Bleiglätte | 60 g |
| Kohle | 1 g |
| Natriumbikarbonat | 15 g |

schmelzt unter einer Kochsalzdecke und bestimmt das Gewicht des Bleiregulus. Waren nach 4 durch 1 g Kohle P g Blei reduziert worden und wurden nach diesem Versuche p g Blei erhalten, so ergibt die Differenz $P-p$ die Menge Blei, die durch 3 g Salpeter

oxydiert wurden, und $\frac{P-p}{3}$ ist die Menge, die durch 1 g Salpeter oxydiert wird, oder das Oxydationsvermögen des Salpeters.

1 g Salpeter oxydiert etwa 4 g Blei.

6. Kochsalz.

Gewöhnliches Handelssalz erhitzt man zum Schmelzen in einem großen hessischen Tiegel und gießt den Inhalt des Tiegels auf ein mit umgebogenen Rändern versehenes Eisenblech. Die erstarrten Krusten werden grob pulverisiert und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Nachdem die Reagenzien untersucht worden sind, schreitet man zur

Vorprobe.

Von dem feingepulverten und gesiebten Erz wägt man 5 g ab und mischt mit:

| | |
|-------------------|------|
| Bleiglätte | 80 g |
| Natriumbikarbonat | 20 g |
| Borax | 5 g |

versieht mit einer Kochsalzdecke, schmelzt, wie oben angegeben, und wägt, nach dem Erkalten den entschlackten Regulus.

Da wir in der großen Mehrzahl der Fälle bei der eigentlichen Probe von 30 g Erz ausgehen, so gibt das Gewicht des in der Vorprobe erhaltenen Regulus, mit 6 multipliziert, das Gewicht des Bleiregulus, den wir mit 30 g Erz erhalten würden. Nun können folgende Fälle bei der Vorprobe vorkommen:

1. Der erhaltene Regulus wiegt 3 g.

Folglich würden 30 g Erz einen solchen von $6 \cdot 3 = 18$ g ergeben, also einen Regulus vom gewünschten Gewichte. In diesem Falle wägt man ab:

| | |
|-------------------|--------|
| Erz | = 30 g |
| Bleiglätte | = 80 g |
| Natriumbikarbonat | = 30 g |
| Borax | = 5 g |

versieht mit einer Kochsalzdecke und verfährt genau wie bei der Vorprobe.

2. Es werden weniger als 3 g Blei erhalten.

Das Erz ist ein reduzierendes, aber doch nicht genügend, um bei Anwendung von 30 g Erz einen Regulus von 18 g zu liefern; wir müssen daher dem Probiertgut noch Kohle zusetzen.

Beispiel: Nehmen wir an, wir hätten bei der Vorprobe einen Bleiregulus von 1 g erhalten, so ergibt sich bei der eigentlichen Probe ein solcher von $6 \cdot 1 = 6$ g Gewicht. Um einen Bleiregulus von 18 g zu erhalten, müssen wir so viel Kohle zusetzen, um die an 18 g fehlende Bleimenge, also $18 - 6 = 12$ g zu erzeugen. Das Reduktionsvermögen unserer Kohle (vgl. S. 221) sei = 30 g Blei, so haben wir:

$$30 : 1 = 12 : x$$
$$x = 0.4 \text{ g Kohle.}$$

Wir müßten dem Probiertgut noch 0.4 g Kohle zusetzen und würden dann einen Regulus von etwa 18 g erhalten.

3. Es werden mehr als 3 g Blei reduziert.

Das Erz wirkt stark reduzierend und die reduzierende Wirkung muß durch Zusatz eines Oxydationsmittels (Salpeter) kompensiert werden.

Beispiel: Der Regulus der Vorprobe sei = 6 g. Derjenige der eigentlichen Probe würde sein = $6 \cdot 6 = 36$ g, also um 18 g zu schwer. Wir müssen also dem Probiertgut die zur Oxydation von 18 g Blei nötige Salpetermenge hinzufügen.

Nehmen wir nun an, das Oxydationsvermögen des Salpeters sei = 4, so haben wir:

$$4 : 1 = 18 : x$$
$$x = 4 \cdot 5 \text{ g Salpeter.}$$

Es müssen daher dem Probiertgut noch 4·5 g Salpeter zugesetzt werden.

Bemerkung: Bei sehr stark reduzierenden Erzen müßte man so viel Salpeter zusetzen, daß Gefahr eines Überschäumens vorhanden wäre. In einem solchen Falle röstet man ungefähr 40—50 g Erz auf einer flachen Schale (Ansiedescherven) in der Muffel und führt mit dem gerösteten Erz Vorprobe und eigentliche Probe aus, drückt aber das erhaltene Resultat auf ungeröstetes Erz bezogen aus.

4. Es wird kein Blei reduziert.

Das Erz verhält sich entweder neutral oder wirkt oxydierend.

Man wiederholt die Vorprobe unter Zusatz von 1 g Kohle und erfährt so leicht, wieviel man bei der eigentlichen Probe davon verwenden muß.

Eigentliche Probe.

Zur eigentlichen Probe verwendet man, je nach dem Goldgehalt, 30—120 g Erz und ebensoviel Soda. Auch die Menge der Bleiglätte variiert mit der Menge des Erzes. Meistens werden 80 g genügen; in manchen Fällen müssen bis zu 240 g Bleiglätte dem Probiertgut zugesetzt werden. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Vorprobe.

Behandlung des bei der eigentlichen Probe erhaltenen Goldsilberkorns.

Man ermittelt zunächst das Gewicht des Kornes und scheidet das Gold vom Silber mittels Salpetersäure nach Seite 218.

Platin = Pt; At.-Gew. = 195·0.

Bestimmungsform: Das Platin wird stets in Form von Metall bestimmt.

Wir wollen dabei folgende Fälle unterscheiden:

1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung entweder allein oder neben anderen Metallen, Platinmetalle ausgenommen.

2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

3. Das Platin ist mit geringen Mengen von Platinmetallen sowie mit geringen Mengen unedler Metalle legiert (käuflisches Platin).

1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung entweder allein oder neben anderen Metallen.

Man scheidet das Platin aus der Lösung entweder als Ammoniumchloroplatinat ab $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$, zerstört dieses durch Glühen und wägt das zurückbleibende Metall. Oder man scheidet das Platin aus der Lösung durch Anwendung von Reduktionsmitteln direkt als Metall ab; oder endlich: man fällt das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze als Sulfid, welches durch Glühen in Platin übergeführt wird. Die beiden ersten Abscheidungsverfahren gestatten eine Trennung von fast allen Metallen, während die letzte nur eine direkte Trennung von den Metallen der Alkalien, alkalischen Erden und der Schwefelammoniumgruppe, nicht aber von denen der Schwefelwasserstoffgruppe gestattet.

a) Abscheidung des Platins als Ammoniumchloroplatinat.

Man neutralisiert die möglichst konzentrierte Lösung nahezu vollständig mit Ammoniak, fügt Chlorammonium im Überschuß hinzu und versetzt die Lösung mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols, läßt 12 Stunden unter einer Glasglocke stehen, filtriert durch eine 10—15 cm lange, gewogene Asbestfilterröhre, wäscht mit 80%igem Alkohol, bis einige Tropfen des Filtrats nach schwachem Glühen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen, und trocknet, indem man bei etwa 90° Luft durchleitet. Nach dem Erkalten wägt man, schiebt einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest¹⁾ in die Röhre und wägt wieder, um das Gewicht des Asbestpfropfens zu erfahren. Nun leitet man einen trockenen Wasserstoffstrom hindurch und erhitzt bei möglichst niedriger Temperatur über freier Flamme, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und bis aller Salmiak vertrieben ist, läßt dann im Exsikkator erkalten und wägt.

Anstatt den Niederschlag auf ein Asbestfilter zu bringen, kann man ihn auch durch ein ungewogenes Filter filtrieren, den noch alkoholfeuchten Niederschlag samt Filter in einen geräumigen Porzellantiegel bringen, so daß die Spitze des Filters nach oben zu liegen kommt, und bei geschlossenem Tiegel ausglühen. Das Glühen muß mit der größten Vorsicht geschehen, da sonst erhebliche Verluste entstehen können. Man verfährt so: Zunächst trocknet man den Niederschlag durch sehr gelindes Erwärmen des stets bedeckt zu haltenden Tiegels über ganz kleiner Flamme und sobald der Alkoholgeruch verschwunden ist, steigert man die Hitze ganz allmählich bis zur starken Rotglut. Dabei dürfen während der

¹⁾ Beim Erhitzen von Ammoniumchloroplatinat dekrepitiert dasselbe und es können Verluste entstehen, die man jedoch durch Einschließen der Substanz zwischen zwei Asbestpfropfen vermeiden kann.

ganzen Operation keine sichtbaren Dämpfe aus dem Tiegel entweichen. Die Zersetzung ist beendet, wenn bei geschlossenem Deckel kein stechender Geruch wahrgenommen werden kann. Erst wenn dieser Punkt erreicht ist, öffnet man den Tiegel, lehnt den Deckel, der stets innen mit Kohle bedeckt ist, dagegen und glüht bei Luftzutritt, bis die vom Filter herrührende Kohle ganz verbrannt ist. Oft findet sich innen, am oberen Teile des Tiegels sowie am Deckel, ein geringer Anflug von Platin;¹⁾ daher muß der Deckel stets mitgewogen werden.

Bemerkung: Hat man bei der oben geschilderten Fällung des Ammoniumchloroplatinats zu befürchten, daß das Salz durch andere Körper verunreinigt ist, z. B. durch Chlornatrium etc., so wird der Niederschlag nach dem Waschen mit Alkohol getrocknet, hierauf in Wasser gelöst und das Platin, wie auf Seite 43 geschildert, mit Quecksilber abgeschieden, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind befriedigend, doch stets etwas zu niedrig und fallen genauer aus, wenn man, wie folgt, verfährt.

b) Abscheidung des Platins durch Reduktionsmittel.

Man befreit die Lösung durch Eindampfen von überschüssiger Säure und bringt sie in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, in dessen Hals ein eingeschliffener Rückflußkühler paßt. Nun neutralisiert man mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von Ameisensäure und etwas Ammonacetat hinzu, verdünnt das Ganze auf ca. 200 *ccm* und erwärmt bei ca. 80° C im Wasserbad, bis die heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat. Nun setzt man den Kühler auf und kocht 24 Stunden lang. Das abgeschiedene Metall wird abfiltriert, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht.

2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

Selten trifft man eine Legierung an, die nur aus den genannten drei Edelmetallen besteht, meistens ist noch Kupfer dabei. Man entfernt daher, wie bei Gold angegeben (vgl. S. 214), zuerst das Unedelmetall durch Kupellation mit Blei und behandelt dann das ausgehämmerte und ausgewalzte Korn mit konzentrierter reiner

¹⁾ Durch die trockene Destillation des Filters bildet sich Kohlenoxyd und durch die Zersetzung des Platinsalmiaks entsteht Chlor. Zusammen wirken diese auf das metallische Platin ein und erzeugen flüchtige Platinverbindungen (PtCl_2 , $\text{CO} - \text{PtCl}_2$, 2CO und 2PtCl_2 , 3CO), welche aber später durch den vorhandenen Wasserdampf unter Bildung des genannten Anfluges zersetzt werden. Um daher keinen Verlust an Platin zu erleiden, führt man obige Zersetzung in einem geräumigen Tiegel aus.

Schwefelsäure; Salpetersäure eignet sich zu dieser Trennung nicht, weil Platin mit dem Silber gelöst wird. Durch 10 Minuten langes Kochen geht alles Silber in Lösung, vorausgesetzt, daß auf 1 Teil Platin mindestens 2 Teile Silber vorhanden sind, was meistens der Fall ist. Vermutet man mehr Platin in der Legierung, als obigem Verhältnis entspricht, so fügt man noch Feinsilber hinzu und kupelliert mit 1 g Blei.

Hat bei dieser Behandlung der Legierung die Schwefelsäure 10 Minuten gekocht, so läßt man etwas abkühlen, gießt die Schwefelsäure ab und wiederholt diese Behandlung noch einmal. Das zurückbleibende Metall (Röllchen oder Pulver) wäscht man dreimal durch Dekantation mit Wasser, glüht und wägt, wie bei Gold angegeben, und ermittelt die Summe des Goldes und Platins, welche Menge, vom Gewicht des ursprünglichen Edelmetallkorns in Abzug gebracht, den Silbergehalt gibt.

Trennung des Goldes von Platin.

Prinzip: Behandelt man eine Goldplatinlegierung mit Salpetersäure, so wird die Legierung nicht angegriffen. Enthält aber die Legierung 1 Teil Goldplatin auf 3 Teile Silber, so geht bei längerer Behandlung zuerst mit 22gradiger, dann mit 32gradiger Säure alles Platin mit dem Silber in Lösung.

Ausführung: Das Goldplatinkorn versetzt man mit seinem dreifachen Gewicht an Feinsilber, kupelliert mit 1 g Blei, hämmert und walzt das Korn aus, behandelt mit Salpetersäure und wägt das zurückbleibende Metall, inquartiert wiederum mit 3 Teilen Feinsilber und wiederholt die oben beschriebene Behandlung mit Salpetersäure. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das zurückbleibende Gold konstantes Gewicht zeigt, was meistens nach der dritten Operation der Fall ist.

Anstatt die Trennung des Goldes vom Platin in der soeben geschilderten Weise auszuführen, kann man das Goldplatinkorn in Königswasser lösen und das Gold nach Seite 213 mit Eisenvitriol ausfällen. Methode sehr gut.

Nach Vanino¹⁾ und Seemann gelingt die Trennung viel schneller durch Fällen des Goldes aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mit Wasserstoffperoxyd, wobei nur Gold ausfällt. Um das Platin zu bestimmen, fällt man es bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfid, das durch Glühen im Porzellantiegel in Metall übergeführt wird.

¹⁾ Berliner Berichte 1899, S. 1971.

3. Analyse des käuflichen Platins nach der Methode von Deville-Staß.

5 g der Platinlegierung¹⁾ werden mit der zehnfachen Menge Blei in einem aus gereinigter Retortenkohle hergestellten Tiegel, den man, um jede Oxydation zu vermeiden, in einen mit Holzkohle ausgefüllten Tontiegel einbettet, 4—5 Stunden lang, bei ca. 1000° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Bleiregulus so lange mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist.

Wir erhalten eine Lösung A, welche ca. 98.4% des verwendeten Bleis, alles Palladium und Kupfer und kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen enthält, und einen Rückstand B, in Form von schwarzem Metallpulver, der abfiltriert und gewaschen wird und den Rest des Rhodiums und Platins und alles Ruthenium und Iridium enthält.

Behandlung der salpetersauren Lösung A.

Man fällt das Blei mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als Bleisulfat aus und filtriert.

Ist das Bleisulfat rein weiß, so wäscht man es mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Ist es nicht absolut weiß, so wäscht man es mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, bis dies erreicht ist; dabei gehen geringe Mengen Blei in Lösung.

Die Waschlösung wird daher behufs Abscheidung des Bleikarbonats konzentriert, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und dem Hauptfiltrat hinzugefügt.

Man verdampft die Lösung auf ca. 100 ccm und gießt sie in der Kälte in eine gesättigte Lösung von Ammonchlorid. Nun erhitzt man zum Sieden und läßt abkühlen. Der dabei sich abscheidende Platinsalmiak wird abfiltriert und mit einer gesättigten Salmiaklösung gewaschen. Man gewinnt so die Hauptmenge des Platins.

Das Filtrat von Platinsalmiak versetzt man mit Ameisensäure und Ammonacetat und kocht, wie auf Seite 225 b angegeben. Gefällt werden: der Rest des Platins, das Palladium und das Rhodium, die man abfiltriert. Im Filtrat befinden sich Kupfer und Eisen, welche nach dem üblichen Gange bestimmt werden. Das durch Ameisensäure gefällte schwarze Metallpulver wird nach dem Trocknen und schwachen Glühen mit Kaliumbisulfat im Porzellantiegel geschmolzen. Man behandelt die Schmelze mit Wasser, dekantiert vom nicht angegriffenen Platin ab, wäscht abwechselnd mit Ammonkarbonat und Salpetersäure, um Spuren von

¹⁾ Jedes käufliche Platin enthält noch andere Platinmetalle, vorzugsweise Iridium.

Bleisulfat zu entfernen, dann mit verdünnter Flußsäure und schließlich mit Wasser, trocknet und wägt. Das Filtrat vom Platin enthält Palladium und Rhodium. Man fällt das Palladium durch Zusatz von Mercuricyanid und Kochen bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches. Den voluminösen, gelblichweißen, schleimigen Niederschlag von Palladiumcyanür wäscht man zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter, trocknet, glüht sehr vorsichtig, später kräftig vor dem Gebläse bis zur völligen Zersetzung des gebildeten Paracyans und hierauf im Wasserstoffstrome (wie beim Kupfersulfid nach Rose, vgl. S. 153), um das oxydierte Palladium wieder zu reduzieren. Sobald man die Flamme entfernt, sperrt man den Wasserstoff ab, um eine Absorption desselben durch das Metall zu verhindern und wägt nach dem Erkalten.

Aus dem Filtrat vom Palladiumcyanür fällt man das Rhodium, wie oben angegeben, mit Ameisensäure, trocknet, glüht im Wasserstoffstrome, läßt darin erkalten und wägt.

Behandlung des Rückstandes B.

Den gewaschenen Rückstand behandelt man 6 Stunden lang in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. konzentrierte Salzsäure und 90 Vol. Wasser). Wir erhalten eine Lösung C, welche den Rest des Bleis, Platins und Rhodiums enthält, und einen Rückstand D, bestehend aus grauen Lamellen von Iridium und Ruthenium.

Behandlung von Lösung C.

Nach dem Verdampfen dieser Lösung auf ein kleines Volum entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, verdampft wieder, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt auf etwa 100 *ccm* und fällt das noch vorhandene Platin durch Eingießen in eine kalt gesättigte Salmiaklösung, genau so wie bei A beschrieben. Den erhaltenen Niederschlag von rhodiumhaltigem Ammoniumchloroplatinat wäscht man mit gesättigter Salmiaklösung aus und stellt den Niederschlag vorläufig beiseite.

Das Filtrat samt Waschwasser wird verdampft, bis sich beim Erkalten wieder rhodiumhaltiges Ammoniumchloroplatinat ausscheidet, das abfiltriert und, wie oben angegeben, gewaschen wird.

Nun bringt man beide Filter mit den Niederschlägen noch feucht in einen kleinen gewogenen Porzellantiegel, trocknet und reduziert bei niedriger Temperatur in einem Strome von Leuchtgas und erhitzt, um die Kohle, die von den Filtern stammt, zu entfernen, den Tiegel in einer Muffel bei möglichst niedriger Temperatur. Die so erhaltenen Metalle werden gewogen. (Platin + Rhodium.) Zur Trennung des Rhodiums von Platin schmilzt man den erhaltenen

Metallschwamm in demselben Tiegel mit Kaliumbisulfat, indem man die Temperatur allmählich steigert bis etwas über dunkle Rotglut. Die erkaltete Schmelze zieht man mit Wasser aus, filtriert das nicht angegriffene Platin, das noch Rhodium enthalten kann, ab, wäscht, trocknet und schmilzt wieder mit Kaliumbisulfat. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Rhodium völlig extrahiert ist, was man leicht daran erkennt, daß die Schmelze nach 10 Minuten keine Gelbfärbung mehr zeigt.

Das Platin wird, wie oben bei A angegeben, gewaschen, geglüht und gewogen.

Die vereinigten Filtrate vom Platin enthalten Rhodium und manchmal noch etwas Platin. Daher fällt man sie wieder durch Zusatz von Ammoniak, Essigsäure und Ameisensäure und langes Kochen. Das gefällte Metall wird filtriert, geglüht und gewogen und nachher bei deutlicher Rotglühhitze mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Bleibt hiebei ein Rückstand, so wird er abfiltriert und gewogen und hierauf mit verdünntem Königswasser behandelt. Löst er sich, so besteht er aus Platin, löst er sich nicht, aus Rhodium.

Das zweite Filtrat vom rhodiumhaltigen Platinsalmiak wird verdünnt, mit Ameisensäure und Ammonacetat versetzt und 2—3 Tage in einem Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Die trotz Rückflußkühler verdampfende Flüssigkeit ersetzt man durch eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumformiat. Es werden so noch weitere kleine Mengen von Platin und Rhodium gefällt, welche abfiltriert und, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat getrennt werden. In dem Filtrat hievon können immer noch ganz geringe Spuren von Platin und Rhodium vorhanden sein, neben Spuren von Eisen.

Man scheidet zunächst das Eisen ab, indem man Chlorwasser und hierauf Ammoniak hinzufügt, das Eisenhydroxyd abfiltriert, glüht und wägt. Um nun die letzten Spuren von Platin und Rhodium zu gewinnen, dampft man das Filtrat vom Eisenhydroxyd ein und erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, um das Chlorammonium vollständig zu zerstören und kocht abermals längere Zeit mit Ameisensäure und Ammonacetat. Die so erhaltenen Spuren von Platin und Rhodium wäscht man mit Flußsäure und verarbeitet sie mit der Hauptmenge.

Behandlung des Rückstandes D.

Die bei der Behandlung mit verdünntem Königswasser ungelöst gebliebenen grauen Lamellen, bestehend aus Iridium, Ruthenium und geringen Mengen Eisen, werden abfiltriert, getrocknet, im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom geglüht und gewogen.

Nun schmilzt man das gewogene Metall in einem Tiegel aus reinem Golde mit Salpeter und Pottasche. Zu diesem Zwecke bringt man eine vorher geschmolzene Mischung von 3 g Salpeter und 10 g Pottasche in den Tiegel, fügt das Metall hinzu und erhitzt zwei Stunden auf dunkle Rotglut, wobei das Ruthenium ganz zu in Wasser löslichem Kaliumruthenat (K_2RuO_4) und das Iridium zu Ir_2O_3 ¹⁾ oxydiert wird, welches letzteres mit Alkalien eine in Wasser nur zum Teil lösliche Verbindung liefert.

Die erkaltete Schmelze behandelt man mit Wasser und gießt die Lösung samt dem darin suspendierten Ir_2O_3 in einen Stöpselzylinder, läßt den Niederschlag sich darin absetzen und gießt die klare Lösung in eine Retorte.

Der im Zylinder verbliebene Rest wird so oft mit verdünnten Lösungen von Natriumhypochlorit und Soda übergossen, bis diese nicht mehr gelb gefärbt werden. Die abgegossene Flüssigkeit bringt man zur Hauptlösung in die Retorte.

Diese Lösung enthält alles Ruthenium und einen Teil des Iridiums. Man sättigt sie in der Kälte mit Chlor, destilliert und fängt das Destillat in einem Gemische von über Kali destilliertem Alkohol und reiner Salzsäure auf.

Nach vollendeter Destillation wird das alkoholische Destillat zur Trockene verdampft und das erhaltene Rutheniumchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert, welches gewogen und auf Reinheit geprüft wird. Es muß sich ohne Rückstand in einer konzentrierten Lösung von Natriumhypochlorit lösen.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit verdampft man auf ein kleines Volum, fügt den im Zylinder mit Natriumhypochlorit und Soda gewaschenen unlöslichen Rückstand hinzu und kocht mit Natronlauge nach Zusatz von etwas Alkohol, bis alles Iridium gefällt ist.

Der schwarzblaue Niederschlag, bestehend aus Iridiumoxyd und geringen Mengen Eisenhydroxyd, wird filtriert, gewaschen und anhaltend geglüht. Das darin enthaltene Eisenoxyd mit etwas ammoniumjodidhaltiger Salzsäure ausgezogen und das zurückgebliebene Iridiumoxyd nacheinander mit Wasser, Chlor und Flußsäure behandelt, um das vom Tiegel stammende Gold und die aus dem Natron herrührende Kieselsäure zu entfernen, hierauf im Wasserstoffstrom geglüht und das Iridium gewogen.

Das in dem salzsauren Auszuge vorhandene Eisen wird als Eisenhydroxyd abgeschieden, gewogen und durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoff und Chlorwasserstoff als Eisenchlorür verflüchtigt und so auf Reinheit geprüft.

¹⁾ Vergl. W. Palmaer, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 10 (1896), S. 332.

Zur Prüfung von Platin auf geringe Verunreinigungen empfehlen F. Mylius und F. Förster (B. B. 1892, S. 665), drei gesonderte Proben à 10 g zu verwenden. Die erste Probe wird nach dem soeben beschriebenen Bleiverfahren von Deville und Staß auf Palladium, Iridium und Ruthenium geprüft. Die zweite Probe dient zur Bestimmung des Eisens, indem man das Metall in Königswasser löst, die Platinmetalle mit Ameisensäure abscheidet und im Filtrat hievon Eisen bestimmt. In der dritten Probe bestimmt man das Rhodium, Silber, Kupfer und Blei, indem man das Platin durch Erhitzen auf 280° (Chinolindampf) im Kohlenoxyd- und Chlorstrom als PtCl_2CO etc. verflüchtigt und im Rückstand obige Körper bestimmt.

Bemerkung: Die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Probe ist jedenfalls sehr zu empfehlen, weil nach dem Bleiverfahren stets Eisen aus dem Kohlentiegel aufgenommen wird.

Selen und Tellur.

Selen = Se; At.-Gew. 79.2.

Bestimmungsform: Elementares Se.

Hiebei sind drei Fälle zu berücksichtigen:

1. Das Selen liegt vor als Alkaliselenit oder als selenige Säure.
2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als Selensäure.
3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium.

1. Das Selen liegt vor als Selenit oder als freie selenige Säure.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefeldioxydgas, kocht und filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die Abscheidung des Selens durch Schwefeldioxyd ist stets quantitativ, einerlei ob die Lösung konzentriert oder verdünnt ist, ob sie viel oder wenig freie Salzsäure enthält. Letzterer Umstand ist für die Trennung des Selens von Tellur wichtig. Tellur wird durch Schwefeldioxyd bei Gegenwart von viel Chlorwasserstoff nicht gefällt (vgl. S. 233).

Phosphorige Säure fällt aus verdünnter, stark salzsaurer Lösung von seleniger Säure in der Kälte kein Selen, was bei der Trennung des Selens von Quecksilber verwertet wird (vgl. S. 235).

2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als freie Selensäure.

Da das Selen in Form von Selensäure durch Schwefeldioxyd, phosphorige Säure und Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, so muß die Selensäure stets durch längeres Kochen mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden (vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 457), worauf man nach 1 verfährt.

3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium.

Die möglichst konzentrierte Lösung versetzt man mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden, läßt absitzen, filtriert durch einen Goochtiigel, trocknet bei 105⁰ und wägt.

Bemerkung: Aus sehr verdünnter Selenocyankaliumlösung scheidet sich das Selen nach dieser Methode nur langsam ab; daher ist es ratsam, die Lösung stets möglichst konzentriert anzuwenden, oder wenn das nicht angeht, das Kochen der salzsauren Lösung lange fortzusetzen und dann längere Zeit vor dem Filtrieren des Selens stehen zu lassen.

In der Praxis liegt das Selen in der Mehrzahl der Fälle weder als selenige Säure noch als Selensäure noch als Selenocyankalium vor, sondern als unreines Selen (Selenschlamm) oder als Selenid und je nach der Behandlung dieser Körper erhält man den einen oder den anderen der oben beschriebenen Fälle.

Behandelt man Selen oder ein Selenid mit konzentrierter Salpetersäure¹⁾ oder Königswasser, so geht alles Selen als selenige Säure (nicht als Selensäure) in Lösung. Nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, fällt man das Selen nach 1 mittels Schwefeldioxyd.

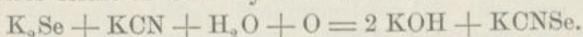
Verreibt man ganz fein gepulvertes Selen oder Selenid innig mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Salpeter, bedeckt mit der Soda-Salpetermischung und erhitzt ganz allmählich in einem Nickeltiegel zum Schmelzen, so geht alles Selen in die Schmelze als Alkaliseleniat, welches sich durch Extraktion mit Wasser in Lösung bringen und so von den meist vorhandenen Oxyden trennen läßt. Die so erhaltene Lösung enthält oft geringe Mengen Blei. Um diese zu entfernen, versetzt man die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, filtriert, befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff, säuert stark mit Salzsäure an, kocht, bis kein Chlor mehr entwickelt wird, und fällt das Selen durch schweflige Säure nach 1.

¹⁾ Quecksilberselenid wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber durch Königswasser.

Bemerkung: Das Erhitzen der Sodaschmelze muß ganz allmählich erfolgen, da sich leicht Selen verflüchtigt, wodurch namhafte Verluste entstehen können.

Sehr gut lassen sich Selen und viele Selenverbindungen, wie folgt, bestimmen. Man schmilzt den trockenen, feingepulverten Schlamm bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome¹⁾ mit der zwölffachen Menge Cyankalium. Hat die Masse ca. $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig geschmolzen, so läßt man sie im Wasserstoffstrome erkalten, extrahiert mit Wasser, erhitzt zum Sieden und behandelt die farblose Lösung nach 3.

Das Erhitzen des Selenocyankaliums vor dem Ansäuern ist notwendig, weil fast immer geringe Mengen von Kaliumselenid (K_2Se) vorhanden sind, die beim Ansäuern mit Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt werden. Durch das Kochen des Kaliumselenids mit dem überschüssig vorhandenen Cyankalium geht ersteres leicht in Selenocyankalium über:



Tellur = Te; At.-Gew. = 127.5.

Bestimmungsform: Tellur (Te).

Leitet man in eine salzsaure Lösung von telluriger Säure Schwefeldioxyd, so fällt schwarzes Tellur quantitativ aus, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu viel Salzsäure enthält. Löst man tellurige Säure in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, so fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Schwefeldioxyd in der Kälte kein Tellur. Verdünnt man aber die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und leitet Schwefeldioxyd bei Siedehitze ein, so fällt alles Tellur aus. Dasselbe wird filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und hierauf mit Alkohol gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. Die Oxydation des Tellurs während des Trocknens ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.²⁾

¹⁾ Man verwendet hiezu einen Roseschen Tiegel (Fig. 37, S. 153) oder einen langhalsigen Glaskolben von schwerschmelzbarem Glase, aus welchem man die Luft durch Einleiten von Wasserstoff verdrängt. Die Einleitungsrohre muß weit sein, so daß sie den Hals des Kolbens fast ganz ausfüllt.

²⁾ So fand mein Assistent R. Philipp durch Fällen von 25 *ccm* einer Lösung von reinem Tellurchlorid mittels schwefliger Säure, Filtrieren des Tellurs durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und Trocknen des Niederschlages.

a) an der Luft bei 105° : 0.0647, 0.0647 0.0649 *g* Te.

b) im Wasserstoffstrome : 0.0645, 0.0650 — *g* Te.

c) „ CO₂-Strome : 0.0650 *g* Te.

Anwesenheit von Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung des Tellurs mit Schwefeldioxyd und ebenso die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Trennung des Selens und Tellurs von den Metallen der V., IV., III. Gruppe.

Durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in die mäßig salzsaure Lösung werden sowohl Selen als Tellur quantitativ gefällt, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Trennung des Selens und Tellurs von den Metallen der II. Gruppe.

1. Von Kupfer, Wismut und Cadmium.

Man leitet bei Siedehitze Schwefeldioxyd in die salzsaure Lösung, wobei alles Selen, Tellur und meist etwas Wismut ausfällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, etwas mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus den drei Sulfiden, wird gewaschen und dann mit Schwefelnatriumlösung behandelt, wobei Selen und Tellur gelöst werden und Wismut als braunes Sulfid ungelöst zurückbleibt und durch Filtration entfernt wird.

Die Selen und Tellur enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, sorgfältig zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.175 gekocht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel durch einen Goochtiiegel ab und sättigt das Filtrat mit Schwefeldioxyd, wobei alles Selen gefällt wird. Dasselbe wird durch einen Goochtiiegel filtriert, zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.175 und 10 Volum Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Tellur enthaltende Filtrat wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und kochend mit Schwefeldioxyd gefällt, filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bemerkung: Die obige Methode der Trennung des Selens und Tellurs von kleinen Mengen Wismut führt gut zum Ziele, eignet sich aber nicht, um Selen (und Tellur) von Kupfer zu trennen. Es

Will man daher das Tellur mittels SO_2 abscheiden, so darf die Lösung diese beiden Säuren nicht enthalten. Zur Entfernung der Salpetersäure setzt man Natrium- oder Ammoniumchlorid zu der Lösung und verdampft wiederholt mit Salzsäure. Der Zusatz von Natriumchlorid etc. ist nach B. Brauner unerlässlich, weil sonst Tellur als Chlorid in meßbarer Menge sich verflüchtigt.

Nach A. Gutbier (B. B. 34 [1901], S. 2724) werden alle diese Übelstände aufgehoben, wenn man das Tellur mittels Hydrazinhydrats oder Hydrazinchlorhydrats (nicht Sulfat) in der Wärme fällt. Vgl. auch P. Janasch und M. Müller, B. B. 31 (1898), S. 2393.

bilden sich dabei, je nach den Bedingungen, größere oder kleinere Mengen Kupferselenid und Kupfertellurid, die durch Schwefelnatrium nicht quantitativ zersetzt werden.¹⁾ Man verfährt in diesem Falle nach B. Brauner und B. Kuzma, B. B. 1907, S. 3362.

Man fällt das Tellur und Selen mit SO_2 in der Druckflasche, filtriert das durch Kupfer, Antimon und Wismut verunreinigte Tellur durch einen Goochtiiegel, löst, nach dem Auswaschen, in Salpetersäure, verdampft zur Trockene und löst den Rückstand in Kalilauge (1:5). Die KOH -Lösung, bringt man in einen Erlenmeyerkolben, stellt auf ein Wasserbad und fügt nach und nach 4–6 g Ammoniumpersulfat hinzu, wobei das Kaliumtellurit zu Tellurat, das Kaliumselenit zu Seleniat oxydiert wird. Ist alles Persulfat eingetragen, so erhitzt man zum Sieden, um den Überschuß des Persulfats zu zersetzen, säuert dann mit Schwefelsäure an und läßt erkalten. Jetzt fügt man 100 ccm H_2S -Wasser hinzu, vertreibt den Überschuß des letzteren durch Einleiten von CO_2 und filtriert das CuS (Bi_2S_3 , Sb_2S_3) ab, die nach Seite 196 getrennt und bestimmt werden. Das Filtrat wird nun mit Salzsäure gekocht, um die Tellursäure zu telluriger Säure zu reduzieren, die dann in der Druckflasche mittels SO_2 gefällt und, wie oben beschrieben, bestimmt wird. Das erste Filtrat des unreinen Tellurs enthält den größten Teil des Cu, Bi etc., die nach Seite 236 getrennt und bestimmt werden.

2. Von Antimon, Zinn und Arsen.

Ist Antimon in größerer Menge vorhanden, so versetzt man nach Rose²⁾ die Lösung mit Weinsäure und fällt Selen und Tellur mit schwefliger Säure.

Nach Muthmann und Schröder (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 14 [1897], S. 433) ist diese Trennung des Tellurs von Antimon nicht quantitativ; stets fällt Antimon mit dem Tellur aus. Nach A. Gutbier erzielt man aber eine vollständige Trennung, wenn man das Tellur mittels Hydrazinchlorhydrats (nicht mit Sulfat) fällt (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 32 [1902], S. 263).

3. Von Quecksilber.

Man löst das Quecksilberselenid oder Tellurid in Königswasser, fügt Chlorwasserstoff hinzu, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit phosphoriger Säure,³⁾ wobei nach 24stündigem Stehen

¹⁾ Vgl. Ed. Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771, und Chem. Zentralbl. 1897, S. 1093.

²⁾ Analyt. Ch., 6. Aufl. II. Teil, S. 438.

³⁾ Selenige und tellurige Säure werden aus verdünnter kalter HCl -Lösung durch phosphorige Säure nicht gefällt, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung.

das Quecksilber vollständig als Mercurchlorid abgeschieden und nach Seite 141 als solches bestimmt wird. Das Selen und Tellur enthaltende Filtrat wird konzentriert, mit Wasser aufgenommen und das Selen von Tellur nach Keller getrennt (siehe unten).

4. Von Gold und Silber.

Die Trennung des Selens und Tellurs von Silber bietet keine Schwierigkeit, da letzteres stets durch Salzsäure als Chlorid abgeschieden und als solches bestimmt werden kann.

Die Trennung von Gold wird ausgeführt, indem man dieses nach Seite 214 durch Oxalsäure und Selen und Tellur aus dem Filtrat von Gold mittels SO_2 abscheidet. Oder man fällt alle drei Metalle mit Schwefeldioxyd, wägt und röstet hierauf, wobei sich Selen und Tellur verflüchtigen und das Gold zurückbleibt.

Tellur läßt sich von Gold trennen, indem man letzteres durch Ferrosulfat fällt. Selen kann aber auf diese Weise nicht von Gold getrennt werden, weil es auch in stark salzsaurer Lösung durch Ferrosulfat quantitativ niedergeschlagen wird.

Trennung des Selens von Tellur.

a) Methode von Ed. Keller.¹⁾

Kellers Methode gründet sich darauf, daß tellurige Säure aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd nicht gefällt wird, während sich das Selen quantitativ abscheidet.

Ausführung: Man löst das durch Schwefeldioxyd gefällte Gemisch beider Elemente in Salpetersäure und verdampft sorgfältig zur Trockene. Die trockene Masse versetzt man mit 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.175, kocht, um die Salpetersäure zu entfernen, und sättigt mit Schwefeldioxyd, filtriert das niedergeschlagene Selen durch einen Goochtiigel, wäscht zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.175 und 10 Volum Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, schließlich mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt. Das tellurhaltige Filtrat verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser, fällt kochend mit Schwefeldioxyd, filtriert und bestimmt das Gewicht des Tellurs genau so, wie oben für Selen angegeben.

Nach Keller liefert diese Methode durchaus befriedigende Resultate, solange die Menge des Tellurs 5 *g* nicht übersteigt. Aber auch in diesem Falle gelingt die Trennung leicht durch Vermehren der Salzsäuremenge bis auf 450 *ccm*.²⁾

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771.

²⁾ Vgl. auch P. E. Browning & W. R. Flint, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 60 (1910), S. 104.

b) Die Cyankaliummethode.

Der durch Schwefeldioxyd erzeugte Niederschlag von Selen und Tellur wird mit der 12fachen Menge reinen 98⁰/₁₀igen Cyankaliums, wie auf Seite 232 geschildert, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Dabei geht das Tellur fast ganz in Kaliumtellurid (K_2Te) über (ein sehr geringer Teil soll in Tellurocyankalium übergehen), während sich das Selen größtenteils in Selenocyankalium und in sehr geringer Menge in Kaliumselenid umsetzt.

Die braune Schmelze löst man in Wasser auf und leitet durch die Lösung einen langsamen Luftstrom, wodurch das K_2Te quantitativ nach der Gleichung: $K_2Te + H_2O + O = 2 KOH + Te$ zersetzt wird. Nach zwölfstündigem Absitzen filtriert man das Tellur durch einen Goochtiigel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105⁰ und wägt.

Das farblose Filtrat erhitzt man zum Sieden,¹⁾ um etwa vorhandenes Kaliumselenid in Selenocyankalium zu verwandeln, säuert mit Salzsäure unter gut ziehender Kapelle an (Blausäure!), filtriert und bestimmt nach Seite 232 als Selen.

Bemerkung: Da ein sehr geringer Teil des Tellurs als Tellurocyankalium in die Schmelze geht und diese Verbindung durch Luft nicht, wohl aber durch Salzsäure zersetzt wird, so findet man nach dieser Methode stets etwas zu wenig Tellur und etwas zu viel Selen.

Bestimmung des Selens und Tellurs im Rohkupfer.

Viele Kupfererze enthalten Selen und Tellur und so findet man in dem aus diesen Erzen gewonnenen Rohkupfer stets diese Elemente, die nach Ed. Keller²⁾, wie folgt, bestimmt werden: Je nach dem Gehalt an Selen und Tellur wendet man 5–100 g Rohkupfer zur Analyse an. Man löst die Probe in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu, wobei Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Selen und Tellur zusammen mit dem Eisenhydroxyd gefällt werden, während das Kupfer durch das überschüssige Ammoniak in Lösung gehalten wird. Man filtriert, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser bis zur völligen Entfernung des Kupfers, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, wobei Selen und Tellur nebst Arsen, Antimon, Zinn und Wismut als Sulfide abgeschieden und durch Filtration von Eisen und Phosphor getrennt werden. Den so erhaltenen Niederschlag behandelt man mit Natriumsulfid und filtriert. Das Filtrat, welches alles Selen und Tellur, nebst Arsen, Antimon und Zinn als Sulfosalze

¹⁾ Vgl. S. 232, Bemerkung.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc., 22, S. 241.

enthält, säuert man mit Salpetersäure an, verdampft sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.175 und verfährt weiter nach Seite 236 *a*.

Molybdän = Mo; At.-Gew. = 96.0,

Bestimmungsform: Molybdäntrioxyd MoO_3 .

Liegt das Molybdän als Ammonmolybdat vor, so erhitzt man die Probe in einem geräumigen Porzellan- oder Platintiegel, zuerst sehr vorsichtig, später bis zur dunklen Rotglut, wobei das Molybdäntrioxyd als dichtes Pulver zurückbleibt, das in der Hitze gelb, in der Kälte fast weiß erscheint.

Ein Verlust durch Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds ist nicht zu befürchten, solange man die dunkle Rotglühhitze nicht überschreitet.

Ist das Molybdän als Alkalimolybdat vorhanden, so scheidet man es entweder als Mercuromolybdat oder als Sulfid ab und verwandelt diese Verbindungen, wie unten angegeben, in Molybdäntrioxyd.

Abscheidung des Molybdäns als Mercuromolybdat.

Meistens handelt es sich darum, das Molybdän aus einer Alkalikarbonatschmelze abzuscheiden.

Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer ganz schwachsauren Lösung von Mercuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Mercurokarbonat und Mercuromolybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Mercuronitratlösung. Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon auf ein Uhrglas gebracht, der am Filter noch haftende Rest in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockene verdampft und nun die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen bis zur völligen Verjagung des Quecksilbers erhitzt und das zurückbleibende Molybdäntrioxyd gewogen.

Bemerkung: Früher pflegte man die neutrale Lösung mit Mercuronitratlösung in geringem Überschuß zu versetzen und hierauf gelbes Quecksilberoxyd zuzusetzen, um die überschüssige Salpetersäure (die Mercuronitratlösung ist salpetersäurehaltig) zu neutralisieren. Nach obiger Vorschrift Hillebrands ist ein Zusatz von Quecksilberoxyd überflüssig, weil das basische Mercurokarbonat vollständig genügt, um die geringe Menge freier Salpetersäure zu neutralisieren.

Abscheidung des Molybdäns als Molybdänsulfid.

Die Abscheidung des Molybdäns kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Fällung des Molybdäns aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen des Ammoniumsulfomolybdats mit verdünnten Säuren.

a) Abscheidung des Molybdänsulfids aus saurer Lösung.

Man bringt die mit Schwefelsäure¹⁾ versetzte Molybdänlösung in eine kleine Druckflasche, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verschließt die Flasche und erhitzt im Wasserbade bis zum völligen Absitzen des Niederschlages, läßt erkalten, filtriert, wäscht zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Nun bringt man das noch feuchte Filter in einen geräumigen Porzellantiegel und trocknet im Wasserbade. Hierauf bedeckt man den Tiegel und erhitzt sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen, bis keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, entfernt den Deckel, brennt die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niedriger Temperatur weg und führt nun unter allmählicher Steigerung der Temperatur das Sulfid in Trioxyd über. Die Operation ist beendet, sobald kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Nach dem Erkalten fügt man etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, rührt gut um, verdampft zur Trockene, verjagt das Quecksilberoxyd durch gelindes Erhitzen und wägt das zurückbleibende Trioxyd. Das Quecksilberoxyd wird zugesetzt, um etwa nicht veraschte Kohlenteilchen völlig zu verbrennen.

Viel bequemer läßt sich das Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd überführen, wie folgt. Man filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goohtiegel, wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und stellt hierauf den Tiegel in einen Nickeltiegel, bedeckt den Goohtiegel mit einem Uhrglase²⁾ und erhitzt sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wobei unter schwacher Glüherscheinung das Trisulfid größtenteils zu Trioxyd verbrennt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhört, entfernt man das Uhrglas und erhitzt weiter bei offenem Tiegel, so daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht, bis zu konstantem Gewicht. Das so erhaltene Molybdäntrioxyd enthält stets Spuren

¹⁾ In manchen Fällen, z. B. bei der Trennung des Molybdäns von Ca, Sr, Ba, darf man selbstverständlich das Molybdän nicht aus schwefelsaurer Lösung abscheiden; die Abscheidung muß in diesem Falle aus salzsaurer Lösung geschehen.

²⁾ Bei der Oxydation des Molybdänsulfids dekrepitiert die Masse, weshalb der Tiegel anfangs bedeckt zu halten ist.

von SO_3 und hat infolgedessen ein etwas bläuliches Aussehen. Die Resultate sind aber nichtsdestoweniger ganz vorzüglich.

b) Abscheidung des Molybdäntrisulfids aus alkalischer Lösung.

Man versetzt die Molybdänlösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung eine lebhaft rote Farbe zeigt, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und verfährt mit dem Niederschlage wie sub *a* angegeben.

Trennung des Molybdäns von den Alkalien

kann geschehen durch Fällung als Mercuriomolybdat nach Seite 238 oder als Sulfid nach Seite 239 *a*.

Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden.

Man schmilzt mit Natriumkarbonat, extrahiert mit Wasser und filtriert. Die Lösung enthält alles Molybdän als Alkalimolybdat, während die alkalischen Erden als Carbonate ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung des Alkalimolybdats wird das Molybdän, wie oben angegeben abgeschieden.

Trennung des Molybdäns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Man fällt das Molybdän als Sulfid am besten aus der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Druck (vgl. S. 239 *a*). Enthält die Lösung Titan, so ist es besser, sie mit Ammoniak und Ammonsulfid zu versetzen, wodurch die Metalle der III. Gruppe gefällt werden, während das Molybdän als Sulfosalz in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet man das Molybdän wie oben sub *b* als Sulfid ab.

Trennung des Molybdäns von den Metallen der II. Gruppe.

a) Von Blei, Kupfer, Cadmium und Wismut.

Man versetzt die Lösung mit Natronlauge und hierauf mit Natriumsulfid, digeriert einige Zeit in einer verschlossenen Flasche und filtriert. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Sulfide ungelöst zurückbleiben. Die Molybdän enthaltende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt in einer Druckflasche, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint. Nun läßt man erkalten, filtriert und führt das Molybdänsulfid nach Seite 239 in Molybdäntrioxyd über.

b) Von Arsen.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muß, versetzt man mit Ammoniak, fällt das Arsen mit Magnesiummischung nach Seite 170 und scheidet aus dem Filtrat von Magnesiumammoniumarseniat das Molybdän nach Ansäuern mit Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff nach Seite 239 a als Molybdäntrisulfid ab.

Trennung des Molybdäns von Phosphorsäure.

Man scheidet aus ammoniakalischer Lösung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat (vgl. Phosphorsäure) und¹ aus dem Filtrat das Molybdän nach Seite 239 a als Sulfid ab.

Wolfram = Wo; At.-Gew. = 184.0.

Bestimmungsform: Wolframtrioxyd (WO_3).

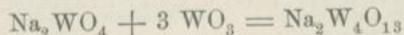
Liegt das Wolfram als Ammoniumwolframat, als Mercurwolframat oder endlich als Wolframsäure vor, so werden diese Verbindungen durch Glühen bei Luftzutritt leicht in gelbes Wolframtrioxyd verwandelt. Da das Wolframtrioxyd bei 1000° bereits flüchtig ist, so darf man es nicht über 900° erhitzen. Man erhitzt es am besten im elektrischen Ofen, aber in Ermangelung eines solchen glüht man es über der Flamme eines Bunsenbrenners, nicht aber über der eines Teclubrenners oder gar vor dem Gebläse.

Liegt das Wolfram als Alkaliwolframat vor, so kann man die Wolframsäure entweder als solche abscheiden oder mittels Mercurnitrat als Mercurwolframat fällen, durch Glühen in gelbes Wolframtrioxyd überführen und wägen.

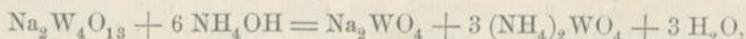
Abscheidung der Wolframsäure als solche.

Man versetzt die möglichst konzentrierte Alkaliwolframatlösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure, verdampft zur Trockene im Wasserbade und erhitzt dann 1 Stunde bei 120° im Trockenschrank, hierauf fügt man etwas Salzsäure hinzu, kocht, filtriert und wäscht mit 7%iger Salzsäure oder mit 10%iger Ammoniumnitratlösung aus, trocknet und glüht, wie oben angegeben. Auf diese Weise ist die größte Menge Wolframsäure abgeschieden, aber es bleiben noch wägbare Mengen im Filtrat, die nur durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockene, nach Zusatz von Salz- oder Salpetersäure, völlig abgeschieden werden können.

Bemerkung: Der Grund, weshalb die Wolframsäure sich durch einmalige Verdampfung mit Salpetersäure oder Salzsäure nicht abscheiden läßt, liegt in der unvermeidlichen Bildung von Alkaliwolframat:



welches durch Säuren sehr schwer zersetzt wird. Verdampft man aber das Filtrat mit Ammoniak zur Trockene, so wird nach Philipp¹⁾ das Metawolframat in gewöhnliches Wolframat übergeführt:



welches dann durch Salpetersäure zersetzt wird. Diese Angabe von Philipp ist vollkommen richtig, das Metawolframat wird in Wolframat übergeführt, aber beim Verdampfen mit Säure bildet sich von neuem Metawolframsäure, die nur durch mehrmaliges Eindampfen mit Salz- oder Salpetersäure in unlösliche Wolframsäure verwandelt werden kann.

Das Auswaschen der Wolframsäure mit Säure oder salzhaltigem Waschwasser ist notwendig, um die Hydrosolbildung zu verhindern.

Abscheidung des Wolframs als Mercurwolframat nach Berzelius.²⁾

Es handelt sich dabei meistens um die Abscheidung von Wolframsäure aus der Lösung einer Sodaschmelze. Man versetzt die möglichst konzentrierte Lösung mit einigen Tropfen Methylorange und setzt dann Salpetersäure hinzu bis zur Rosafärbung, kocht, um die Kohlensäure völlig zu vertreiben, läßt erkalten und füllt mit einer möglichst neutralen konzentrierten Mercuronitratlösung im Überschuß. Der gelbliche Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und die überstehende Lösung erscheint wasserhell. Nach 3—4stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit mercuronitrat-haltigem Wasser (5 ccm gesättigte Mercuronitratlösung auf 100 ccm mit Wasser verdünnt), trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle in einem Porzellantiegel über der Flamme eines Bunsenbrenners und wägt als WO_3 .

Bemerkung: Nach dieser Methode wird die Wolframsäure stets bei einmaliger Fällung quantitativ abgeschieden, auch bei Anwesenheit von Metawolframat. Daher ist die Mercuronitratmethode der vorhergehenden vorzuziehen.

Abscheidung des Wolframs als Benzidinwolframat nach G. v. Knorre.³⁾

Versetzt man eine neutrale Lösung von Natriumwolframat mit Benzidinchlorhydrat, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag von Benzidinwolframat, das in benzidinchlorhydrathaltigem Wasser ganz unlöslich, aber schwer zu filtrieren ist und beim Waschen mit

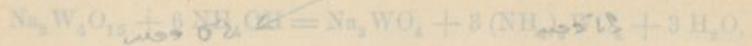
¹⁾ B. B. 15 (1882), S. 501.

²⁾ Jahresber. 21, II, S. 143; ferner O. v. der Pfordten, Ann., 222 (1883), S. 152.

³⁾ B. B. 38 (1905), S. 783.

[Handwritten header text, possibly a page number or date]

...Verdampft man aber das Filtrat mit ... zur Trockene, so wird nach ... das Metawolframat in gewöhnliches Wolframat übergeführt:

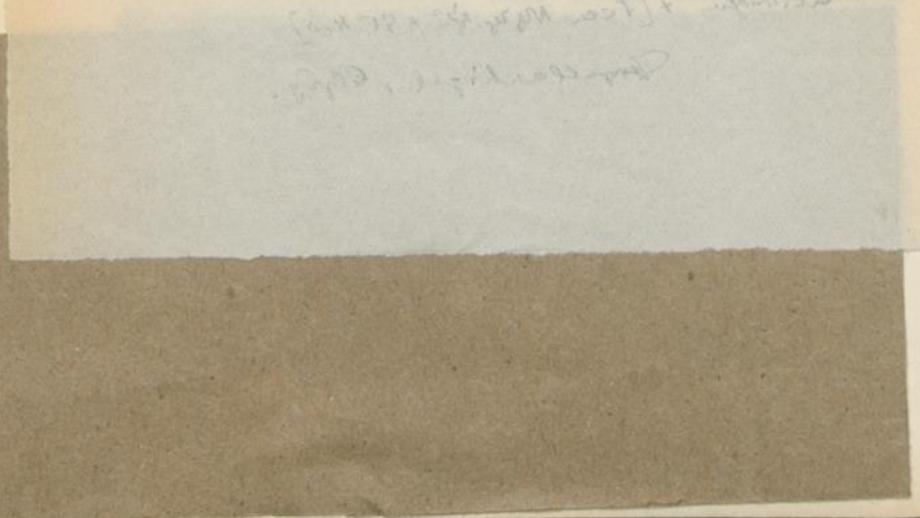


...welches dann durch Salpetersäure zersetzt wird. Diese Angabe von ... in Wolframat übergeführt, aber beim Verdampfen ... sich von ... Metawolframsäure, die nur durch mehrmaliges ... mit Salz- oder Salpetersäure in unlösliche Wolframsäure ... verwandelt werden kann.

Das Auswaschen der Wolframsäure mit ... salzhaltigem Waschwasser ist notwendig ... Bildung zu verhindern.

...nach ...
...
... Tropfen ...
... Methylenblau und ...
... im Rosa ...
... Kohlenstoffsäure völlig ...
... erkalten und ... mit einer möglichst neutralen konzentrierten Mercurinitratlösung im ...
... sich ...
... Nach 3-4stündigen Stehen filtriert man ... Niederschlag ab, wäscht mit mercurinitrathaltigem Wasser (5 ccm gesättigte Mercurinitratlösung auf 100 ccm mit Wasser verdünnt) ... unter gut ...
... in einem Porzellantiegel über der Flamme eines Bunsenbrenners ...

... wird die Wolframsäure ... nach bei An-



Bestimmung von Wolfram in Wolframstahl.

a) Nach G. v. Knorre.¹⁾

v. Knorre hat die Beobachtung gemacht, daß beim Lösen von Wolframstahl bei Luftabschluß in Salzsäure oder in verdünnter Schwefelsäure alles Wolfram als Metall zurückbleibt, das stets mit mehr oder weniger Eisen verunreinigt ist. Filtriert man das feinzerteilte Wolfram ab, so oxydiert es sich rasch an der Luft unter Bildung von graugelb gefärbter Wolframsäure, die beim weiteren Auswaschen mit Wasser trübe durch das Filter geht, nicht aber, wenn man mit einer verdünnten Lösung von Benzidinchlorhydrat wäscht. Durch die Behandlung des Wolframstahls mit Säuren trennt man also den größten Teil des Eisens vom Wolfram. Um das Wolfram vollends von dem Eisen zu trennen, verbrennt man den ausgewaschenen Niederschlag naß im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit der 4fachen Sodamenge, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtriert das Eisenoxyd ab und bestimmt das Wolfram nach Seite 242.

Wahrscheinlich lassen sich Aluminiumwolframlegierungen in ähnlicher Weise analysieren.

b) Nach L. Wolter.*²⁾

L. Wolter, der die Wolframbestimmung in Wolframstahl genau studiert hat, fand die meisten hiezu empfohlenen Methoden unpraktisch, weil sie alle vorschreiben, das Material in feiner Pulverform zu verwenden. Nun ist der Wolframstahl, namentlich der hochprozentige, so hart, daß er sich nicht bohren oder feilen läßt, ohne die Werkzeuge stark anzugreifen; die Bohrspäne werden derart vom Werkzeugmaterial verunreinigt, daß die Genauigkeit der Analyse erheblich beeinträchtigt wird. Man muß sich, wenn es sich um die Analyse von hochprozentigem Wolframstahl handelt, damit begnügen, das Material im Stahlmörser zu einem groben Pulver zu zerstoßen. Nun löst sich das grobe Pulver in verdünnten und konzentrierten Säuren äußerst langsam, auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder Natriumperoxyd werden größere Partikelchen kaum angegriffen, dagegen leicht durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat.

Ausführung: 0.2—0.5 g des Materials, das in groben Stücken vorliegen darf, werden in einem Platintiegel von 40—45 ccm Inhalt mit der dreißigfachen Menge Kaliumbisulfat geschmolzen. Um ein zu starkes Aufschäumen zu vermeiden, trägt man erst die zehnfache Menge ein und erhitzt bei gut bedecktem, schiefstehendem Tiegel ganz langsam, bis dem Tiegel weiße Dämpfe entsteigen. Nun muß man die Flamme etwa $\frac{1}{2}$ Minute entfernen, da sich im Innern des

¹⁾ B. B. 38 (1905), S. 783.

²⁾ Ch. Ztg. 1910, S. 2.

Tiegels jetzt eine ziemlich lebhaftere Reaktion vollzieht. Man hört, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, ein starkes Brausen im Tiegel. Man läßt jetzt ein wenig erkalten und gibt den Rest des Kaliumbisulfats in zwei weiteren Portionen zu. Die Reaktion vollzieht sich langsamer und man erhitzt nun, bis der Boden des Tiegels anfängt rotglühend zu werden und reichlich weiße Dämpfe entwickelt werden. Man steigert ganz allmählich die Temperatur bis zur vollen Rotglut des bedeckten Tiegels. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist meistens die Reaktion beendet. Die Masse muß ruhig unter mäßigem Perlen schmelzen und darf keine schwarzen Partikelchen von unaufgeschlossenem Material enthalten. Ist dieser Punkt erreicht, so läßt man erkalten. Tiegel und Deckel werden nun mit Wasser ausgekocht, sorgfältig abgespült und die Wassermenge so bemessen, daß die Lösung etwa 60—75 *ccm* beträgt. Die durch etwas Wolframsäure getriebene Flüssigkeit wird mit 20 *ccm* konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht, bis der Niederschlag von Wolframsäurehydrat rein gelb geworden ist. Man läßt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade stehen, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht mit einer 10%igen Ammonnitratlösung aus. Der zitronengelbe Niederschlag wird auf dem Filter in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung in einem gewogenen Platintiegel aufgefangen und das Filter mit Ammonnitrat gewaschen. Die Lösung des Ammonwolframats wird nun im Wasserbade zur Trockene verdampft, dann ganz sorgfältig bei aufgesetztem Uhrglase, bis dieses nicht mehr von Ammonsalzen beschlagen wird, erhitzt, dann über der Flamme des Bunsenbrenners geglüht und nach dem Erkalten gewogen. So erfährt man die Hauptmenge des Wolframs. Das Filtrat von der abgeschiedenen Wolframsäure enthält noch Wolfram. Um diese Wolframmenge noch zu gewinnen, verfährt man nach Seite 241. Wenn der Stahl Silicium enthält, so ist das gewogene Wolframtrioxyd kieselsäurehaltig; man übergießt es daher mit einigen Tropfen Flußsäure, verdampft zur Trockene, fügt abermals Flußsäure hinzu, verdampft wieder und glüht schließlich über der Flamme des Bunsenbrenners.

Trennung des Molybdäns von Wolfram.

a) Die Schwefelsäuremethode.

Diese von Max Ruegenberg und Ed. F. Smith¹⁾ herführende Methode beruht darauf, daß nichtgeglühte Molybdänsäure mit Leichtigkeit durch Erwärmen mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.378 gelöst wird, Wolframsäure dagegen nicht.

W. Hommel²⁾, welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, konnte nach derselben keine

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 22, S. 772.

²⁾ W. Hommel, Inaug. Dissert. Gießen, 1902.

genauen Resultate erhalten, tadellose dagegen durch Digestion der feuchten Oxyde mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser.

Ausführung:

α) Es liegen die beiden Säuren im feuchten, frisch-gefüllten Zustand vor.

Man übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale und erwärmt über freier Flamme. Dabei wird meistens eine geringe Menge Wolframsäure zu blauem Oxyd reduziert, wodurch der gelbe Niederschlag von Wolframsäure einen Stich ins Grünliche erhält. Fügt man 1—2 Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu, so verschwindet die grüne Farbe sofort und die Wolframsäure wird rein gelb. Nach halbstündiger Digestion ist die Trennung beendet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Wasser, filtriert, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt 2—3mal mit Alkohol, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters im Porzellantiegel und wägt als WO_3 .

Das Molybdän wird aus dem schwefelsäurehaltigen Filtrat durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche als Molybdänsulfid abgeschieden, welches nach dem Filtrieren und Trocknen nach Seite 239 in MoO_3 übergeführt und gewogen wird.

Wurde zur Trennung nur wenig Schwefelsäure verwendet, so kann man das Filtrat von der Wolframsäure in einer Platinschale verdampfen, die Schwefelsäure größtenteils abrauchen, den Eindampfrückstand mit Ammoniak in einen gewogenen Platintiegel spülen, verdampfen, glühen und wägen. Bei größeren Mengen von Molybdänsäure ist es immer sicherer, wie oben angegeben, das Molybdän als Sulfid abzuscheiden.

β) Wolfram und Molybdän liegen als geglühte Oxyde vor.

Da die geglühten Oxyde sich nicht durch Digestion mit Schwefelsäure trennen lassen, so muß man sie aufschließen. Nach W. Hommel geschieht dies leicht durch halbstündiges Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und unter häufigem Umschütteln.

Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Druckflasche, gleichviel ob alles gelöst ist oder nicht, in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockene und behandelt weiter, wie unter α angegeben.

Noch sicherer läßt sich die Trennung der geglühten Oxyde ausführen, wenn man sie mit der vierfachen Menge Soda schmelzt und die Schmelze nach α weiter behandelt.

b) Sublimationsmethode. ¹⁾

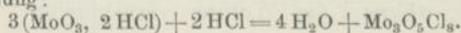
Erhitzt man ein Gemenge von Wolfram- und Molybdäntrioxyd oder ein Gemenge der Alkalisalze auf 250—270° C in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich das Molybdän vollständig als MoO_3 , 2 HCl, das sich als prächtig weißes, wolliges Sublimat in den kälteren Teilen des Rohres absetzt, während Wolframtrioxyd im Schiffchen zurückbleibt. Bei höherer Temperatur wird Wolfram mit verflüchtigt.

Ausführung: Die beiden Oxyde oder deren Natriumsalze wägt man in einem Porzellanschiffchen ab, bringt dieses in ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, dessen eines Ende senkrecht nach unten gebogen und mit einer mit Wasser beschickten Péligotröhre in Verbindung gebracht ist. Der wagrechte Schenkel des Rohres geht behufs Erhitzens durch einen als Luftbad dienenden durchlochten Trockenschrank, ähnlich wie auf Seite 28, Fig. 19, abgebildet, und steht mit einem Chlorwasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung. Der Chlorwasserstoff geht, bevor er in die Zersetzungsröhre eintritt, zunächst in langsamem Strome durch eine mit konzentrierter Salzsäure beschickte Waschflasche und dann durch konzentrierte Schwefelsäure. Sobald die Temperatur etwa 200° erreicht, beginnt die Sublimation des Molybdäns. Von Zeit zu Zeit treibt man das sich im Rohre ansammelnde Sublimat durch sorgfältiges Erhitzen mit einer Gasflamme nach der Péligotröhre, ²⁾ damit man erkennen kann, ob von neuem ein Sublimat von MoO_3 , 2 HCl entsteht. Nach 1½—2 stündigem Erhitzen ist die Zersetzung meist beendet. Man entfernt hierauf das Schiffchen, welches nun Wolframtrioxyd oder Wolframtrioxyd und Chlornatrium enthält, je nachdem man von einem Gemenge der Oxyde oder von deren Natriumsalzen ausging. Im ersten Falle wägt man nach dem Erkalten im Exsikkator über Ätzkali, falls aber Chlornatrium zugegen ist, wird dieses durch Behandeln mit Wasser entfernt und das abfiltrierte WO_3 gewogen.

Zur Bestimmung des Molybdäns wird das noch in der Röhre befindliche Sublimat mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser nachgespült und schließlich die ganze Flüssigkeit in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene verdampft. Der Eindampfrückstand wird dann in Ammoniak gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gespült, zur Trockene verdampft und durch gelindes Glühen in MoO_3 übergeführt und gewogen.

¹⁾ Péchard, Comptes r. 114, S. 173, und Debray, Comptes r. 46, S. 1101.

²⁾ Bei der Absorption des MoO_3 , 2 HCl in dem Wasser der Péligotröhre scheidet sich oft ziegelrotes Molybdänacichlorid ($\text{Mo}_2\text{O}_5\text{Cl}_8$) aus. Dieser Körper ist in Salzsäure unlöslich, dagegen leicht löslich in Salpetersäure und entsteht nach der Gleichung:



c) Die Weinsäuremethode von H. Rose.

Man löst die Alkalisalze beider Säuren in viel Weinsäure, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Molybdän in der Druckflasche nach Seite 239 mit Schwefelwasserstoff, filtriert und führt das Molybdänsulfid durch Rösten an der Luft in Molybdäntrioxyd über. Zur Bestimmung des Wolframs zerstört man die Weinsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und filtriert endlich die ausgeschiedene Wolframsäure ab, die man durch Glühen in Trioxyd überführt.

Bemerkung: Diese Methode liefert richtige Zahlen, ist aber wegen der zeitraubenden Zerstörung der Weinsäure, die behufs Bestimmung der Wolframsäure unumgänglich ist, der Schwefelsäuremethode weit unterlegen.

Analyse des Wolframits (Wolfram).

Der monosymmetrisch kristallisierende Wolframit ist eine isomorphe Mischung von Ferberit: FeWO_4 und Hübnerit MnWO_4 , enthält aber oft kleine Mengen Kieselsäure, Niob-, Tantal- und Zinnsäure, außerdem Calcium und Magnesium.

1 g des auf das feinste pulverisierten und bei 100° getrockneten Minerals wird mit 4 g Natriumkarbonat im Platintiegel, über gutem Teclubrenner, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mit heißem Wasser aus und falls die Lösung violett oder grün gefärbt ist, fügt man einige Tropfen Alkohol hinzu, läßt über Nacht stehen und filtriert. Der Rückstand enthält Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium und manchmal geringe Mengen Niob- und Tantsäure; die Lösung enthält alle Wolframsäure und Kieselsäure (Zinnsäure).

Man scheidet die Wolframsäure entweder durch Verdampfen mit Salz- oder Salpetersäure oder durch Fällen mit Mercuronitrat nach Seite 241 oder nach Seite 242 mit Benzidinchlorhydrat ab und wägt das durch Glühen erhaltene unreine Wolframtrioxyd.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Oxyd enthält fast immer Kieselsäure und manchmal Zinnsäure. Zur Entfernung der Kieselsäure verdampft man den Niederschlag mit Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure, zuerst im Wasserbade, schließlich über freier Flamme und wägt. Die Differenz gibt die Kieselsäure an, Zinnsäure ist meist in so geringer Menge vorhanden, daß man gewöhnlich auf ihre Bestimmung verzichtet.

Die Trennung des Wolframs von Zinn läßt sich nach Rammelsberg durch wiederholtes Glühen mit trockenem, reinem Salmiak bewerkstelligen. Dabei verflüchtigt sich das Zinn vollständig als Zinntetrachlorid, während das Wolfram zurückbleibt.

Man führt die Bestimmung wie folgt aus: Den durch Behandeln mit Flußsäure von Kieselsäure befreiten Rückstand versetzt man mit der 6—8fachen Menge Salmiak, stellt den Tiegel in einen zweiten größeren Tiegel,¹⁾ bedeckt diesen und glüht bis zur völligen Verjagung des Salmiaks. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Nun glüht man den inneren Tiegel andauernd bei Luftzutritt, bis das grüingewordene Wolframoxyd in rein gelbes Trioxyd übergeht, und wägt. Das Glühen mit Salmiak und Wägen des Rückstands wird so oft wiederholt, bis konstantes Gewicht resultiert.

Zur Bestimmung des Eisens, Mangans, Calciums und Magnesiums wird der in Wasser unlösliche Rückstand der Sodaschmelze in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und nach 10 Minuten langer Einwirkung mit Wasser aufgenommen und von etwa vorhandener Kieselsäure abfiltriert. Aus dem Filtrat der Kieselsäure scheidet man das Eisen von den übrigen Metallen nach der Acetatmethode als basisches Acetat nach Seite 127 und aus dem Filtrat des basischen Eisenacetats das Mangan als manganige Säure mittels Ammoniak und Brom nach Seite 104 c ab. Calcium und Magnesium werden dann nach Seite 66 getrennt und bestimmt.

Bemerkung: Zur Bestimmung der Niob- beziehungsweise Tantal säure muß man von einer größeren Probe der Substanz, ca. 5 g, ausgehen. Das feingepulverte Material wird mit Salzsäure behandelt, der man ca. $\frac{1}{4}$ ihres Volums Salpetersäure zusetzt und mehrere Stunden im Wasserbade digeriert, bis der Rückstand rein gelb erscheint. Hierauf filtriert man, wäscht mit säurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, nimmt den Rückstand mit Ammoniak auf und filtriert, wodurch die Wolframsäure entfernt wird. Der meist dunkel gefärbte Rückstand, bestehend aus unaufgeschlossenem Mineral, Kieselsäure, Zinnsäure und Niobsäure (Tantalsäure), wird wiederum mit Königswasser behandelt, mit Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand abermals mit Ammoniak ausgezogen. Der schließlich wolframfreie Rückstand wird geglüht, gewogen und durch Verdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit. Nun bringt man den aus Zinndioxyd und Niobpentoxyd bestehenden Rückstand in ein Porzellanschiffchen, glüht im Wasserstoffströme, extrahiert das entstandene metallische Zinn mit Salzsäure und wägt den aus Nb_2O_5 (Ta_2O_5) bestehenden Rückstand.

Wolframreiche Eisenlegierungen werden nur außerordentlich langsam durch Königswasser angegriffen. Röstet man sie aber nach dem Vorgange von Jos. Preusser,²⁾ so gelingt die Aufschließung

¹⁾ Dies hat den Zweck, zu verhüten, daß Zinndioxyd sich an der äußeren Tiegelwandung ansetzt, was immer geschieht, wenn Zinnchlorid mit feuchter Luft zusammentritt.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 173.

verhältnismäßig leicht, noch besser aber durch Aufschließen mit Kaliumbisulfat. Vgl. Seite 244.

Analyse der Wolframbronzen.

Die Analyse dieser von Wöhler¹⁾ im Jahre 1824 entdeckten Alkalisalze komplexer Wolframsäuren von der allgemeinen Formel R_2WO_4 , WO_2 , WO_3 , bot lange Zeit wegen der Unmöglichkeit, diese Salze durch Säuren aufzuschließen, große Schwierigkeit.

Durch Schmelzen mit Alkalien an der Luft oder besser bei Gegenwart von Salpeter, können die Wolframbronzen leicht in Wolframat übergeführt und die Wolframsäure nach einer der oben beschriebenen Methoden bestimmt werden. Die Alkalien kann man in einer so aufgeschlossenen Probe selbstverständlich nicht bestimmen. Philipp²⁾ verfuhr wie folgt:

Die Bronze wird mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgeschlossen, wobei das WO_3 unter Abscheidung einer äquivalenten Silbermenge zu WO_3 oxydiert wird, während das Gesamtwolfram als Alkali- und Ammonwolframat in Lösung geht. Aus dem Filtrat des Silbers wird die Wolframsäure mittels Salpetersäure abgeschieden und bestimmt.

Entfernt man aus dem Filtrat der Wolframsäure das überschüssige Silber als Silberchlorid, so läßt sich das Alkali durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Sulfat bestimmen.

Obleich diese Methode bei den wolframarmen Bronzen recht gut verwendbar ist, so versagt sie ganz bei den wolframreicheren Bronzen.

Für alle Fälle brauchbar ist die folgende, von O. Brunner³⁾ auf meine Veranlassung zuerst ausgearbeitete Methode.

Dieselbe gründet sich auf die Tatsache, daß die Bronzen durch Abrauchen mit Ammoniumpersulfat oder Ammoniumbisulfat, ohne Verlust an Alkali, glatt in Wolframat verwandelt werden.

Ausführung: Ca. 0.5 g der feingepulverten Bronze wird in einem Porzellantiëgel mit 2 g alkalifreiem Ammonsulfat und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure⁴⁾ versetzt und unter öfterem Schütteln des Tiegels über kleinem Flämmchen sorgfältig erhitzt. Die im Anfang auftretende Gasentwicklung hört bald auf und sobald

¹⁾ Pogg. Ann. 2, S. 350.

²⁾ B. B. 15 (1882), S. 500.

³⁾ Inaug. Dissert. Zürich, 1903

⁴⁾ Bei Anwendung von Ammoniumpersulfat wird keine Schwefelsäure zugesetzt. Da aber das Ammoniumpersulfat des Handels oft mit Kaliumpersulfat verunreinigt ist, so empfehle ich, das Aufschließen mit Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vorzunehmen.

Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, erfolgt die Zersetzung der Bronze.

Bei Natrium- und Lithiumbronzen färbt sich die Schmelze grünlich, bei Kaliumbronzen gelblichweiß. Nachdem ein Teil des Ammoniumsulfats abgeraucht ist, läßt man die Masse erkalten, fügt noch 1 g Ammoniumsulfat und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, erhitzt wieder bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäure und läßt erkalten.

Die erhaltene grünliche oder gelblichweiße Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und in eine Porzellanschale gespült. Nun fügt man 50 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, digeriert 3—4 Stunden im Wasserbade und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser die ausgeschiedene reingelbe Wolframsäure ab.

Um die im Filtrat noch vorhandene geringe Menge Wolframsäure zu gewinnen, verdampft man das Filtrat so weit als möglich im Wasserbade, läßt erkalten, verdünnt etwas mit Wasser, übersättigt sorgfältig mit Ammoniak, verdampft im Wasserbade zur Trockene und behandelt weiter genau nach Seite 241.

Das Filtrat der Wolframsäure wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze abgeraucht und das zurückbleibende Alkalisulfat gewogen (vgl. S. 35 und 37).

Trennung des Wolframs von Zinn nach H. Angenot.*¹⁾

1 g des feingepulverten Wolfram-Zinnminerals wird in einem eisernen Tiegel mit 8 g Natriumperoxyd innig gemischt und sorgfältig über dem Bunsenbrenner zum Schmelzen erhitzt, wozu ca. $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, spült das Ganze in einen 250 ccm-Kolben (in Gegenwart von Blei leitet man einige Minuten lang Kohlendioxyd durch die Lösung), füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter.

Zur Bestimmung der Wolframsäure verfährt Angenot nach den Angaben H. Bornträgers.²⁾ 100 ccm des Filtrats läßt man in eine Mischung von 15 ccm Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure fließen, dampft in einer Porzellanschale zur Trockene, behandelt die trockene Masse mit 50 ccm einer Lösung (1000 ccm Wasser, 100 g konzentrierte Salzsäure und 100 g Salmiak), filtriert und wäscht mit obiger Lösung aus. Den Niederschlag, der außer Wolframsäure noch Kieselsäure und Zinnoxid enthält, löst man in warmem Ammoniak, wäscht das Filter damit aus, läßt die ammonia-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 19 (1906), S. 140.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 39 (1900), S. 361.

kalische Lösung nochmals in eine Mischung von 15 *ccm* konzentrierter Salpetersäure und 45 *ccm* konzentrierter Salzsäure fließen, verdampft abermals vollständig zur Trockene, nimmt mit obiger Lösung auf, filtriert und wäscht schließlich mit verdünnter Salpetersäure durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht am besten im elektrischen Ofen, oder in Ermanglung eines solchen stellt man den Tiegel in einen zweiten Platintiegel und glüht über dem Bunsenbrenner bis zum konstanten Gewicht. Die so erhaltene Wolframsäure soll frei von Kieselsäure und Zinnoxid sein.

Zur Bestimmung des Zinns verwendet man eine zweite Probe von 100 *ccm* des alkalischen Filtrats. Man versetzt sie mit 40 *ccm* konzentrierter Salzsäure, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Nun fügt man 2—3 *g* reines Zink hinzu, wodurch die Wolframsäure zu blauem Oxyd, die Zinnsäure zu metallischem Zinn reduziert wird. Man läßt das Ganze eine Stunde bei 50—60° ruhig stehen. Das Zinn geht dann als Zinnchlorür in Lösung, während der größte Teil des Wolframs als blaues Oxyd ungelöst bleibt. Man filtriert und wäscht und hat so das gesamte Zinn in saurer Lösung nebst etwas Wolframoxyd, das aber nicht weiter stört. Man löst das blaue Oxyd auf dem Filter in verdünntem, warmem Ammoniak, um sich zu vergewissern, daß kein metallisches Zinn im Rückstand geblieben ist. Sollte das der Fall sein, so nimmt man die feinen Partikel in einigen Tropfen Salzsäure auf und fügt die Lösung der Hauptmenge hinzu. Nun verdünnt man mit Wasser und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Stannosulfid, welches nach Filtration, Auswaschen und Trocknen nach Seite 194 in SnO_2 übergeführt und gewogen wird. Noch besser würde man das feuchte gewaschene Zinnsulfür in Kalilauge lösen und nach Seite 195 elektrolytisch abscheiden.

Nach Ed. Donath und F. Müller¹⁾ läßt sich ein Gemenge von Wolfram- und Zinnoxid wie folgt trennen. Das Gemisch wird mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht. Nach dem Abkühlen wird der schwammige Tiegelinhalt in einem Becherglase mit Salzsäure (1:2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun läßt man die Flüssigkeit etwas abkühlen und fügt dann nach und nach gepulvertes Kaliumchlorat hinzu, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist und die Flüssigkeit nicht im geringsten mehr blau erscheint. Man verdünnt nun mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volum Wasser und filtriert nach 24stündigem Stehen die Wolframsäure ab, wäscht zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit einer verdünnten (10%igen) Lösung von Ammonitrat, trocknet, glüht und wägt als WO_3 .

¹⁾ Wiener Monatshefte 8 (1887), S. 647.

Aus dem nun wolframfreien Filtrat fällt man das Zinn als Sulfid und bestimmt, wie oben angegeben.

Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure.

Liegt ein Gemisch von WO_3 und SiO_2 vor, wie man es erhält durch Eindampfen einer Mischung beider Säuren mit Salpetersäure, so kann man sie sehr genau voneinander durch Eindampfen mit Flußsäure und einem großen Überschuß von Schwefelsäure trennen. Nicht aber gelingt die Trennung, wenn man beide Säuren als Mercurosalze gefällt hat. In dem durch Glühen der Mercurosalze erhaltenen Gemische von SiO_2 und WO_3 wird die Kieselsäure so von Wolframsäure umhüllt, daß ganz erhebliche Mengen der ersteren der Einwirkung der Flußsäure entzogen werden. In diesem Falle leistet, wie neuerdings Friedheim¹⁾ gezeigt hat, die

Methode von Perillon²⁾

ganz vorzügliche Dienste. Man bringt das Gemisch der geglühten Oxyde in ein Platinschiffchen und erhitzt bei Rotglut in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas. Dabei entweicht das Wolfram, wahrscheinlich als ein Acichlorid, das in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen werden kann, während das Siliciumdioxid zurückbleibt.

Häufig wird das WO_3 zu blauem, niedrigerem Oxyd reduziert, das sich im Chlorwasserstoffstrome nicht verflüchtigt. In diesem Falle vertreibt man nach dem Erkalten des Apparats den Chlorwasserstoff durch Luft und glüht im Luftstrome aus. Hierauf läßt man erkalten, vertreibt die Luft durch Chlorwasserstoff und erhitzt dann wieder auf Rotglut etc., bis schließlich rein weißes SiO_2 zurückbleibt. Das in der Vorlage befindliche Wolframacichlorid verdampft man mit Salpetersäure und wägt das sich abscheidende WO_3 . Der zu dieser Trennung zu verwendende Chlorwasserstoff muß luftfrei sein, weil sonst das Platin stark angegriffen wird.

Weniger genau ist die Bisulfatmethode, vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 454.

Vanadin = V; At.-Gew. = 51.2.

Bestimmungsform: Vanadinpentoxyd V_2O_5 .

Am bequemsten läßt sich das Vanadin auf maßanalytischem Wege bestimmen. Vgl. Titrieranalyse.

Liegt das Vanadin als Ammonium- oder Mercurovanadat vor, so gehen diese Verbindungen durch Glühen glatt über in Vanadinpentoxyd, eine rotbraune, schmelzbare, strahlig-kristallinisch erstarr-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 398.

²⁾ Bull. Soc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.

rende Masse. Auch das Vanadin in Form von Sulfid geht durch sorgfältiges Rösten an der Luft quantitativ in das Pentoxyd über.

Bei der Analyse der meisten vanadinhaltigen Mineralien und Erze trennt man das Vanadin von den vorhandenen Metallen durch Schmelzen mit einem Gemische von 6 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Kaliumnitrat und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser, wodurch das entstandene Natriumvanadat in Lösung geht, während die Metalle als Oxyde oder Karbonate ungelöst zurückbleiben. Bei Gegenwart von Phosphor, Arsen (Molybdän, Wolfram) und Chrom gehen diese Elemente beim Behandeln der Schmelze mit Wasser als Phosphor-, Arsen- und Chromsäure mit der Vanadinsäure in Lösung.

In der Praxis handelt es sich also fast immer um die Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung der Sodasalpeterschmelze und ihre Trennung von den sie begleitenden Säuren (Phosphor-, Arsen- und Chromsäure).

Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung des Natriumvanadats.

Zur Abscheidung der Vanadinsäure aus einer Alkalivanadat-lösung eignen sich nur zwei Methoden, die Rosésche, nach welcher das Vanadin als Mercurivanadat und die von Roscoe, nach welcher es als Bleivanadat abgeschieden wird. Die Berzelius-Hauersche¹⁾ Methode, Abscheidung des Vanadins als Ammoniummetavanadat, liefert nach R. Holverscheid (Dissert., Berlin 1890) zu niedrige, nach F. A. Gooch und R. D. Gilbert (Zeitschr. f. anorg. Ch. 32 [1902], S. 175) und Em. Champagne (B. B. 1903, S. 3164) dagegen richtige Resultate, vorausgesetzt, daß man in ammoniakalischer mit Chlorammonium gesättigter Lösung arbeitet.

1. Die Mercurinitratmethode von H. Rose.

Man neutralisiert die alkalische Lösung größtenteils mit Salpetersäure, fügt tropfenweise möglichst neutrale Mercurinitratlösung²⁾ hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages ein weiterer Tropfen der Mercurinitratlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den grau gefärbten Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Mercurinitratlösung zugesetzt hat, trocknet, glüht (unter gut ziehender Kapelle) und wägt das zurückbleibende V_2O_5 .

Bemerkung: Bei der oben geschilderten Neutralisation der alkalischen Vanadatlösung mit Salpetersäure muß man peinlichst ver-

¹⁾ Pogg. Ann. 22, S. 54, und Journ. f. prakt. Chem. 69, S. 388.

²⁾ Das hiezu zu verwendende Mercurinitrat darf beim Verglühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

meiden, die Lösung sauer zu machen, weil hiedurch salpetrige Säure (von der Sodasalpeterschmelze) frei wird, welche die Vanadinsäure zu Vanadylsalz reduziert, das durch Mercuronitrat nicht gefällt wird. Um eine Überschreitung der Neutralisation zu vermeiden, verfährt man nach W. Hillebrand, indem man die Schmelze mit einer abgewogenen Sodamenge ausführt, von der man in einem blinden Versuch die zur Neutralisation erforderliche Menge Salpetersäure ermittelt hat. Resultate sehr gut.

2. Die Bleiacetatmethode von Roscoe.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung eines Alkalinanadats mit Bleiacetat, so fällt orangegelbes Bleivanadat quantitativ aus. Das Bleivanadat hat aber keine konstante Zusammensetzung, daher kann man den Gehalt an Vanadin nicht durch Wägen des Niederschlages bestimmen. Man löst ihn nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet das Blei als Bleisulfat ab und bestimmt das Vanadin im Filtrat durch Eindampfen des letzteren, Abrauchen der Schwefelsäure und Wägen des zurückbleibenden V_2O_5 .

Ausführung: Die, wie oben sub 1 angegeben, mit Salpetersäure fast genau neutralisierte Lösung der Sodasalpeterschmelze versetzt man mit überschüssigem Bleiacetat, rührt gehörig um, wobei sich der voluminöse Niederschlag zusammenballt, sich rasch zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Den anfangs orangefarbenen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen gelb und schließlich weiß wird, filtriert und wäscht man mit essigsäurehaltigem Wasser, bis $\frac{1}{2}$ *ccm* des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Nun spritzt man den Niederschlag in eine Porzellanschale, löst die noch im Filter verbleibenden Anteile in möglichst wenig warmer verdünnter Salpetersäure, läßt die Lösung zur Hauptmenge des Niederschlages in die Porzellanschale fließen und fügt noch genug Salpetersäure hinzu, um alles Bleivanadat zu lösen. Dann versetzt man die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, dampft im Wasserbade so weit als möglich ein und erhitzt schließlich die Schale im Luftbade, bis dicke Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50—100 *ccm* Wasser, filtriert und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, bis 1 *ccm* des Filtrats mit Wasserstoffperoxydlösung keine Gelbfärbung mehr gibt. Das so erhaltene Bleisulfat ist, vorausgesetzt, daß genügend überschüssige Schwefelsäure vorhanden war und die Masse beim Abrauchen der Schwefelsäure nicht trocken wurde, weiß und völlig frei von Vana-

¹⁾ Ann. Ch. und Pharm. (1872), Suppl. 8, S. 102.

dinsäure. Das Filtrat, welches alle Vanadinsäure enthält, dampft man in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum ein, spült die Flüssigkeit in einen tarierten Platintiegel, verdampft wieder im Wasserbade, zuletzt im Luftbade, bis alle Schwefelsäure vertrieben ist, glüht längere Zeit¹⁾ bis zur schwachen Rotglut bei offenem Tiegel und wägt das zurückbleibende V_2O_5 .

Bemerkung: Anstatt das Bleivanadat, wie oben angegeben, durch Schwefelsäure zu zersetzen, kann man das Blei nach Holverseheidt mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid abscheiden und das Vanadin im Filtrat des Bleisulfids bestimmen. Zu diesem Zwecke wird das blaugefärbte vanadylsalzhaltige Filtrat bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes gekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Man fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockene und führt das zurückbleibende rotgelbe Hydrat der Vanadinsäure durch schwaches Glühen in Vanadinpentoxyd über. Sehr schön läßt sich das Blei von der Vanadinsäure durch Abscheiden desselben als Bleichlorid trennen. Man verfährt hiebei, wie bei der Analyse des Vanadinit's Seite 258 angegeben.

Die Abscheidung des Vanadins als Vanadinsulfid, durch Ansäuern einer mit überschüssigem Ammonsulfid versetzten Alkalivanadatlösung ist nicht statthaft, weil hiebei nur ein Teil des Vanadins als braunes Sulfid gefällt wird, während stets ein Teil als Vanadylsalz in Lösung bleibt. Schon H. Rose macht auf die Ungenauigkeit dieser Methode aufmerksam, was aber nicht hindert, daß sie sogar in einigen der allerneuesten Werke über analytische Chemie empfohlen wird. Ich habe die Methode gründlich probieren lassen und mich von ihrer gänzlichen Unbrauchbarkeit überzeugt.

Trennung des Vanadins von Arsensäure.

Die meisten vanadinführenden Mineralien enthalten Arsen und letzteres geht beim Ausziehen der Sodasalpeterschmelze (vgl. S. 254) mit Wasser mit dem Vanadin in Lösung. Zur Trennung der beiden Elemente säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit Schwefeldioxyd in der Hitze, wodurch die Vanadinsäure zu blauem Vanadylsulfat und die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds, durch Kochen und gleichzeitiges Einleiten von Kohlendioxyd, sättigt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff und filtriert das Arsentrisulfid ab. Das Filtrat wird zunächst von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Salpetersäure verdampft, um die Vanadylverbindung in

¹⁾ Beim Abrauchen der Schwefelsäure bildet sich zum Schluß ein Gemenge von grünen und braunen Kristallen (Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure), welche erst bei schwacher Rotglut die Schwefelsäure abgeben.

Vanadinsäure überzuführen, hierauf mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und das Vanadin nach einer der oben beschriebenen Methoden abgeschieden und bestimmt.

Trennung des Vanadins von der Phosphorsäure.

Enthält die Lösung der Sodasalpeterschmelze neben Vanadinsäure noch Phosphorsäure, so fällt man beide mit Mercuronitrat, filtriert, wäscht mit verdünnter Mercuronitratlösung aus, glüht und wägt. So ermittelt man die Summe des $V_2O_5 + P_2O_5$. Bei Anwesenheit von P_2O_5 schmilzt das Vanadinpentoxyd nicht, sondern sintert nur zusammen. Hat man die Summe beider Oxyde ermittelt, so schmelzt man sie mit dem gleichen Gewicht Natriumkarbonat, löst die Schmelze im Wasser und kocht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung nach Zusatz von schwefliger Säure, um die Vanadinsäure zu Vanadylsulfat zu reduzieren. (Blaufärbung der Lösung. Vgl. Bd. I, 6. Aufl., S. 449.) Nun kocht man unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das überschüssige Schwefeldioxyd verjagt ist, und läßt erkalten. Zu der kalten, ca. 100 *ccm* betragenden Lösung fügt man 200 *ccm* einer 75%igen Ammonnitratlösung und 50 *ccm* Ammonmolybdatlösung (vgl. unter Bemerkung), erwärmt unter Umrühren auf ca. 60° C, entfernt dann von der Flamme, läßt eine Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht dreimal durch Dekantation mit je 50 *ccm* Waschflüssigkeit (vgl. S. 361), löst den Niederschlag in 10 *ccm* 8%igem Ammoniak, wäscht das Filterchen mit 30 *ccm* Wasser, fügt 20 *ccm* einer 34%igen Ammonnitratlösung und 1 *ccm* Ammonmolybdatlösung hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen, fällt mit 200 *ccm* heißer 25%iger Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure als P_2O_5 , 24 MoO_3 nach Woy (vgl. S. 363). Das so gefundene Phosphorpentoxyd, von obiger Summe abgezogen, gibt die Menge des V_2O_5 .

Bemerkung: Al. Greßly, welcher diese Methode in diesem Laboratorium einer Prüfung unterwarf, machte die interessante Beobachtung, daß bei Gegenwart von ca. 0.15 *g* V_2O_5 und 0.1 *g* P_2O_5 keine Spur des letzteren nach der Vorschrift von Woy (S. 361) gefällt wurde, nicht einmal beim Kochen der Lösung. Dagegen erfolgte die Fällung sofort bei Verwendung einer stärkeren Ammonmolybdatlösung, die man erhält, indem man 75 *g* Ammonmolybdat in 500 *ccm* Wasser löst und diese Lösung in 500 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2 gießt.

Die eben geschilderte Trennung gibt nur dann richtige Resultate, wenn das Vanadin als Vanadylsulfat vorhanden ist; bei Gegenwart von Vanadinsäure fällt diese mit der Phosphorsäure aus. Läßt man die mit Ammonmolybdat versetzte Lösung zu lange stehen, so

wird das Vanadylsulfat allmählich zu Vanadinsäure oxydiert; daher die Notwendigkeit des baldigen Filtrierens.

Trennung des Vanadins von Molybdän.

Man säuert die Lösung der Alkalisalze beider Säuren mit Schwefelsäure an und fällt das Molybdän in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff als Molybdäntrisulfid, welches nach Seite 239 durch einen Goochtiigel filtriert und durch sorgfältiges Glühen in Molybdäntrioxyd übergeführt und gewogen wird. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit Salpetersäure oxydiert und das Vanadin, wie bei der Trennung von Arsensäure Seite 256 angegeben, bestimmt.

Analyse des Vanadinit. [$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$]

Außer Blei, Vanadinsäure und Chlor enthält der Vanadinit oft Arsen- und Phosphorsäure.

Bestimmung des Chlors.

Man löst ca. 1 g des feingepulverten Minerals mittels verdünnter Salpetersäure in der Kälte, um keinen Verlust an Chlor zu verursachen, verdünnt mit viel Wasser, fällt das Chlor mit Silbernitrat, filtriert durch einen Goochtiigel und bestimmt das Gewicht des Chlorsilbers nach Seite 262.

Bestimmung des Bleis.

Das Filtrat des Chlorsilbers versetzt man mit Salzsäure, um das überschüssige Silber zu fällen, filtriert und verdampft das silberfreie Filtrat nach Zusatz von Salzsäure mehrmals zur Trockene bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure. Die trockene Masse befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt 95%igen Alkohol hinzu, um das Bleichlorid vollständig abzuscheiden, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit Alkohol, trocknet bei 150° und wägt das PbCl_2 .

Bestimmung des Vanadins und der Phosphorsäure.

Das Filtrat vom Bleichlorid enthält das Vanadin als Vanadylsalz, was an der blauen Farbe zu erkennen ist. Man vertreibt den Alkohol durch sorgfältiges Eindampfen im Wasserbade, fügt Salpetersäure hinzu und verdampft mehrmals, um das Vanadylsalz zu braunem Vanadinpentoxyd zu oxydieren. Die trockene Masse wird mit möglichst wenig Wasser in einen gewogenen Platintiegel gespült, das, was noch an der Schalenwandung haftet, in ein wenig Ammoniak gelöst und ebenfalls in den Tiegel gebracht, zur Trockene verdampft, dann zuerst sehr gelinde bis zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt,

schließlich stärker bei reichlichem Luftzutritt (also bei offenem Tiegel), bis die durch das Ammoniak reduzierten, dunkel gefärbten, niederen Oxyde in braunrotes Pentoxyd übergeführt sind. Nun steigert man die Hitze bis eben zum Schmelzen und wägt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure wird diese mit dem Vanadinpentoxyd gewogen. Man bestimmt die Menge des P_2O_5 nach Seite 257, zieht sie von der Summe ab und ermittelt so das V_2O_5 .

Die Bestimmung des Arsens führt man am besten in einer besonderen größeren Probe aus. Man zersetzt das Mineral mit Salpetersäure in der Wärme, verdampft den größten Teil der Säure, verdünnt mit Wasser und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure. Aus dem Filtrat des Bleisulfats fällt man den geringen Rest des Bleis und das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nach vorangegangener Reduktion mittels schwefliger Säure. Den abfiltrierten Niederschlag digeriert man mit Schwefelnatrium, filtriert und fällt das Arsen als Sulfid durch Ansäuern mit Salzsäure. Das Arsensulfid wird alsdann, am besten durch Lösen in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, in Arsensäure übergeführt und nach Seite 170 als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Bestimmung von Vanadin in Eisenerzen und Gesteinen.

Nach W. F. Hillebrand.¹⁾

Da das Vanadin in sehr vielen Eisenerzen und Gesteinen, wenn auch in sehr geringer Menge, vorkommt, so ist es oft von Interesse und Wichtigkeit, das Vanadin in diesen Fällen zu bestimmen. Man verfährt hiebei am besten, wie folgt:

5 g des fein gepulverten Materials mischt man mit 20 g Natriumkarbonat und 3 g Salpeter und schmelzt vor dem Gebläse. Die grüne manganhaltige Schmelze extrahiert man mit Wasser, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, um das Manganat zu reduzieren, und filtriert.²⁾ Die wässrige Lösung enthält Natriumvanadat, oft noch Phosphat, Arseniat, Chromat, Molybdat, Aluminat und sehr viel Silicat. Zunächst entfernt man das Aluminium und die Kieselsäure größtenteils, indem man die alkalische Lösung mit Salpetersäure fast neutralisiert.³⁾ Es ist sehr wichtig, daß man die Lösung nicht ansäuert, wegen der reduzierenden Wirkung der dadurch frei werdenden sal-

¹⁾ Amer. Jour. chem. Soc. [4], VI, S. 209 (1898).

²⁾ Bei Gegenwart von viel Vanadin ist der in Wasser unlösliche Rückstand stets vanadinhaltig, was ein nochmaliges Schmelzen mit Soda erfordert.

³⁾ Die hierzu erforderliche Säuremenge erfährt man durch Neutralisation von 20 g Soda in einem blinden Versuche.

petrigen Säure. Man verdampft die fast neutralisierte Lösung beinahe zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und filtriert.¹⁾

Die alkalische Lösung versetzt man nun so lange mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Der ziemlich voluminöse Niederschlag enthält außer Mercurokarbonat noch Chromat, Vanadat, Molybdat, Arseniat und Phosphat, wenn diese Bestandteile in dem untersuchten Material vorhanden waren. Sollte der entstandene Niederschlag zu beträchtlich sein, so fügt man sorgfältig ein wenig Salpetersäure hinzu und überzeugt sich dann von der vollständigen Ausfällung durch Zusatz eines Tropfens Mercuronitratlösung.

Jetzt erhitzt man zum Sieden, filtriert, wäscht den Niederschlag mit mercuronitrat haltigem Wasser, trocknet und verbrennt ihn bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel. Der verbleibende Rückstand wird mit sehr wenig Soda geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und, wenn gelb gefärbt, in einen 25 ccm fassenden Kolben filtriert und nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und das Chrom kolorimetrisch bestimmt, indem man die Färbung mit einer genau eingestellten Kaliummonochromatlösung vergleicht.

Dann säuert man die Lösung mit Schwefelsäure schwach an und fällt Molybdän, Arsen und Spuren von Platin in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert, äschert das Filter samt Niederschlag in einem Porzellantiegel sorgfältig ein und versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt, bis die Säure fast völlig vertrieben ist. Beim Erkalten färbt sich die Masse bei Anwesenheit von Molybdän prächtig blau.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag befreit man durch Kochen im Kohlendioxidstrome von Schwefelwasserstoff und titriert nachher heiß mit $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung auf Rosa (vgl. II. Teil, Maßanalyse). Um ganz genaue Resultate zu erhalten, reduziert man die Lösung nach beendeter Bestimmung wieder durch SO_2 , wiederholt die Titration und legt das Mittel der erhaltenen Resultate der Rechnung zu Grunde.

Diese Methode liefert nur dann zuverlässige Resultate, wenn die Menge des Chroms sehr klein ist, was in der Mehrzahl der Fälle zutrifft.

Bei Chrommengen über 5 mg muß eine Korrektion angebracht werden, weil in diesem Falle meßbare Mengen der Permanganatlösung zur Oxydation des Chroms verbraucht werden. Dieser Betrag an Permanganat wird ermittelt, indem man eine Lösung herstellt,

¹⁾ Der Rückstand vom Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure enthält fast nie Vanadin, aber stets etwas Chrom. Soll letzteres bestimmt werden, so verdampft man den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Trockene, schmelzt die trockene Masse mit etwas Soda und Salpeter, extrahiert die Schmelze mit Wasser und fügt den Auszug der Hauptlösung bei.

die ebensoviel Chromat enthält wie die Probelösung, dieselbe mit SO_2 reduziert und mit Permanganat titriert. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter zieht man von der bei dem eigentlichen Versuche verbrauchten ab und berechnet das Vanadin aus dem Reste. [Vgl. auch Al. Steffan, Inaugural-Dissertation, Zürich (1902), S. 35.]

Bestimmung des Vanadins (und Chroms) im Roheisen.

5—10 g des Roheisens löst man in verdünnter Salzsäure in einem Kolben, durch welchen beständig ein Strom Kohlendioxyd streicht, und zwar wendet man für jedes Gramm Eisen 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.12 und 10 *ccm* Wasser an. Man unterstützt die Lösung durch mäßiges Erwärmen, erhitzt schließlich zum Sieden und erhält so, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist. Nun verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, läßt erkalten und fügt, ohne den geringen Rückstand abzufiltrieren, Baryumkarbonat in ganz geringem Überschuß hinzu, verschließt und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht rasch mit kaltem Wasser, trocknet und glüht im Platintiegel, um Kohle und Graphit zu verbrennen. Hierauf mischt man mit 5 Teilen Soda und 1 Teile Salpeter und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen.

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung enthält nun alles Chrom als Chromat, das Vanadin als Vanadat, nebst Alkalisilicat und Phosphat. Die wässrige Lösung wird nun mit Salpetersäure fast neutralisiert. Man Sorge dafür, daß die Lösung nicht sauer wird, da durch die frei werdende salpetrige Säure die Vanadinsäure reduziert würde. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Mercuronitratlösung, bis keine Fällung mehr erzeugt wird, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man ein wenig Mercuronitrat zugesetzt hat. Nach dem Trocknen bringt man so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse und glüht, um das Quecksilber zu vertreiben. Den erhaltenen Rückstand schmelzt man mit sehr wenig Natriumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, falls die Lösung gelb gefärbt erscheint (Anwesenheit von Chrom), in ein eingeteiltes Meßzylinderchen und bestimmt das Chrom kolorimetrisch¹⁾ durch Vergleichen der Farbe mit der einer Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte. Nach der Bestimmung des Chroms säuert man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und leitet bei Siedehitze Schwefel-

¹⁾ Die kolorimetrische Bestimmung eignet sich nur, um geringe Chrommengen zu ermitteln. Für hochprozentige Eisensorten (Werkzeugstahl) ergibt die kolorimetrische Bestimmung bis zu 2% zu hohe Resultate. Man titriert in solchen Fällen die Chromsäure mit Ferrosulfatlösung (vgl. II. Teil, Maßanalyse).

wasserstoff ein, wodurch Spuren von Platin und Arsen gefällt werden. Man filtriert und kocht das Filtrat unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd und titriert, sobald der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, die heiße Lösung mit einer $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung (vgl. II. Teil, Oxydationsmethoden).

Metalle der I. Gruppe.

Silber, Blei, Mercurverbindungen (und Thallium).

Blei und Quecksilber wurden bereits Seite 144 und 139 abgehandelt; es bleibt also nur noch die Besprechung des Silbers.

Silber = Ag; At.-Gew. = 107.88.

Bestimmungsformen: als Chlorsilber (AgCl) und als Metall.

1. Die Bestimmung als Chlorsilber.

Man versetzt die schwach salpetersaure Lösung bei Siedehitze unter beständigem Umrühren mit Salzsäure, bis keine weitere Fällung entsteht, läßt im Dunkeln absitzen, filtriert die kalt gewordene Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel, wäscht mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann zweimal mit Wasser, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet zunächst bei 100° C und hierauf bei 130° bis zum konstanten Gewicht. Will man den Goochtiiegel hierzu nicht benützen, so filtriert man das Chlorsilber durch ein gewöhnliches Filter, wäscht wie oben angegeben aus, trocknet bei 100° C, bringt dann so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel und äschert das Filterchen, wie auf Seite 18 angegeben, in der Platinspirale ein, wodurch das anhaftende Silberchlorid zu Metall reduziert wird. Nun fügt man die Asche der Hauptmasse zu, befeuchtet mit etwas Salpetersäure und hierauf mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure, trocknet im Wasserbade, erhitzt über freiem Flämmchen bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten.

Löslichkeit des Chlorsilbers nach G. S. Whitby (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 67 [1910], S. 108):

1 l Wasser löst bei 20° C 0.00154 g AgCl und bei 100° C 0.0217 g AgCl. In schwach chlorwasserstoffhaltigem Wasser ist das Chlorsilber weniger löslich als in reinem Wasser, aber die Löslichkeit nimmt mit steigender Salzsäurekonzentration sehr rasch zu; so löst 1 l 1%iger Chlorwasserstoffsäure bei 21° C 0.0002 g AgCl; 1 l 5%iger Säure 0.0033 g und 1 l 10%iger Salzsäure 0.0555 g AgCl. — Für Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit des Chlorsilbers verweise ich auf die nephelometrische Methode von

Richards und Wells¹⁾, ferner auf die Methode von Kohlrausch²⁾, nach der die Löslichkeit aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt wird.

2. Bestimmung als Metall.

Durch Glühen des Silberoxyds, -karbonats, -cyanids oder der Silbersalze organischer Säuren erhält man metallisches Silber. Beim Glühen von Silbersalzen organischer Säuren muß das Erhitzen anfänglich sehr vorsichtig im bedeckten Tiegel geleitet werden, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Ist die organische Substanz ganz verkohlt, so erhitzt man im offenen Tiegel bis zum Wegbrennen der Kohle und wägt.

Auch das Chlorid, Bromid (nicht das Jodid) und Sulfid lassen sich durch Glühen im Wasserstoffstrome leicht zu Metall reduzieren. Sehr bequem geschieht die Reduktion beim Chlorid, Bromid und Jodid mittels des elektrischen Stromes, und zwar muß hiefür das Halogensilbersalz vorher völlig geschmolzen werden. Man stellt den Porzellantiegel mit dem Silbersalz in eine Kristallisierschale und daneben einen zweiten Tiegel mit etwas Quecksilber, dem man ein kleines Stück Zink zugefügt hat. Auf das Silbersalz legt man eine kleine Scheibe von Platinblech, die an einem Platindraht befestigt ist; das andere Ende des Drahtes taucht man in das Quecksilbernäpfchen, füllt die Kristallisierschale mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), so daß die Tiegel von der Säure ganz bedeckt sind, und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen ist alles Silbersalz zu Metall reduziert. Man nimmt den Tiegel aus der Säure heraus, spült mit Wasser ab, trocknet, glüht und wägt. Nach dieser einfachen Methode erhielt E. Lagutt in diesem Laboratorium sehr gute Resultate. Ist das Halogensilbersalz nicht zu einer kompakten Masse geschmolzen, so entstehen leicht Fehler, indem kleine Teilchen des Silberniederschlagelages umherschweben, und so der Reduktion entgehen.

Auch durch Elektrolyse läßt sich das Silber bestimmen. Ich unterlasse aber eine Schilderung dieser Methode, weil sie gegenüber der Bestimmung als Chlorsilber bei Anwendung des Goochtiegels keine Vorzüge besitzt.

Trennung des Silbers von allen Metallen.

Da alle Metallchloride in Salzsäure löslich sind,³⁾ so läßt sich das Silber von diesen durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 31 (1904), S. 283, ferner: Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte, von Th. W. Richards, übersetzt von J. Koppel 1909, S. 320.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Ch. 50 (1905), S. 1356. Vergl. auch Goodwin, Zeitschr. physik. Ch. 13 (1894), S. 577.

³⁾ Nur das Thalliumchlorid ist sehr schwer löslich. Bei Anwesenheit des Thalliums fällt man das Silber aus salpetersaurer Lösung mittels H_2S als Sulfid, glüht dieses im Wasserstoffstrome und wägt als Metall. Zur Bestimmung des Thalliums dampft man das Filtrat zur Trockene, löst in wenig Wasser und fällt mit Jodkalium, filtriert das Thalliumjodid, wäscht mit ganz verdünnter Jodkaliumlösung und schließlich mit Alkohol, trocknet bei 150° und wägt als TJJ.

trennen. Enthält die Lösung Mercurosalze, so sind diese vor dem Zusatze von Salzsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu Mercurisalzen zu oxydieren.

Bezüglich der Trennung des Silbers von Gold und Platin in Legierungen vgl. S. 214 und 225.

B. Gravimetrische Bestimmung der Metalloide (Anionen).

Gruppe I.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure.

Chlorwasserstoffsäure = HCl; Mol.-Gew. = 36.468.

Bestimmungsform: Chlorsilber AgCl.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

- A. Es liegt entweder freie Chlorwasserstoffsäure oder ein wasserlösliches Chlorid vor.
- B. Es liegt ein wasserunlösliches Chlorid vor.

A. Es liegt eine wässrige Lösung eines Chlorids vor.

Enthält die Lösung nur Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden, so säuert man sie in der Kälte mit Salpetersäure schwach an, fügt unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung hinzu, bis der Niederschlag sich zusammenballt und keine weitere Fällung entsteht. Nun erst erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Goochtiigel, wie bei Silber, Seite 262, angegeben, und wägt nach dem Trocknen bei 130° C bis zum konstanten Gewicht.

Enthält die wässrige Lösung Chloride von schweren Metallen, so darf in vielen Fällen die Abscheidung des Chlors nicht wie soeben angegeben vorgenommen werden. Sind z. B. Salze zugegen, welche in der Hitze unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden, so würde das Chlorsilber durch diese verunreinigt und ein zu hohes Resultat erhalten werden. In hohem Grade ist dies bei Stanni- und Ferrisalzen der Fall. Ferrosalze können, wenn zu wenig Salpetersäure vorhanden ist, Silbernitrat in der Hitze zu Metall reduzieren; ist aber genügend Salpetersäure anwesend, um das Ferrosalz zu Ferrisalz zu oxydieren, dann liegt auch die Gefahr der Bildung basischen Salzes vor. In solchen Fällen fällt man in der Kälte,