

## 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. = 39·15.

Bestimmungsformen: KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und KClO<sub>4</sub>.

#### 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. 317, 4. Aufl., liegt es endlich als Chromat vor, so reduziert man die CrO<sub>4</sub>-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 Wasserbade 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 kohligen Partikelchen (von der Verkohlung der im Ammoniak resp. Salmiak vorhandenen Pyridinbasen herrührend) durch ein möglichst kleines Filter in einen gewogenen Platintiegel abfiltriert, einige Tropfen HCl hinzugesetzt und im Wasserbade 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 Glasstabe im Wasserbade 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 HCl, fügt 5 ccm Alkohol hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbade, 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,<sup>1)</sup> das Ammonchlorid verjagt und das zurtückbleibende 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:

$$\begin{aligned} \text{KCl} : \text{K} &= p : s \\ 74\cdot6 : 39\cdot15 &= p : s \end{aligned}$$

$$s = \frac{39\cdot15}{74\cdot6} \cdot p = \text{Gramm Kalium in } a \text{ g Substanz}$$

und in Prozenten:

$$\begin{aligned} a : \frac{39\cdot15}{74\cdot6} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \cdot 39\cdot15}{74\cdot6} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ K} \end{aligned}$$

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 Werte 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,

<sup>1)</sup> Häufig scheidet sich beim Verdampfen ein wenig Cr(OH)<sub>3</sub> 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* fassenden Porzellanschale, versetzt mit 20 *ccm* einer frisch bereiteten, gesättigten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd,<sup>1)</sup> fügt 5 *ccm* doppeltnormale Schwefelsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt im Wasserbade, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, entfernt hierauf das Uhrglas und verdampft fast zur Trockene, fügt 200 *ccm* Wasser hinzu und füllt 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 Wasserbade 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:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 : K_2 &= p : s \\ 174.36 : 78.30 &= p : s \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Die zu diesem Versuch erforderliche Schwefeldioxydlösung bereitet man wie folgt: In einen 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben bringt man 150 *ccm* einer gesättigten Natriumbisulfatlösung, 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.

$$s = \frac{78 \cdot 30}{174 \cdot 36} p$$

und

$$a : \frac{78 \cdot 30}{174 \cdot 36} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 78 \cdot 30}{174 \cdot 36} \cdot \frac{p}{a} = \% K$$

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. = 23·05.

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<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig 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 Wasserbade fast zur Trockene (das Wasser sollte nicht sieden), versetzt nach dem Erkalten mit wenigen *ccm* absoluten Alkohols (am besten Methylalkohol) (Dupré)<sup>1)</sup>, zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstabe oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert durch ein mit Alkohol benetztes Filter und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstabe 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<sup>0</sup> C im Trockenschrank. Jetzt bringt man den

<sup>1)</sup> 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 Wasserbade 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 Gewichte 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:

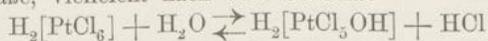
Den Koeffizienten 0.3056 erhält man aus der Formel  $K_2[PtCl_6]$  unter Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins = 197.20;  $K = 39.15$ ;  $Cl = 35.45$ . ( $O = 16$ .)

$$\begin{array}{r} K_2 = 78.30 \\ Pt = 197.20 \\ Cl_6 = 212.70 \quad 2 KCl \\ \hline 488.20 : 149.2 = 1 : x \\ x = 0.30561. \end{array}$$

Benützt man das Seubertsche Atomgewicht  $O = 16$ ,  $Pt = 194.8$ , so erhält man einen höheren Faktor:

$$\begin{array}{r} K_2 = 78.30 \\ Pt = 194.80 \\ Cl_6 = 212.70 \\ \hline 485.80 : 149.2 = 1 : x \\ x = 0.30712. \end{array}$$

Würde man diese Zahl unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir einen höheren Gehalt an Chlorkalium, welcher aber, trotzdem das Atomgewicht des Pt 194.8 sicher richtiger ist als die alte Berzeliussche Zahl 197.2, falsch ist.<sup>1)</sup> 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,  $H_2[PtCl_6]$ , beim Eindampfen in geringem Maße, vielleicht nach dem Schema:



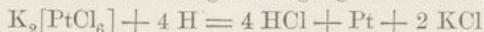
<sup>1)</sup> Vgl. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Ch. 1882, S. 234, ferner F. Dupré, „Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid“. Inaugural-Dissert., Halle 1893. Ferner W. Dittmar u. Mc. Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 799 und B. B. 1888. Ref. 412.

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 Verhältnisse; 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 Gewichte  $p$  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 wässerigen Auszuge befindlichen Chlorkaliums richtige Zahlen.

Alle diese Verfahrensweisen geben, einerlei ob wir das Atomgewicht des Platins  $= 197.2$  oder  $194.8$  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 Materiales, die jeweils zu benützenden 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<sup>1)</sup> abgeänderte

### Finkenersche Methode<sup>2)</sup>

an.

Während es nach der eigentlichen Chloroplatinatmethode unbedingt erforderlich ist, daß die Alkalien als Chloride vorhanden sind, gestatt 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 Porzellanschale 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 Schaleninhaltes 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 Glasstabe; dann setzt man mindestens 30 ccm Alkohol von zirka 93—96 Volumprozent in Portionen von 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatze 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<sup>3)</sup> mit Neubauerschem Platinfilter und wäscht den

<sup>1)</sup> H. Neubauer, Z. f. anal. Ch. 1900, Bd. 39, S. 485.

<sup>2)</sup> Handbuch d. analyt. Ch. von H. Rose, 6. Aufl. Leipzig 1871, Bd. II, S. 923.

<sup>3)</sup> Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

Niederschlag durch Dekantation mit Alkohol aus. Nach jedem Alkoholaufgusse, verreibt man den Niederschlag mit dem Glasstabe 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) ein <sup>1)</sup> und erhitzt zunächst ganz schwach über sehr kleiner Flamme, <sup>2)</sup> um Verluste durch Dekrepiration 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 Kalziumsulfat 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 <sup>3)</sup> 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. <sup>4)</sup>

#### Bestimmung kleiner Mengen Kalium bei Gegenwart von viel Natrium.

Die Lösung kann Natrium, Kalium, Kalzium 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),

<sup>1)</sup> Wie bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür, vgl. Seite 135.

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

<sup>3)</sup> 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 (Z. f. anal. Ch. 28, S. 767) muß man bei Anwesenheit von viel Magnesiumsalz einen noch kleineren Faktor, nämlich 0.761084, benützen.

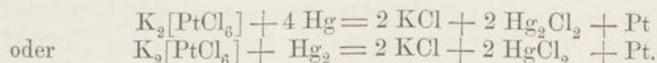
<sup>4)</sup> M. Kling u. O. Engels, Z. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 315.

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<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem 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 Kalzium, Magnesium und Schwefelsäure.

Man verdampft die erhaltene Lösung im Wasserbade, womöglich 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* doppelnormale 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 Glasstabe, 20 *ccm* 96<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Alkohol zu. Nach fünf Minuten fügt man noch 5 *ccm* Äther hinzu, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde unter einer Glaslocke stehen <sup>1)</sup> 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 Quecksilber <sup>2)</sup> hinzu und digeriert, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

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



<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Sonnstädt, Zeitschr. f. analyt. Ch., 36, 501.

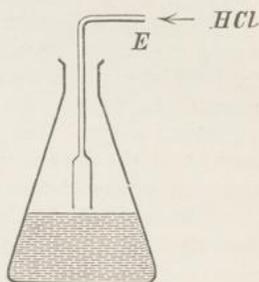


Fig. 23.

Nun trocknet man im Wasserbade 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<sup>1)</sup>

Prinzip: Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumperchlorats und der Löslichkeit des Natriumperchlorats in perchlorsäurehaltigem 97%igen 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  $1\frac{1}{2}$ -fachen 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* 97%igen Alkohols, dem man 0.2 Gewichtsprocente Perchlorsäure zufügt, und rührt stark um.<sup>2)</sup> 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 Goochtiiegel, behandelt den Rückstand nochmals mit Waschkohol, vertreibt den Alkohol, nachdem man die Hauptmenge durch den Goochtiiegel 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 fügt man 1 *ccm* Waschkohol hinzu, bringt das Kaliumperchlorat,

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. angew. Ch. 1891, S. 691, und ebenda 1892, S. 233.

<sup>2)</sup> 100 *ccm* dieses Alkohols lösen ca. 5 *mg*,  $\text{KClO}_4$ , während 100 *ccm* 97.2%igen Alkohols, ohne Zusatz von Perchlorsäure, 0.0158 *g*  $\text{KClO}_4$  lösen. Vgl. W. Wense loc. cit.

um einen Überschuß von Waschkohol zu vermeiden, mittels einer Gummifahne in den Goochtiigel, wäscht mit wenigen Kubikzentimetern reinen 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Alkohols aus, trocknet bei 130<sup>0</sup> C und wägt.<sup>1)</sup>

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

#### Bereitung der Perchlorsäure nach Kreider.<sup>2)</sup>

100—300 g des käuflichen Natriumchlorats ( $\text{NaClO}_3$ ) 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<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—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 Becherglase mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure, wobei sich nach wenigen Minuten das  $\text{NaCl}$  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 Wasserbade, 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 Zwecke verdampft man eine kleine Menge der erhaltenen Lösung im Wasserbade zur Trockene und behandelt den stets bleibenden, meist geringen Rückstand mit 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Alkohol, der, bei Abwesenheit von Kaliumperchlorat, sich leicht darin löst. Ist Kalium anwesend, so wird die Schmelze, nach Zerstörung des  $\text{NaClO}_3$  durch Salzsäure und Eindampfen zur Trockene, fein verrieben und so oft mit 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Alkohol behandelt (1 *ccm* Alkohol löst 0.2 g  $\text{NaClO}_4$ ) und durch Asbest filtriert, bis eine kleine Probe der alkoholischen Lösung nach dem Verdampfen nur noch einen geringen Rückstand hinterläßt.

<sup>1)</sup> R. Fitzenkam erhielt nach dieser Methode in drei Versuchen: 100.11 — 100.04 — 100.24, im Mittel 100.13<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des angewandten Chlorkaliums.

<sup>2)</sup> 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 Überschusse an KCl, verdampft zur Trockene, behandelt mit überschüssigem, 97%igem Alkohol, filtriert durch einen Goochiegel, wäscht, bis das Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung mehr gibt, trocknet bei 130° und wägt.

### Lithium = Li; At.-Gew. = 7.03.

Bestimmungsformen:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{LiCl}$ .

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  $\text{LiHSO}_4$  entsteht, das durch schwaches Glühen, ohne Zusatz von Ammonkarbonat, in schwerflüchtiges  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  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 Chlorkalziumrohr 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.<sup>1)</sup>

Prinzip: Wasserfreies  $\text{LiCl}$  ist in wasserfreiem Amylalkohol löslich (15 Teile Amylalkohol lösen in der Kälte 1 Teil  $\text{LiCl}$ ,

<sup>1)</sup> 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.<sup>1)</sup> 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 kohligem Anteile in einen gewogenen Platintiegel ab, verdampft so weit als möglich im Wasserbade, verjagt die überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (anschließlich 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 Salzgemische 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 Gemische von gleichen Volumen absoluten, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten

<sup>1)</sup> Hiebei stößt die Flüssigkeit leicht, wodurch Verluste entstehen können. Versieht man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke, 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  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$  und leitet  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einen trockenen Strom von Chlorwasserstoffgas hindurch, entfernt hierauf den Kolben vom Ölbad und läßt im Chlorwasserstoffgasstrome 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 häufigen 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 Rückstands im Spektrum die völlige Abwesenheit von Lithium zeigt. Nun verdampft man die ätheralkoholischen Auszüge sorgfältig zur Trockene im lauwarmen Wasserbade, 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 Wasserbade, raucht den Überschuß an Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das entstandene Lithiumsulfat.<sup>1)</sup>

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

<sup>1)</sup> Die soeben geschilderte Methode ist die vom Verfasser modifizierte Rammelsbergsche. Rammelsberg dampft die Chloride im Wasserbade 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. Mayer<sup>1)</sup> und die von A. Carnot.<sup>2)</sup> Nach Mayer scheidet man das Lithium bei Gegenwart von NaOH als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ab, das nach dem Waschen mit Ammoniakwasser gegläht und gewogen wird. Nach Rammelsberg enthält jedoch das  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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. Walter<sup>3)</sup> hält die Methode für genau, aber umständlich.

Übungsbeispiel. Lepidolithanalyse, siehe diese.

### Ammonium = $\text{NH}_4$ ; At.-Gew. = 18·042.

Bestimmungsformen:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , Pt, N.  
Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

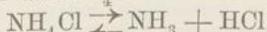
1. Das Ammonium befindet sich allein als Chlorid in wässriger Lösung.
2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung.

#### 1. In der Lösung seien außer $\text{NH}_4$ -Ionen nur Cl-Ionen vorhanden.

In diesem Falle verdampft man zur Trockene und wägt das zurückbleibende Chlorammonium; oder man scheidet das Ammonium als  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  ab, das gewogen wird; oder man glüht es und wägt das zurückbleibende Platin.

#### a) Bestimmung als $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Man verdampft die wässrige Lösung nach Zusatz von konzentrierter HCl bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade auf ein kleines Volumen, gießt die Lösung in einen gewogenen Platin- oder Porzellantiegel, verdampft im Wasserbade 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fort, und zwar um so mehr, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur ist, weil das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zum Teil nach dem Schema



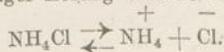
in  $\text{NH}_3$  und HCl zerfällt, welche beide flüchtig sind.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 98 u. 193 u. Merling, Zeitschr. f. analyt. Ch. 18, 563.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 29, 332.

<sup>3)</sup> The Analyst 16, 209.

<sup>4)</sup> In kalter wässriger Lösung erleidet das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur elektrolytische Dissoziation:



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  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ .

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  erleidet beim Erhitzen auf  $130^\circ \text{C}$  keine Veränderung; es findet daher bei Temperaturen bis zu  $130^\circ \text{C}$  keine Dissoziation statt. In wässriger Lösung findet nur elektrolytische Dissoziation statt, folglich geht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung obigen Salzes kein  $\text{NH}_4$  verloren.

Man versetzt daher die wässrige Salmiaklösung mit etwas überschüssiger Chlorplatinssäure und Salzsäure, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, nimmt mit absolutem Alkohol auf und filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet bei  $130^\circ \text{C}$ , wägt und berechnet daraus den Gehalt an Chlorammonium, unter Anwendung des alten Atomgewichtes:  $\text{Pt} = 197.20$ . Durch Anwendung des neuen Atomgewichtes  $\text{Pt} = 194.8$  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:

$$\begin{aligned} p \times 0.24001 &= \text{NH}_4\text{Cl} \\ p \times 0.08095 &= \text{NH}_4 \\ p \times 0.07643 &= \text{NH}_3 \end{aligned}$$

c) Bestimmung als Platin.

Anstatt das  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  als solches zu wägen, kann man es durch Glühen<sup>1)</sup> zersetzen und das zurückbleibende Platin wägen. Man erhält aber nach dieser Methode bei Anwendung des alten Atomgewichtes  $\text{Pt} = 197.20$  um ca.  $0.5\%$  zu niedrige Resultate, dagegen um ca.  $0.8\%$  zu viel bei Anwendung von  $\text{Pt} = 194.8$ .<sup>2)</sup>

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

<sup>1)</sup> Da das Ammoniumchloroplatinat beim Glühen stark dekrepitiert, so muß das Glühen in einem geräumigen mit gut schließendem Deckel versehenen Porzellantiegel 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 Porzellantiegel 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.

<sup>2)</sup> Bei der Analyse der Platinat organischer Basen (Wägen des Pt) wird man richtigere Zahlen erhalten, wenn man  $\text{Pt} = 197.20$  setzt.

$$p \times 0.54527 = \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$p \times 0.18391 = \text{NH}_4$$

$$p \times 0.17364 = \text{NH}_3$$

## 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 ( $\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ ),<sup>1)</sup> fängt das entweichende 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-

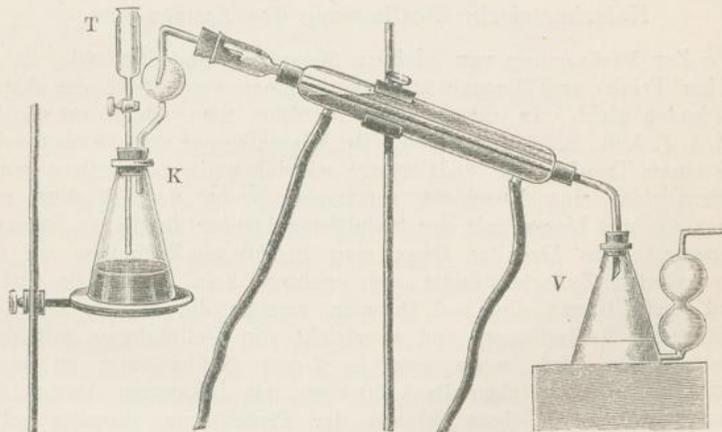


Fig. 24.

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<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Natronlauge, unter beständigem Umschwenken, bis eben zur Bläuung der Lösung zufließen und dann noch 10 weitere Kubikzentimeter der Lauge.<sup>2)</sup> Nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und destilliert sorgfältig 100 ccm in die Vorlage V über, die vorher mit 20 ccm  $\frac{2}{1}$  n. Salzsäure be-

<sup>1)</sup> Häufig wird MgO zum Austreiben des Ammoniaks empfohlen. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Bormann in Neunkirch eignet sich MgO zu diesem Zwecke durchaus nicht.

<sup>2)</sup> Die Trichterröhre versieht man vor der Zusammenstellung des Apparats, mittels eines Farbstiftes, mit einer ganz rohen Kubikzentimeter-einteilung, indem man kubikzentimeterweise Wasser hineingießt und den Stand der Flüssigkeit jeweils markiert.

schickt wurde. Der Sicherheit halber bringt man nach der Vorlage V eine kleine Péligrétröhre 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 läßt sich die Bestimmung ausführen, wenn man in die Vorlage eine gemessene Probe titrierter Säure bringt und den Überschuß der Säure nach der Destillation mit einer Lauge zurücktitriert (vgl. Alkalimetrie 1, d).

Auch auf gasvolumetrischem Wege läßt sich das Ammoniak sehr leicht und genau bestimmen.<sup>1)</sup>

### 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 Falle verfährt man genau so wie in Bd. 1, 4. Aufl., S. 52, 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 „neblerisiert“ diese; d. h. man versetzt die 50 *ccm* Destillat mit 2 *ccm* Neblerlösung und vergleicht die Gelbfärbung mit der, die erhalten wird, wenn man je 2 *ccm* Neblerlösung 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:

3.1403 *g*<sup>2)</sup> reinstes, bei 100° C getrocknetes Chlorammonium löst man zu 1 *l* in ammoniakfreiem Wasser. (Vgl. Fußnote Bd. I, 4. Aufl., S. 53.) 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Ammoniak (NH<sub>3</sub>), 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* NH<sub>3</sub>. Enthält das fragliche Wasser sehr viel Ammoniak, so würde das erste Destillat (50 *ccm*) von 500 *ccm* Wasser mit der Nebler'schen Lösung eine so intensive Gelbfärbung oder

<sup>1)</sup> Vgl. Teil III. Gasanalyse.

<sup>2)</sup>  $\left( \frac{\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3}{53.492 : 17.034} = x : 1 ; x = 3.1403 \right)$

gar braune Fällung ergeben, daß man keine Vergleichung mehr vornehmen könnte. In einem solchen Falle 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, fügt hierauf 2 *ccm* Entkalkungsflüssigkeit<sup>1)</sup> 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* Neblerlösung hinzu und mischt.<sup>2)</sup> 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.

Zum Neblerisieren stellt man die drei Zylinder mit je 50 *ccm* Destillat auf einen Bogen weißes Papier, versetzt jeden derselben mit 2 *ccm* Neblerlösung 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* Neblerlösung und vergleicht die Färbung der Probezylinder mit der der Normallösungen, woraus sich die Ammoniakmenge leicht berechnen läßt.

Die Neblersche Lösung soll mit 50 *ccm* Wasser, welches 0,005 *mg*  $\text{NH}_3$  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 Kugelhöhren, Fig. 25, deren Kugeldurchmesser nur um



Fig. 25.

<sup>1)</sup> 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 Volum nur noch 500 *ccm* beträgt.

<sup>2)</sup> 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 Neblerschem Reagens, eine starke Trübung, die eine kolorimetrische Messung unmöglich macht. Versetzt man aber das Wasser zuerst mit 10 *ccm* einer ausgekochten Baryumchloridlösung ( $120 \text{ g BaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  zu 500 *ccm* gelöst) und dann mit 10 *ccm* der Entkalkungsflüssigkeit, so erhält man in allen Fällen eine Lösung, welche sich durch Neblers Reagens nicht mehr trübt und sich vorzüglich zur kolorimetrischen Bestimmung eignet.

ein geringes kleiner ist als der des Zylinders. Durch zweimaliges Auf- und Abbewegen der Röhre ist die Flüssigkeit vollkommen gemischt.

### Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.

Die bisher besprochenen Methoden eignen sich nur zur Bestimmung des Stickstoffes, wenn dieser in Form von  $\text{NH}_4$ -Ionen in der Lösung vorhanden ist. Da es nun von der größten Wichtigkeit ist, den Stickstoff, wenn er in anderer Form als Ammoniumverbindung 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).<sup>1)</sup> 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 mehlartigen Stoffe, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind und sich in dem Gemische 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 gleich-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. [3 F.] 16, 17 und 113.

zeitigem 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 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  $\frac{1}{10}$  normaler Barytlösung unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Aus der verbrauchten Schwefelsäure berechnet man den Stickstoff wie folgt: Es seien *t ccm*  $\frac{1}{10}$  normale Schwefelsäure durch den aus *a g* Substanz entwickelten Ammoniak neutralisiert worden und diese entsprechen:

$$t \cdot 0\cdot01401 \text{ gr Stickstoff,}$$

somit enthält die Substanz Stickstoff in Prozenten:

$$a : t \cdot 0\cdot01401 = 100 : x$$

$$x = \frac{1\cdot401 \cdot t}{a} = \% \text{ Stickstoff.}$$

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 Falle am besten eine von M. Jodlbauer<sup>1)</sup> 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* Phenolschwefelsäure (50 *g* Phenol werden in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. zu 100 *ccm* gelöst), setzt dann noch 2—3 *g* Zinkstaub und 5 Tropfen Chloroplatinsäure (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. = 24·36.

Bestimmungsformen:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### Bestimmung als $\text{MgSO}_4$ .

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

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. [3 F.] 17, 433 und Zeitschr. f. anal. Ch. XXVI, S. 92.

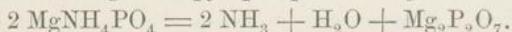
Schwefelsäure vertreibbare Säuren und außer Ammonium keine anderen Metalle enthält. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die im Platintiegel abgewogene Substanz mit einem geringen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure,<sup>1)</sup> verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige 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

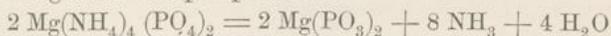


Bisher war es allgemein üblich, die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Kälte vorzunehmen. Dabei erhält man, wie H. Neubauer<sup>2)</sup> zeigte, je nach den Versuchsbedingungen bald zu niedrige, bald zu hohe Resultate. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in stark ammoniakalischer 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, übersättigter Phosphatlösung und nachherigem Zusatz von Ammoniak ausgeführt wird. In diesem Falle ist der Niederschlag mit Monomagnesiumammoniumphosphat

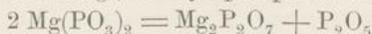
<sup>1)</sup> Verbindungen, die heftig mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagieren, übergießt man zuerst mit Wasser und fügt nach und nach verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 1896, S. 439. Vgl. auch Gooch und Austin, Z. f. anorg. Ch., Bd. XX, S. 121.

$[\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2]$  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 Überschusse zu versetzen, hierauf unter Umrühren  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolums 10%iges Ammoniak zuzufügen, nach 4–5stündigem Stehen zu filtrieren, mit  $2\frac{1}{2}$ %igem 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 10%igem Ammoniak zu fällen.

Nach K. K. Järvinen<sup>1)</sup> 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 ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) statt des theoretischen Wertes 9.88% Mg, 9.97; 9.95; 9.98% 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<sup>2)</sup> wie folgt:

#### Methode von B. Schmitz.

Man versetzt die saure, ammonsalzhaltige<sup>3)</sup> Magnesiumsalzlösung mit einem Überschusse von Natrium- oder Ammoniumphosphat, erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt die heiße Lösung sofort mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an 10%igem Ammoniak, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, am besten durch einen Platin-Goochtiigel mit Neubauerschem Platinfilter (vgl. Seite 24), wäscht mit  $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, trocknet und glüht im elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man das gebildete  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Aus dem Gewichte (p) des letzteren berechnet man das des Magnesiums nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Chem. 1905, S. 333.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Chem. 1906, S. 512. Ferner G. Jörgensen, Z. f. anal. Chem. 1906, S. 278.

<sup>3)</sup> 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.

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2 \text{Mg} = p : s$$

$$s = \frac{2 \text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p$$

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

$$a : \frac{2 \text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{2 \text{Mg} \cdot p \cdot 100}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot a} = \% \text{Mg}$$

Bemerkung. Ist man nicht im Besitze eines Platin-Gooch-tiegels, 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 Niederschlage als möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschart das Filter in der Platin-spirale 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.

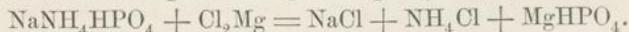
Nach dieser Methode erhielten meine Assistenten Dr. P. Joshua und A. Wein bei der Analyse von Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ), statt der theoretischen Magnesiummenge  $9.88\%$ , als Mittel von 25 Versuchen  $9.89\%$  Mg

Auch nach der alten

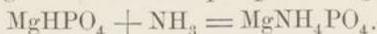
#### Methode von W. Gibbs.<sup>1)</sup>

erhält man vorzügliche Resultate. Man verfährt wie folgt:

Die neutrale, nicht zu konzentrierte, ammonsalzhaltige Magnesium-salzlösung wird bei Siedehitze mit einer  $\frac{1}{1}$  n-Lösung von Natriumammoniumphosphat ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Es fällt jetzt schon fast  $90\%$  des vorhandenen Magnesiums als amorphes Dimagnesiumphosphat ( $\text{MgHPO}_4$ ) aus:



Man läßt nun die Lösung erkalten<sup>2)</sup> 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:



<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sc. [Sill] [3] 5. S. 114.

<sup>2)</sup> Noch besser ist es der heißen Lösung das Ammoniak zuzusetzen.

Auch die in Lösung gebliebenen 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> 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 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak, bringt ihn schließlich aufs Filter und wäscht mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak vollständig aus, trocknet im Dampftrockenschrank, bringt so viel als möglich von dem Niederschlag in einen tarierten Platintiegel, äschert 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 9.90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg, statt der berechneten Menge 9.88 und nach der Methode von Järvinen<sup>1)</sup> im Mittel von 12 Versuchen 9.86<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die Löslichkeit des  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak ist praktisch gleich Null.

#### Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

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

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 Fällen mit Ammonkarbonat im Filtrat die Alkalien. Die detaillierte Schilderung dieser Methode siehe Silikat-analyse.

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Ch. 1906, S. 337 u. 341.

## Metalle der IV. Gruppe.

Kalzium, Strontium, Baryum.

Kalzium = Ca; At.-Gew. = 40·1.

Bestimmungsformen: CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>.

### 1. Bestimmung als Kalk (CaO).

Zur Bestimmung des Kalziums 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<sup>1)</sup> keine anderen Metalle enthalten 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 ammonoxalathaltendem Wasser,<sup>2)</sup> 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 ammonoxalathaltigem 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 Wägegöläschen und läßt darin 1 Stunde stehen. Beim Abkühlen strömt die Luft von außen durch das U-Rohr, dessen äußere Hälfte mit Natronkalk und dessen

<sup>1)</sup> Enthält die Lösung Magnesium, so verfähre man zur Abscheidung des Kalziums nach S. 65.

<sup>2)</sup> T. W. Richards (Z. f. anorg. Ch., Bd. 28, 1901, S. 85) fand, daß Kalziumoxalat in Wasser merklich löslich ist:

100 ccm	Wasser lösen bei	95°	0 00145	Kalziumoxalat
100 ccm	"	"	50°	0 000955
100 ccm	"	"	25°	0 00068

In ammonoxalathaltigem Wasser ist das Kalziumoxalat fast unlöslich.

innere Hälfte mit Chlorkalzium 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: Kalzit: 0.5 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials löst man in einem 300 ccm fassenden Becherglase, übergießt mit 20 ccm Wasser, bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, 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 Kalziumoxalat nicht dicht kristallinisch aus, setzt sich sehr langsam ab und geht leicht durchs Filter.

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

## 2. Bestimmung des Kalziums als Sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ).

Diese Bestimmungsart wird meistens ausgeführt bei Kalziumsalzen organischer Säuren. Zu diesem Zwecke wird das Kalziumsalz zunächst im gewogenen Platintiegel verascht, dann sorgfältig bei aufgesetztem Uhrglase mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade 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 Luftbade, vgl. Fig. 11, S. 24) abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht und gewogen. Durch starkes Glühen verliert das Kalziumsulfat leicht  $\text{SO}_3$ .<sup>1)</sup>

Auch durch Fällung läßt sich das Kalzium als Sulfat abscheiden. Man versetzt die Lösung, welche möglichst wenig freie

<sup>1)</sup> 0.2052 g  $\text{CaSO}_4$  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).

Salzsäure enthalten soll, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit 4 Volumen Alkohol, läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Alkohol vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage 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 Kalziums als Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).

Nur selten fällt man das Kalzium mittels Ammonkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak als Karbonat. In diesem Falle wird der filtrierte und getrocknete Niederschlag schwach geglüht und als Karbonat gewogen. Nach dem Wägen versäume man nicht, den Niederschlag mit Ammonkarbonatlösung zu versetzen, im Wasserbade zur Trockene zu verdampfen und abermals ganz schwach zu glühen. Dies ist nötig, um etwa geringe Mengen Kalziumoxyd, die sich beim Einäschern des Filters gebildet haben könnten, wiederum in Karbonat zu verwandeln.

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

### Strontium = Sr; At.-Gew. = 87.6.

Bestimmungsformen:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{SrO}$ .

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<sup>0</sup>/<sub>0</sub>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  $\text{SrSO}_4$ .

9638 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil  $\text{SrSO}_4$ .

In schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Sulfat schwerer löslich:

12000 Teile schwefelsäurehaltiges Wasser lösen 1 Teil  $\text{SrSO}_4$ .

In kalter, verdünnter Salz- und Salpetersäure ist das  $\text{SrSO}_4$  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 $\text{SrO}$ .

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  $\text{SrCO}_3$ .

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

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalzium-, Magnesium- und Alkalisalzen, wie in Mineralwässern und Mineralien, fällt man das Kalzium und Strontium als Oxalat, verwandelt beide durch Glühen in Oxyd und wägt (vgl. S. 67).

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. = 137.40.

Bestimmungsformen:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$ .

##### 1. Bestimmung als Baryumsulfat.

Man erhitzt die schwach salzsaure Lösung zum Sieden und fällt mit überschüssiger, siedend heißer, verdünnter Schwefelsäure, läßt im Wasserbade 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 Kalzium angeführte.

Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser:  
344000 Teile Wasser lösen 1 Teil  $\text{BaSO}_4$ .

## 2. Bestimmung des Baryums als Chromat.

Man versetzt die auf ca. 200 *ccm* verdünnte, neutrale Baryumsalzlösung mit 4—6 Tropfen Essigsäure (sp. Gew. 1·065), erhitzt zum Sieden, fällt mit etwas überschüssigem Ammonchromat (hergestellt 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 eine kaum noch 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.<sup>1)</sup>

Löslichkeit des Baryumchromats:<sup>2)</sup>

86957	Teile	Wasser	von gewöhl.	Temperatur	lösen	1	Teil	$\text{BaCrO}_4$
23000	"	siedendes	Wasser	"	1	"	"	"
49381	Teile	einer	0·75 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> igen	Ammonazetatlösung	(15 <sup>0</sup> )	lösen		
			1	Teil $\text{BaCrO}_4$				
45152	"	einer	0·5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> igen	Ammonnitratlösung	(14 <sup>0</sup> )	lösen		
			1	Teil $\text{BaCrO}_4$				
23555	"	einer	1·5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> igen	Ammonazetatlösung	(15 <sup>0</sup> )	lösen		
			1	Teil $\text{BaCrO}_4$				
22988	"	einer	0·5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> igen	Ammonchloridlös.	lösen	1	Teil	$\text{BaCrO}_4$
3670	"	"	1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	" Essigsäure	"	1	"	"
2618	"	"	5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	" "	"	1	"	"
1986	"	"	10 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	" "	"	1	"	"
1893	"	"	10 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	" Chromsäure	"	1	"	"

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> P. Schweizer, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, S. 414, und R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, S. 418.

Die Löslichkeit des Baryumchromats nimmt also mit wachsender Menge Essigsäure oder Chromsäure in hohem Maße zu; in weit geringerem Grade 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 Kalziums von Magnesium (und Alkalien).

Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Oxalate. Das Kalziumoxalat ist in heißem Wasser praktisch 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 Kalzium 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 Kalziumoxalat „okkludiert“, so daß man stets zu hohe Resultate für Kalzium erhält.

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

Nun hat T. W. Richards<sup>1)</sup> gezeigt, daß die vom Kalziumoxalat okkludierte Magnesiumoxalatmenge abhängig ist von der Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles des in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats und ferner von der Dauer der Berührung des Kalziumoxalats 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 Kalziumresultats 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.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 28 (1901), S. 71.

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

Zur quantitativen Abscheidung des Kalziumoxalats ist aber ein großer Überschuß von Ammonoxalat erforderlich, da jedoch das Magnesiumoxalat mit nicht dissoziiertem Ammonoxalat leichtlösliche komplexe Salze bildet, die vom Kalziumoxalat 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.

Zu dieser Lösung gießt man, um das Kalzium 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<sup>1)</sup> stehen, filtriert und wäscht mit warmer 1%iger Ammonoxalatlösung aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Fällung mit Silbernitrat mehr gibt.

Der Niederschlag, der 0.1—0.2% 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 Kalzium, das sich mit dem Magnesium im Filtrat befindet, so daß sich diese Fehler gegenseitig aufheben.

Zur Bestimmung des Magnesiums im Filtrate kann man, wenn nicht allzuviel Ammonsalz vorhanden ist, das Magnesium direkt mit Natriumphosphat und Ammoniak (vgl. S. 56) fällen, nach 2—3stündigem Stehen filtrieren und nach S. 58 in  $Mg_2P_2O_7$  überführen und wägen.

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

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.

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

Die Trennung geschieht durch Fällung des Kalziums und Strontiums als Oxalat, wie auf S. 60 und 63 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. 57, 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 (vgl. S. 63) 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 Falle 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 Kalziumnitrat 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 Kalziums von Strontium und Baryum nach Rose-Stromeyer-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  $140^{\circ}\text{C}$  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 Volum 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 Wasserbade zur Trockene, löst das Kalziumnitrat in Wasser, fällt als Oxalat, führt letzteres durch Glühen in Kalk über und wägt.

Bemerkung: War nur wenig Kalzium vorhanden (bis gegen 0.5 g), so ist die oben geschilderte Trennung vollständig. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Kalziumnitrat ist der Rückstand (Strontium- und Baryumnitrat) fast immer durch Kalziumnitrat verunreinigt. In diesem Falle 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 Kalzium, wie oben geschildert, abgeschieden und bestimmt.

Diese Trennung findet bei jeder Mineralwasseranalyse Anwendung.

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

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 Ammonazetat (1 *ccm* enthält 0.31 g Salz).
3. Essigsäure vom spez. Gew. 1.065.
4. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.20.

Ausführung: Den 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 Waschwasser mit neutralem Silbernitrat nur noch eine ganz geringe rötlichbraune Färbung gibt. Den auf dem Filter befindlichen, noch strontiumhaltigen Niederschlag spritzt man 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 (hiezü sind ca. 2 *ccm* der Salpetersäure erforderlich). Nun verdünnt man auf 200 *ccm*, erhitzt und setzt nach und nach unter beständigem Umrühren 6 *ccm* Ammonazetat und noch Ammonchromat bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches zu (hiezü werden ca. 10 *ccm* erforderlich sein). Nach einer Stunde gießt man die Flüssigkeit durch einen Goochtiigel, 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 Luftbade (vgl. S. 64) und wägt.

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Versuche, die in diesem Laboratorium <sup>1)</sup> 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 Sesquioxyde.

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.

<sup>1)</sup> 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,<sup>1)</sup> 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 1 Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat zugesetzt hat, und bringt ihn schließlich auf das Filter. Die an der Schalenwandung noch anhaftenden kleinen Mengen des Niederschlages 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

Alfred Stock.<sup>2)</sup>

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 endlich abgibt, wodurch die

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, S. 76, 4. Aufl.

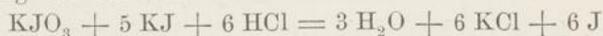
<sup>2)</sup> B. B. 1900, S. 548.

Methode sehr in die Länge gezogen wird. Durch andauerndes Auswaschen des Niederschlages mittels Ammoniak und Ammonnitrat enthaltenden Wassers 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 Niederschlages ist, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure, die Filtration mühevoll und langwierig.

Bei der Methode von Stock fallen alle diese Übelstände fort. Man versetzt die neutrale Aluminiumsalzlösung, welche infolge der Hydrolyse stets sauer reagiert,



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 Wasserbade, 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 Kaliumjodatlösung<sup>1)</sup> 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 Wasserbade. Der rein weiße Niederschlag setzt sich völlig ab, wird durch ein weitporiges Filter filtriert, mit siedendem Wasser gewaschen, naß verbrannt, gegläht und gewogen.

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

Bemerkung. Die Anwesenheit von Kalzium- 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.

<sup>1)</sup> Dieselbe enthält ca. 7% KJO<sub>3</sub>.

Befindet sich das Aluminium in Lösung als Chlorid, Nitrat oder Sulfat, so kann es bestimmt werden durch Verdampfen der Lösung im Platintiegel auf dem Wasserbade, nach Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen der letzteren über freier Flamme im schräg liegenden Tiegel; hierauf wird das rückständige Aluminiumsulfat durch starkes 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. = 55.9.

Bestimmungsformen: Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) und metallisches Eisen.

#### 1. Bestimmung als $Fe_2O_3$ .

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.  $70^0$  erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschusse fällt, filtriert, durch Aufspritzen<sup>1)</sup> von heißem Wasser wäscht, trocknet und im Porzellantiegel verbrennt, dann im bedeckten Tiegel allmählich erhitzt und später im halbbedeckten Tiegel über halbaufgedrehtem Teclubrenner.<sup>2)</sup> 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 Wasserbade.

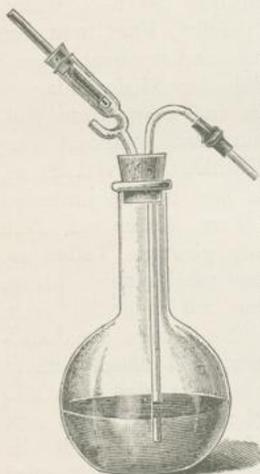


Fig. 26.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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.

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  überführen.

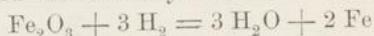
## 2. Bestimmung als metallisches Eisen.

Das Eisen läßt sich auch durch Elektrolyse abscheiden. Diese Methode bietet aber vor der obigen und namentlich der folgenden maÑanalytischen 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 Rivot<sup>1)</sup> angegebene Methode rasch und sicher zum Ziel.

Die in einem Porzellanschiffchen befindliche, äußerst fein pulverisierte und gewogene Substanz<sup>2)</sup> wird in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase im trockenen Wasserstoffstrom so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis sich an den vorderen, kalten Teile 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 gewesenen Sauerstoffe, woraus sich die Menge des Eisens berechnen läßt:

$$\begin{aligned} 3 \text{O} : 2 \text{Fe} &= p : x \\ x &= \frac{2 \text{Fe}}{3 \text{O}} \cdot p \end{aligned}$$

Am genauesten verfährt man, wenn man das Schiffchen nach der Reduktion bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure wirft und das sich bildende Ferrosalz, wie unten angegeben, mit Kaliumpermanganat maÑanalytisch bestimmt.

Bemerkung: Bei der Reduktion des Eisenoxyds durch Wasserstoff ist es sehr wichtig, daß das Oxyd auf helle Rotglut er-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 3. Serie, 30 (1850), S. 188. — Liebig's Ann. 78 (1851), S. 211.

<sup>2)</sup> 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 Wäageglas, verschließt mit einem eingeschliffenen Stöpsel und wägt.

hitzt 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, ohne sich zu oxydieren, wägen. Erhitzt man dagegen auf helle Rotglut, so wird das Eisen grau und ist dann nicht mehr pyrophorisch, und kann, namentlich, wenn man es im Wasserstoffströme 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 Eisenoxyd 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 Leberle<sup>1)</sup> hervorgeht und was ich in bezug auf Gemische von Eisenoxyd und Zirkonoxyd vollauf bestätigen kann.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Ch. 34 (1903), S. 393.

<sup>2)</sup> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Angewandt ZrO <sub>2</sub>	O-Verlust	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus O-Verlust	Differenz in mgr	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus O-Verlust	Gebr. cem 1/10 KMnO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Titration	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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	0·1335	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.

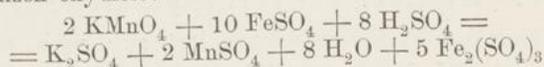
Noch genauer verfährt man, wenn man das entstandene metallische Eisen bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auflöst und mit Kaliumpermanganatlösung maßanalytisch bestimmt.

### 3. Maßanalytische Bestimmung des Eisens nach Margueritte.<sup>1)</sup>

Obleich 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, 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:

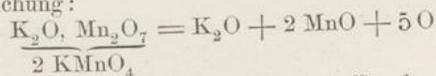


Läßt man zu einer sauren Ferrosalzlösung eine Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke fließen, so wird sie so lange entfärbt, als noch Ferrosalz vorhanden ist. Sobald alles Ferrosalz oxydiert ist, erteilt der nächste Tropfen des Permanganats der Lösung eine bleibende Rötung, wodurch der Endpunkt 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 Sauerstoffes enthält, die einem  $\frac{1}{10}$  Grammatom Wasserstoff ( $\text{H} = 1.008$ ) äquivalent ist.

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



5 Atome Sauerstoff (= 10 Atome Wasserstoff) abgeben, so würden  $2 \cdot \text{KMnO}_4 = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.15}{5} = 31.63 \text{ g} = \frac{1}{2}$  Grammatom Sauerstoff (= 1 Grammatom Wasserstoff) enthalten.

Wir müssen daher  $\frac{1}{50}$  Grammolekel Kaliumpermanganat ( $3.613 \text{ g}$ ) zu einem Liter lösen, um eine  $\frac{1}{10}$  normale Lösung zu erhalten.

Obleich nun das Kaliumpermanganat in einem hohen Grade von Reinheit im Handel zu bekommen ist, geben wir uns nicht die

<sup>1)</sup> Ann. de ch. et de phys. [3] 18 (1846), S. 244.

Mühe, genau die richtige Menge des Salzes zum Liter zu lösen; denn wenn sie auch wirklich anfänglich den richtigen Titer besäße, so würde dieser am folgenden Tage 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 Hornwaage 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 Zwecke lösen wir eine genau abgewogene Probe des chemisch reinen Eisens bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure und lassen von der in einer Bürette mit eingeschlifftem 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 dürften 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, wie die unten angeführten Belege beweisen, oft 0,5—1% betragen. Um ihn zu vermeiden, werden wir nach dem Vorschlage A. Classens<sup>1)</sup> 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 fällt das Eisen nach der Baryumkarbonatmethode (vgl. S. 112). Der gut gewaschene Niederschlag wird nun in Salzsäure gelöst und durch doppelte Fällung mit Ammoniak vom Baryum getrennt. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird hierauf getrocknet, geglüht 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 Kohlendioxyd<sup>2)</sup>) gelöst und mit Wasser so verdünnt, daß 20 *ccm* der

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch der chem.-analyt. Titriermethode, 7. Aufl. (1896), S. 215.

<sup>2)</sup> 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 kalziumsulfidhaltig (durch das Brennen des Gipses werden stets geringe Mengen davon durch Kohle und Kohlenoxyd zu Kalziumsulfid reduziert). Der Kupfervitriolbimsstein hält die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zurück.

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 Platinelektroden <sup>1)</sup> K her, indem man ein Stück Platinblech von ca. 25 qcm Oberfläche an einem nicht zu dünnen Platindrahte angeschweißt, wie 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)<sup>2)</sup>.

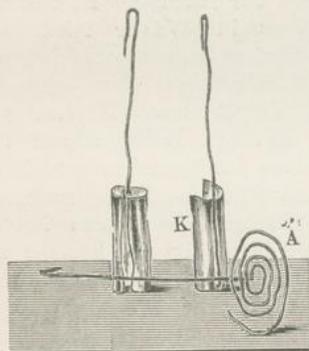


Fig. 27.

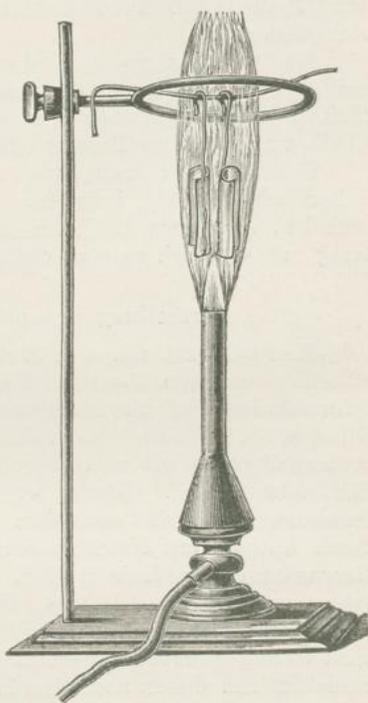


Fig. 28.

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 durchbohrten Glasplatte (Fig. 29), an deren Rändern zwei Korke k k befestigt sind und die

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Die Platinelektroden müssen oberhalb des inneren Flammenkegels in Flamme hängen.

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.  $60^{\circ}$  mit einer Stromstärke von 0.5 bis 0.7 Amperes  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang. Es wird sich nach dieser Zeit an jeder der Kathoden ca.

0.15—0.17 *g* Eisen als festhaftende, völlig blanke, stahlgraue Schicht niedergeschlagen haben. 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

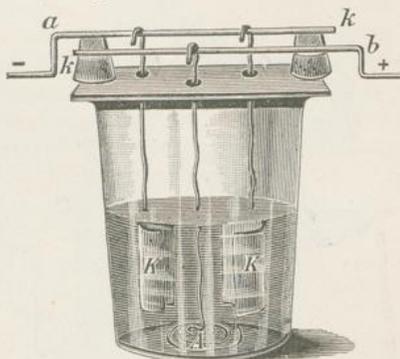


Fig. 29.

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.

Während die Elektrolyse im Gange 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  $\text{CO}_2$  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 Wasserbade gelinde erwärmt, oder noch besser zum Sieden erhitzt, Kohlendioxyd durchgeleitet. Das Eisen löst sich nach wenigen Minuten, ohne irgend einen Rückstand zu

hinterlassen.<sup>1)</sup> Man verschließt nun bei b, stellt den Kolben in kaltes Wasser, läßt aus einer Glashahnbürette die mittels eines Reyschen Schwimmers<sup>2)</sup> auf Null eingestellte Permanganatlösung unter beständigem Schwenken des Kolbens tropfenweise zur Ferrosulfatlösung fließen, bis eine  $\frac{1}{2}$  Minute lang andauernde schwache

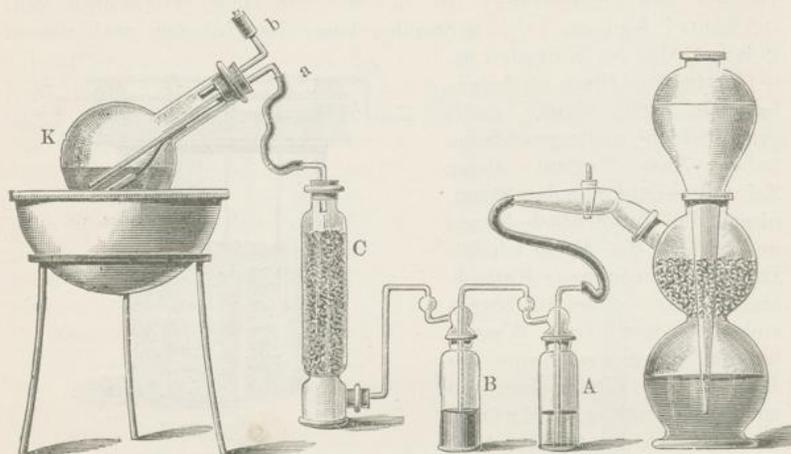


Fig. 30.

Rosafärbung entsteht, und notiert sich 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 Kohlendioxidstrom und Erkalten, Permanganatlösung bis zur  $\frac{1}{2}$  Minute lang andauernden Rotfärbung zufließen und zieht diesen Betrag von den bei der Titrierung des Eisens verbrauchten Kubikzentimetern Permanganatlösung ab.

Die so erhaltenen Resultate sind tadellos.<sup>3)</sup>

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

<sup>2)</sup> Siehe diese unter Maßanalyse.

<sup>3)</sup> So fand Dr. Schudl in diesem Laboratorium den Titer einer Permanganatlösung, die er nach drei verschiedenen Methoden stellte zu:

1 *ccm*  $\text{KMnO}_4$  = 0.005485 g Fe mit elektrolyt. Fe

1 *ccm* " = 0.005470 g " " Jod

1 *ccm* " = 0.005468 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.

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

**Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes von Blumendraht.**

Man reinigt den Draht, indem man ihn wiederholt durch ein zusammengefaltetes Stück Smirgelpapier 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 466 im Bunsenschen Ventilkolben in 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (50 ccm Wasser + 5 ccm konz., 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:

$$1 \text{ ccm der Lösung} = 0\cdot005600 \text{ g Eisen.}$$

**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 · 0·0056 = 0·1485 g	Eisen =	99·93%
2.	0·1576 g	"	: 28·14 · 0·0056 = 0·1576 g	" =	100·00%
3.	0·1430 g	"	: 25·51 · 0·0056 = 0·1429 g	" =	99·92%
				Mittel =	$\frac{99\cdot94\%}{3}$

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 Tage 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. 463.

### 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. Man bringt sie in ein kleines Kölbchen von ca. 200 *ccm* Inhalt, säuert mit  $\frac{1}{10}$  Volumen 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 Kohlendioxyd<sup>1)</sup>, 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 *a g* Eisen entspricht, so enthält die titrierte Lösung *a, 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 Mangansulfat, so erhält man richtige Zahlen. Vgl. Maßanalyse.

<sup>1)</sup> 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.

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

Das Titan wird, wenn in größerer Menge vorhanden, ausschließlich als Titandioxyd ( $\text{TiO}_2$ ) bestimmt, in kleinen Mengen 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 ammonazetathaltigen Lösung oder endlich durch Sieden der schwach-sauren Lösung des Sulfats als Titansäure ab und verwandelt es durch Glühen in  $\text{TiO}_2$ .

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

#### 2. Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Wege nach A. Weller.<sup>1)</sup>

(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); 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. Die Lösung, welche kolorimetrisch untersucht werden soll, muß mindestens 5% Schwefelsäure enthalten: ein Überschuß der Säure beeinträchtigt die Reaktion nicht. Was die Empfindlichkeit der Reaktion betrifft, so geben 0.00005 g  $\text{TiO}_2$ , 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 unkristallisiertes und schwach geglühtes Titanfluorkalium, entsprechend 0.2 g  $\text{TiO}_2$ , in einem Platintiegel

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 25, 92.

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*  $\text{TiO}_2$ .

Die eigentliche Bestimmung führt man genau so, wie die S. 49 geschilderte Ammoniakbestimmung, durch Neßlerisieren aus.

Man bringt 50 *ccm* der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, auf Titansäure zu prüfenden Flüssigkeit in einem 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 Wasserstoffperoxydlösung<sup>1)</sup> 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.

### Chrom = Cr; At.-Gew. = 52.1.

Bestimmungsformen: Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Baryumchromat  $\text{BaCrO}_4$ .

#### 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 Ammoniak,<sup>2)</sup> oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonitrathaltigem 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 Platingeräßen 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

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffperoxydlösung bereitet man kurz vor dem Gebrauche durch Auflösen von käuflichem Kaliumperkarbonat oder Natriumperoxyd in verd. Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniak ist die Fällung des Chromhydroxyds nicht vollständig; das Filtrat ist dann rosa gefärbt. Man muß in diesem Falle das Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches kochen, wobei das gelöste Chromhydroxyd sich abscheidet, das nun abfiltriert wird.

Farbe besitzt und mit Silbernitrat eine rote Fällung von Silberchromat gibt.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäuren befinden sich diese im Niederschlag. In diesem Falle 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 unten „Phosphorsäure“ angegeben. Aus dem Filtrat des Magnesiumammoniumphosphats fällt man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Chrom, nach S. 86, als Baryumchromat.

## 2. Durch Fällung mit Kalium-Jodid-Jodatlösung nach A. Stock und C. Massaciu.<sup>1)</sup>

Die Bestimmung ist ganz ähnlich der des Aluminiums (vgl. S. 70.) Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche schwach saure<sup>2)</sup> Chromisalzlösung mit einem Überschusse des Kalium-Jodid-Jodatgemisches, entfärbt nach einigen Minuten mittels Natriumthiosulfatlösung und erhitzt, nach Zusatz noch einiger Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, eine halbe Stunde im Wasserbade. 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.

### 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 merkuronittrathaltigem Wasser vollständig gewaschen, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Platintiegel gebracht, das Filter

<sup>1)</sup> B. B. 1901, S. 467.

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

in der Platinspirale eingeäschert, die Asche zur Hauptmasse im Tiegel gefügt, unter gut ziehender Kapelle allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ , oder ebenso genau und weit bequemer scheidet man das Chromat als

#### Baryumchromat

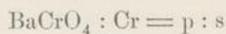
ab und wägt dieses nach schwachem Glühen.

Ausführung: Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung wird bei Siedehitze tropfenweise <sup>1)</sup> mit einer Lösung von Baryumazetat gefällt und nach einigem Stehen durch einen Goochtiegel 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.

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

<sup>1)</sup> Setzt man das Baryumazetat zu rasch zu, so wird leicht Baryumazetat von dem Baryumchromat mitgerissen und die Resultate fallen zu hoch aus.



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

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

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

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).

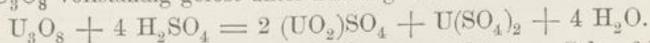
### Uran = U; At.-Gew. = 238.5.

Bestimmungsformen:  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{UO}_2$ .

#### 1. Bestimmung als $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Das Uran wird fast immer mittels Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und letzteres durch starkes Glühen an der Luft im Platintiegel in  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeführt und gewogen. Nach Zimmermann<sup>1)</sup> ist diese Überführung nur dann vollständig, wenn man im Sauerstoffströme glüht; der Fehler ist aber so klein, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann.

Das  $\text{U}_3\text{O}_8$  sieht je nach dem Erhitzen schmutzgrün 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 6 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Rohr auf 150—175° C (W. Hillebrand) wird das  $\text{U}_3\text{O}_8$  vollständig gelöst unter Bildung von Urano- und Uransulfat:



Sehr leicht löst sich das  $\text{U}_3\text{O}_8$  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 $\text{UO}_2$ .

Man verfährt zunächst, wie sub 1 angegeben. Das erhaltene  $\text{U}_3\text{O}_8$  wird dann über gutem Teclubrenner oder vor dem Gebläse im Wasserströme bis zu konstantem Gewichte geglüht, wobei es quantitativ in  $\text{UO}_2$  übergeht. Dies ist die genaueste Bestimmung des Urans.

Das so erhaltene  $\text{UO}_2$  stellt ein braunes Pulver dar, das in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen löslich in

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Ph. 232 (1886), S. 287.

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 Kalzium, 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. Kalzium, 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.

### Trennung des Eisens von Aluminium.

1. Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche Lösung mit reiner Kaliumhydroxydlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert. Der Niederschlag enthält das Eisen als Hydroxyd, während das Filtrat das Aluminium als Aluminat enthält.<sup>1)</sup> Zur Bestimmung des Eisens löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt dasselbe mittels Ammoniak,<sup>2)</sup> trocknet, glüht, nach S. 68, 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  $[Fe_2O_3 + Al_2O_3]$  drei Teile Weinsäure), leitet Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, versetzt mit Ammoniak in möglichst geringem Überschusse und läßt das Schwefeleisen im geschlossenen Erlenmeyer 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.

<sup>1)</sup> 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.

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

3. 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 Oxydgemische 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. 79, 4. Aufl. In ca. 2–4 Stunden ist meistens Aufschließung erfolgt.<sup>1)</sup> 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  $\text{CO}_2$ -Strome bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser im Kohlensäurestrom ab und titriert mit Permanganatlösung, nach S. 75. 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 Wasserbade so weit als 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

<sup>1)</sup> Besser soll sich die Aufschließung des Oxydgemisches durch Schmelzen mit  $\text{KF}$ ,  $\text{HF}$  vornehmen lassen. Das Platin wird dabei nicht angegriffen und der Aufschluß erfolgt rascher. Vergl. E. Deussen, Z. f. angewandte Chem. 1905, S. 815.

den Tiegel wirft und letzteren mit einem Uhrglase bedeckt.<sup>1)</sup> Nach 20—30 Minuten ist die Reduktion vollendet; man filtriert von schwarzem Platin<sup>2)</sup> und überschüssigem Zink in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben ab, wäscht das Filter mit ausgekochtem kaltem 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 Volum (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.<sup>3)</sup>

### Trennung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure.

Obgleich 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:

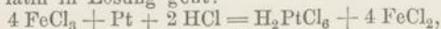
1. Die vorliegende Lösung enthält nur wenig (einige Zentigramme oder noch weniger) Eisen, Aluminium und Phosphorsäure.

2. Die Lösung enthält größere Mengen dieser Körper.

1. Im ersten Falle muß die Bestimmung aller drei Bestandteile mit einer Probe ausgeführt werden, weil sonst die zu be-

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von Titan reduziert man das Ferrisalz zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff, wie S. 89 geschildert.

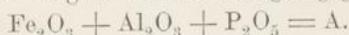
<sup>2)</sup> Durch lange Digestion von Ferrichlorid im Platintiegel wird letzterer merklich angegriffen, indem das Platin das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, wodurch Platin in Lösung geht:



welches aber durch das Zink wieder gefällt wird.

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

stimmenden Mengen zu klein wären und daher fehlerhafte Resultate ergeben würden. Man fällt die Lösung zunächst mit Ammoniak, wodurch alles Eisen, Aluminium und die Phosphorsäure<sup>1)</sup> gefällt werden. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht und gewogen:



Nun versetzt man ihn mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus vier Teilen wasserfreien Natriumkarbonats und einem Teile 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 Wasserbade zur Trockene, um die noch vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet mit einigen Tropfen Salzsäure, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat, führt dieses durch Glühen in Pyrophosphat über, wägt und berechnet aus dessen Gewicht p die Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= B):

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{P}_2\text{O}_5 &= p : B \\ B &= \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p. \end{aligned}$$

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 Wasserbade 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 Wasserbade, filtriert von der Kieselsäure ab, reduziert mit Schwefelwasserstoff, wie sub 3 S. 89 angegeben, und titriert das Eisen nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Permanganatlösung. Bezeichnet man die so gefundene Menge Eisenoxyd mit C, so ist die Menge des Aluminiumoxyds gleich:

$$\text{A} - (\text{B} + \text{C}) = \text{Al}_2\text{O}_3.$$

2. Im Falle die Lösung größere Mengen Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthält, teilt man sie in drei Portionen und

<sup>1)</sup> 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.

bestimmt in der ersten durch Fällung mit Ammoniak die Summe A; in der zweiten Portion bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode (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 eingeschliflenen Stopfen ein Gas-Zu- und -Ableitungsrohr geht, versetzt man mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion und leitet, während man gleichzeitig im Wasserbade erwärmt, Chlorgas ein oder setzt starkes Bromwasser zu, bis die Lösung reingelb 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 Baryumazetat als Baryumchromat und behandelt dieses weiter nach S. 86. 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, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Chromoxyd.

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 Mercuronitratlösung nach S. 85.

2. Man hat vorgeschlagen, in einem Gemisch von Chrom- und Eisenoxyd letzteres dadurch zu bestimmen, daß man das Gemisch im Wasserstoffstrome 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 ammoniarthaltiger Lösung durch Schwefelammonium trennen, genau wie bei Aluminium, S. 88 sub 2, angegeben.

### Trennung des Aluminiums von Chrom.

Ist das Chrom als Chromsalz 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. 86) ab. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure reduziert man mit Salzsäure und Alkohol, fällt mit Ammoniak 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 Kaliumpyrosulfat 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 Teile 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 Natriumazetat 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 Überschusse 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 alkaliazetathaltenden, stark essigsauren Lösung beider Metalle alles Titan als basisches Azetat 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 Gooch'sche 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 manganhaltige 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* Natriumacetat 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 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 Überschusse von Ammonkarbonat und hierauf mit Schwefelammonium, läßt bei mäßiger Wärme im verschlossenen Kolben stehen, filtriert und wäscht mit warmem, ammonsulfdhaltigem 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. 88 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, aus, trocknet, glüht und wägt als  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Zur Kontrolle erhitzt man wiederholt im Wasserstoffstrome im Rosaschen Tiegel (siehe Bestimmung des Kupfers) bis zur Gewichtskonstanz und wägt als  $\text{UO}_2$ .

Auch auf maÑanalytischem Wege läßt sich das  $\text{U}_3\text{O}_8$  auf Reinheit prüfen (siehe unter MaÑanalyse: Bestimmung des Urans).

### B. Abteilung der Monoxyde.

Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Mangan = Mn; At.-Gew. = 55.0.

Bestimmungsformen:  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### 1. Bestimmung des Mangans als Manganosulfat.

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

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 328.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. (1898), 17, S. 264.

diesem Laboratorium von Schudel ausgeführt wurden, bestätigen Goochs Angaben vollkommen; die Methode ist die beste heute bekannte Bestimmungsform des Mangans.

**Ausführung:** Das durch Glühen des Karbonats, Manganomanganits oder des Sulfids erhaltene Oxyd löst man in möglichst wenig überschüssiger Schwefelsäure<sup>1)</sup> in einem Porzellantiegel, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und vertreibt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbade. 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:

$$MnSO_4 : Mn = p : x$$

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

#### 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 führt man am besten nach H. Tamm<sup>2)</sup> mittels Ammonkarbonat aus. Zu diesem Zwecke versetzt man die neutrale Lösung, die übrigens ammonsalzhaltig sein darf, mit Ammonkarbonat in geringem Überschusse, erwärmt gelinde und läßt auf einem lauwarmen Wasserbade 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  $Mn_3O_4$  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 Niederschlages jedoch läßt

<sup>1)</sup> Das Manganomanganit ( $Mn_3O_4$ ) löst sich in Schwefelsäure nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln (am besten von  $SO_2$ ) oder von reinem Wasserstoffperoxyd.

<sup>2)</sup> 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 Kalzium, Strontium, Baryum und Magnesium zu trennen.

Wir wollen zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

α) Die Lösung enthält neben Mangan größere Mengen der alkalischen Erden oder des Magnesiums.

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.

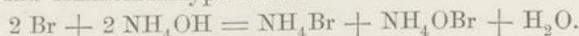
Man versetzt die in einem Erlenmeyer von Jenenser Glas befindliche Lösung mit ca. 5 g Chlorammonium oder Ammonnitrat, fügt hierauf, falls die Lösung sauer reagieren sollte, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann frisch bereitetes farbloses Schwefelammonium in geringem Überschusse zu, 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 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>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 hinzu, erhitzt über kleiner Flamme im offenen Tiegel, bis der Schwefel größtenteils abgebrannt ist, steigert dann die Flamme, erhitzt schließlich kräftig über der Flamme eines Teclubrenners bis zu konstantem Gewichte und wägt als  $Mn_3O_4$  (vgl. S. 100, 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. 100).

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 schmutziggrün 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 Kalzium, Zink etc., so fallen Manganite dieser Metalle aus, so daß die Trennung illusorisch wird. Man muß in diesem Falle 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. 98 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  $\text{CS}_2$  umkristallisierten Schwefel, erhitzt wie bei Kupfersulfür (siehe Bestimmung des Kupfers als Sulfür) angegeben im Wasserstoffstrome über einem Bunsenbrenner bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das  $\text{MnS}$ .

### 3. Bestimmung des Mangans als $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

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 in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  übergehen, so ist diese Bestimmungsmethode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Sie ist zwar nicht so genau wie die Bestimmung nach 1 und 2, weil die Zusammensetzung des Glühprodukts nicht ganz konstant ist; bald enthält es  $\text{MnO}_2$ , bald  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , und zwar ist es um so reicher an  $\text{MnO}_2$ , wenn das Erhitzen bei zu niedriger Temperatur erfolgt, dagegen enthält es  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , wenn es bei reichlichem Sauerstoffzutritt bei hoher Temperatur erhitzt wird. Recht brauchbar fallen die Resultate aus, wenn nach Gooch<sup>1)</sup> der Porzellantiegel (mit dem Karbonat, Manganomanganit oder Sulfid) ganz von der Oxydationsflamme eines Teclubrenners umgeben ist, wodurch mäßig hohe Hitze bei nicht übermäßigem Luftzutritt erhalten wird.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XVII. (1898), S. 268.

<sup>2)</sup> Um ein Bild von der Genauigkeit der drei geschilderten Methoden zu geben, führe ich folgende Belegzahlen an; H. Weitnauer fand, im Mittel von je 6 Versuchen, durch Fällung von 500 *ccm* einer reinen Mangan-

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. Gibbs<sup>1)</sup> empfohlen, später von Gooch und Austin<sup>2)</sup> 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 Übersusse. 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<sup>0/10</sup>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.<sup>3)</sup>

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

Kolorimetrisch läßt sich das Mangan sehr genau und rasch bestimmen, wenn geringe Mengen desselben vorliegen. Die Methode findet hauptsächlich Anwendung zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten. Steigt der Mangangehalt über 1.5<sup>0/10</sup>, so sind die Resultate unzuverlässig. Die Methode gründet sich darauf, daß

sulfatlösung 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  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ : 0.1029 *g* Mn.

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sc. (Sill.) 46, S. 216. — Z. f. analyt. Ch. 7 (1868), S. 101.

<sup>2)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 18 (1898), S. 339.

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

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 0.072 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 eigenem Stehen filtriert man die noch warme violett gefärbte Lösung durch ein kleines Asbestfilter<sup>1)</sup> 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 eingeschlifenen 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:

$$T : t = 0.05 \text{ mg} : x$$

$$x = \frac{t \cdot 0.05 \text{ mg}}{T}$$

Diese Manganmenge ist enthalten in 0.02 g Eisen, daher ist der Prozentgehalt desselben an Mangan:

$$0.02 : \frac{t \cdot 0.00005}{T} = 100 : x$$

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

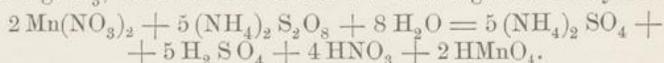
Genauer fallen die Resultate aus, wenn man statt der normalen Permanganatlösung Eisenproben von bekanntem Mangangehalt

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

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. Marshall<sup>1)</sup> und H. E. Walters<sup>2)</sup> bestimmen.

Während Mangan aus schwach salpeter- oder schwefelsauren Lösungen durch Alkalipersulphate als manganige Säure gefällt wird, wird es bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers, z. B. AgNO<sub>3</sub>, in sehr kurzer Zeit zu Permangansäure oxydiert:



Ausführung: 0·2 g Stahl löst man in 20 *ccm* Salpetersäure (s. G. = 1·2) in einem 100 *ccm*-Kolben in der Kälte. Hierauf setzt man 10 *ccm* Silbernitrat (1·38 g AgNO<sub>3</sub> in 1 l Wasser gelöst) zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt. Von dieser Lösung bringt man 10 *ccm* in eine eingeteilte lange Reagensröhre 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 Gehalt<sup>3)</sup> wie oben angegeben.

### Nickel = Ni; At.-Gew. = 58·7.

Bestimmungsformen: Nickeloxyd (NiO), Nickel (Ni).

#### 1. Bestimmung als Nickeloxyd.

a) 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 [Ni(OH)<sub>2</sub>] grobflockig abscheidet, filtriert, wäscht durch Dekantation mit heißem Wasser, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters und wägt als NiO. Das so erhaltene graugrüne Oxyd ist fast immer durch geringe Spuren Kieselsäure (nicht durch Alkali<sup>4)</sup>) verunreinigt, die man bestimmen und von Nickelooxyd + Kieselsäure abziehen muß. Zu diesem Zwecke behandelt man das Oxyd im Porzellantiegel mit Salzsäure, verdampft völlig zur Trockene,

<sup>1)</sup> Chem. News 83, S. 76 (1904).

<sup>2)</sup> Chem. News 84, S. 239 (1904).

<sup>3)</sup> Oder besser mit einem Normalstahl, dessen Mangangehalt man auf einwandfreiem Wege ermittelt hat. (Vergl. Titrieranalyse.)

<sup>4)</sup> Oder höchstens durch Spuren. Auerbach fand in Niederschlägen von 0·1 bis 0·2 g Gewicht höchstens  $\frac{4}{10}$  mg Alkali.

befeuchtet den trockenen Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und dann mit heißem Wasser, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit heißem Wasser und verbrennt das Filter mit der Kieselsäure naß im Platintiegel.

Noch bequemer läßt sich das Nickel in dem durch Kieselsäure verunreinigten Oxyd bestimmen, indem man das gewogene Gemisch im Wasserstoffstrom vor dem Gebläse erhitzt, wobei metallisches Nickel entsteht, die Kieselsäure aber nicht reduziert wird. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt; die Gewichtsabnahme entspricht dem im Nickeloxyd enthalten gewesenen Sauerstoff. Betrug die Gewichtsabnahme  $p$  g, so berechnet sich die entsprechende Nickelmenge wie folgt:

$$\begin{array}{l} \text{O} \quad \text{Ni} \\ 16 : 58.7 = p : x \\ x = \frac{58.7}{16} \cdot p \end{array}$$

b) Fällt man das Nickelsalz mit Kalilauge ohne Zusatz von Brom, so fällt apfelgrünes, schlecht filtrierbares Nickelhydroxyd, das nach langem Waschen trüb durchs Filter geht, was bei dem Nickelhydroxyd nicht der Fall ist. Ferner enthält das Nickelhydroxyd neben Kieselsäure auch stets Alkali, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Man glüht daher den Niederschlag, zieht alsdann das Alkali mit Wasser aus, glüht wieder, wägt und bestimmt die noch vorhandene Kieselsäure, wie sub *a* angegeben.

## 2. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse.

Aus saurer Lösung wird Nickel durch Ströme von 1 bis 2 Ampère nicht abgeschieden.

Aus neutraler Lösung findet unvollkommene Abscheidung statt, was sich aber durch einen geringen Säurezusatz, sogar durch Essigsäure, ganz vermeiden läßt.

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.

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 sämtlicher analytischen Operationen auf elektrolytischem Wege kann man sich der in Fig. 31 dargestellten Anordnung bedienen.

B stellt eine Akkumulatorenbatterie dar, die wohl heute in keinem Laboratorium fehlt. Man leitet den Strom zunächst durch den Widerstand W, von hier durch die Zersetzungszelle Z, dann

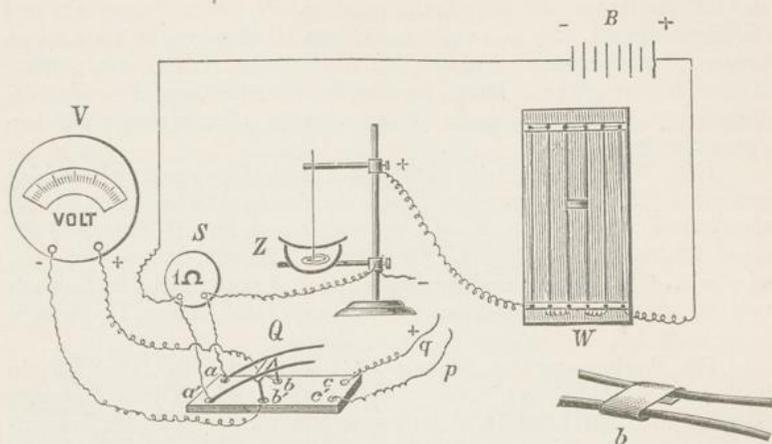


Fig. 31.

durch den bekannten Widerstand S (am bequemsten gebe man dieser Spule genau den Widerstand von 1 Ohm) und schließlich zur Batterie zurück. Damit man die Stromstärke zu jeder Zeit der Elektrolyse messen kann, zweigt man den Strom von den Klemmen des Widerstandes S nach den Quecksilbernapfchen a a' der Wippe Q ab und läßt denselben nach den Napfchen b b' und durch das empfindliche Voltmeter V gehen. Da nach dem Ohmschen Gesetz die

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektromotorische Kraft}}{\text{Widerstand}}$$

ist, wobei die Stromstärke in Ampères, die elektromotorische Kraft in Volt und der Widerstand in Ohm ausgedrückt wird, so ist

$$A = \frac{E}{S}$$

Bei unserer Versuchsordnung ist  $S = 1$  Ohm, daher ist:  
 $A = E$

oder unser Voltmeter zeigt die Stromstärke (Ampères) an.<sup>1)</sup> Wollen wir die Spannung an den Klemmen der Zersetzungszelle erfahren, so verbinden wir die Drähte q und p mit der Anode und Kathode der Zelle Z einerseits und mit den Quecksilbernapfchen c c' des Paraffinkuchens andererseits und wenden die Wippe, so daß deren

<sup>1)</sup> Um bei geringer Stromstärke den Ausschlag am Voltmeter ablesbar zu machen macht man S zweckmäßig = 10 Ω, wodurch der Ausschlag 10mal größer wird.

Drahtenden in  $cc'$  tauchen. Der nun erfolgende Ausschlag der Voltmeternadel gibt die Klemmenspannung an.

Den Widerstand  $W^1)$  stellt man her, indem man einen ca. 10 m langen Nickelindraht von ca.  $\frac{1}{2}$  mm Querschnitt auf ein Brett spannt und je zwei benachbarte Drahtgänge mittels eines breiten 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.

Die Zersetzungszelle besteht nach Classens Vorschlag aus einer 200 *ccm* fassenden, innen mattierten Platinschale, welche als Kathode dient. Als Anode verwendet man für die meisten Fälle eine Drahtspirale (wie in Fig. 27 A, S. 78, abgebildet ist) oder auch Classens Scheibenelektrode, ein kreisförmiges Platinblech von ca. 3·5—4 *cm* Durchmesser, das an einen dicken Platindraht geschweißt ist.

Die Bestimmung des Nickels führt man wie folgt aus: Für je 0·25—0·3 *g* Nickel aus Sulfat oder Chlorid (nicht Nitrat) fügt man eine Lösung von 5 bis 10 *g* Ammonsulfat und 30—40 *ccm* konzentriertes Ammoniak hinzu, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einem Strome von 0·5 bis 1·5 Ampères, bei 2·8—3·3 Volt Klemmenspannung. Nach 3 Stunden ist die Ausfällung beendet. Erwärmt man auf 50—60° C, so ist die Elektrolyse in ca. 1 Stunde beendet. Ich ziehe aber vor in der Kälte zu arbeiten. Das erhaltene Metall haftet fest an Platin, ist ganz blank und besitzt fast die Farbe des Platins. Nachdem der Strom ca. 3 Stunden durch die Zelle geflossen ist, überzeugt man sich von der völligen Ausfällung, indem man einige Tropfen der Lösung mittels eines Kapillarfädchens herausnimmt und mit Schwefelammonium versetzt. Das Ausbleiben einer schwarzen Fällung zeigt die Abwesenheit von Nickel an.

Hierauf wird der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit abgossen und die Schale zuerst mit Wasser, dann mit absolutem (über Kalk destilliertem) Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, im Trockenschranke bei 98° C 1 Minute lang getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Resultate sind tadellos.

#### b) Methode von Classen.

Als Elektrolyten wendet Classen das Nickelammoniumoxalat an.

Für je 0·25—0·3 *g* Metall als Sulfat wendet man 5—6 *g* Ammonoxalat an in 150 *ccm* Lösung und elektrolysiert mit einem

<sup>1)</sup> Ganz vorzüglich haben sich kleine Drahtwiderstände, wie sie Gebr. Ruhstrat in Göttingen zum Preise von 15 Mark liefern, bewährt.

Strome von 1 Ampère bei 50—60° und einer Klemmenspannung von 2·8—3·3 Volt. Nach 4 Stunden ist die Ausscheidung beendet, bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 6 Stunden. Bei Anwendung von schwächeren Strömen gelingt die Abscheidung ebenfalls, nur ist es ratsam, den Strom gegen Ende auf 1—1·5 Ampère zu verstärken, um die letzten Reste des Metalls niederzuschlagen, die mit schwachen Strömen kaum ganz zu fällen sind.

Das erhaltene Nickel ist blank, stahlgrau, mit einem Stiche ins Rötliche. Das Waschen und Trocknen des Metalls geschieht nach *a*. Die Resultate sind vortrefflich.

### Kobalt = Co; At.-Gew. = 59·0.

Bestimmungsformen: Co, CoSO<sub>4</sub>.

#### 1. Bestimmung als Metall.

Man erhitzt die Kobaltlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt das Kobalt als schwarzes Kobaltihydroxyd durch Zusatz von Kalilauge und Bromwasser, filtriert,<sup>1)</sup> trocknet, glüht, extrahiert nach dem Erkalten mit Wasser, um stets zurückgehaltenes Alkali zu entfernen, glüht schließlich im Wasserstoffstrome 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 Wasserstoffstrome erhaltenen Reduktionsprodukt ab. Auch durch Kalilauge allein läßt sich das Kobalt 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von wechselnder Zusammensetzung, weshalb man dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Kobalts nicht verwerten kann.

#### 2. Elektrolytische Bestimmung des Kobalts.

Das Kobalt läßt sich aus der Lösung des Kobaltammoniumoxalats nach *C*lassen, genau wie bei Nickel angegeben, abscheiden, dagegen nicht aus ammoniakalischen Lösungen.

<sup>1)</sup> Das Kobaltihydroxyd hat die Neigung, beim Auswaschen trüb durchs Filter zu gehen (Nickelhydroxyd nicht). Wendet man Schleicher- und Schüllsche Filter Nr. 589<sub>3</sub>, Blauband an, so geht nichts vom Niederschlage durchs Filter.

### 3. Die Bestimmung als Sulfat

wird genau so angeführt wie bei Mangan (S. 96) angegeben.

**Zink = Zn; At.-Gew. 65.4.**

Bestimmungsformen: ZnO; ZnS; Zn.

#### 1. Bestimmung als Zinkoxyd.

\* Karbonat, Nitrat, Azetat 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 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 Wasserbade 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 Merkurioxyd<sup>1)</sup> und verdampft im Wasserbade 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

<sup>1)</sup> 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, in Wasser aufgeschlämmt, in einer Flasche mit weitem Halse auf. Eine größere Menge davon, ca. 5—10 g, dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

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 Überschusse von Natriumkarbonat gefällt wird.<sup>1)</sup> Der erhaltene Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis 20 Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen, getrocknet, der größte Teil des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale (S. 19) verascht, die Asche der Hauptmasse zugefügt, zunächst gelinde, dann kräftig über einem Teclubrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.<sup>2)</sup>

## 2. 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-, zitronen- oder rhodanwasserstoffsaurer Lösung erzeugen.

### Fällung des Zinksulfides 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* Ammonazetat oder besser Ammonrhodanat und hierauf frisch bereitetes, farbloses Ammonsulfid in geringem Überschusse 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,

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz kann es vorkommen, daß keine Fällung entsteht. In diesem Falle setzt man Soda hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniaks.

<sup>2)</sup> 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 2. zu bestimmen.

die in 100 *ccm* 5 *g* Ammonazetat 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 Becherglase 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 Rosaschen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert 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. 100), im Wasserstoffstrome, wägt nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome 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:

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

### 3. Elektrolytische Bestimmung des Zinks.

Das Zink läßt sich sowohl aus der Lösung der komplexen Zinkkalkicyanide bei Gegenwart von Kalilauge, als auch aus der Lösung des Ammoniumdoppeltoxalats elektrolytisch abscheiden. Für Näheres hierüber vgl. „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“ von B. Neumann, Halle a. S. 1897.

### 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 frischbereitetem, 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 12 Stunden stehen. Man filtriert und wäscht den Niederschlag genau, wie bei Zinksulfid angegeben (S. 109).

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 Kalzium, Strontium, Baryum oder Magnesium enthält der Sulfidniederschlag stets etwas von diesen Körpern. In diesem Falle muß die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zwecke trocknet man den gewaschenen Niederschlag, bringt so viel als möglich davon in eine Porzellanschale, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale, bedeckt letztere mit einem Uhrglase 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 Trockene, fügt etwas konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockene, um etwa gebildete Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockene Masse befeuchtet man mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und 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, 4. Aufl., S. 129). 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. 112 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. 65 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,

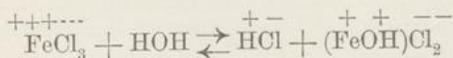
von Kohlensäure befreit werden. Man versetzt ca. 500 *ccm* konzentriertes Ammoniak mit ca. 10 *g* frisch gelöschtem Kalk in einem 1 *l* fassenden und mit Kühler versehenen Kolben, verschließt den Kühler mittels eines Natronkalkrohres und läßt unter häufigem Umrühren einen Tag stehen. Hierauf kocht man 300—400 *ccm* Wasser in einem Kolben, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, welche zuerst konzentrierte Kalilauge, dann einen Natronkalkturm passiert hat, und läßt im Luftstrome erkalten. Nun stellt man den Kolben mit Ammoniak auf ein Wasserbad, so daß der Kühler schräg nach aufwärts geht, und verbindet diesen mit dem Einleitungsrohre 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.

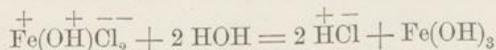
Man bezeichnet diese Trennung oft als die der Monoxyde von den Sesquioxyden; die Bezeichnung paßt aber nicht für Titan und Uranylderivate.

#### 1. Die Baryumkarbonat-Methode.

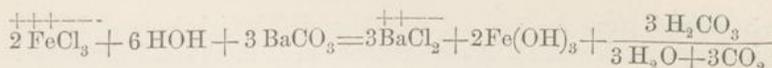
Diese Methode beruht darauf, daß Ferri-, Aluminium- und Chromisalze (ebenso Titan- und Uranylsalze) durch Baryumkarbonat in der Kälte gefällt werden, während Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, ebenso Ferrosalze nicht gefällt werden. Die dreiwertigen Metallsalze werden durch Wasser stark hydrolytisch 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 Erlenmayerkolben befindliche schwachsaure Lösung der Chloride oder Nitate, 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 Baryumkarbonat<sup>1)</sup> 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 aufs Filter und wäscht völlig mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alles Eisen, Aluminium, Chrom, Titan und Uran, nebst dem Überschusse 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, Aluminium und Chrom (Titan und Uran) vom Baryum<sup>2)</sup> durch doppelte Fällung mit Schwefelammonium, nach S. 110, worauf die Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms (Titans und Urans) nach S. 88 und 92 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,<sup>3)</sup> filtriert und trennt die Monoxyde nach Seite 115.

Bemerkung: Die obige Trennung der Sesquioxyde von den Monoxyden ist nicht vollkommen sicher bei Gegenwart von Nickel und Kobalt. In diesem Falle, besonders bei Anwesenheit von viel Eisen, enthält der durch Baryumkarbonat erzeugte Niederschlag stets kleine Mengen Nickel und Kobalt. Versetzt man aber die Lösung

<sup>1)</sup> Das Baryumkarbonat muß frei von Alkalikarbonat sein.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> Oder besser, wie oben angegeben, durch doppelte Fällung mit Ammonsulfid.

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.**

#### **2. Nach der Azetatmethode.<sup>1)</sup>**

Man versetzt die schwach saure Lösung der Chloride in einem geräumigen Becherglase in der Kälte mit Natriumkarbonatlösung, bis eine bleibende Opaleszenz entsteht, fügt hierauf einige Tropfen verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden der Trübung hinzu und dann ca. 5 g Natrium-<sup>2)</sup> oder Ammoniumazetat, verdünnt für je 0.3—0.5 g Fe mit siedend heißem Wasser auf ca. 600—700 *ccm*, kocht 1 Minute und entfernt die Flamme (durch langes Kochen wird der Niederschlag schleimig und läßt sich nicht filtrieren), läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert sofort heiß und wäscht dreimal durch Dekantation mit heißem Wasser, dem man etwas Ammon- oder Natriumazetat zugefügt hat. Nun löst man den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammon- oder Natriumazetat, wie soeben geschildert.<sup>3)</sup> Den filtrierten und gewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure und trennt Eisen von Aluminium nach S. 88. Die vereinigten Filtrate, welche die Monoxyde enthalten, versetzt man mit etwa 10—20 *ccm* konzentrierter Salzsäure,<sup>4)</sup> verdampft fast zur Trockene, löst in wenig Wasser, fällt Mangan, Nickel, Kobalt und Zink mittels Schwefelammonium, nach S. 110, und bewirkt die Trennung nach S. 111.

Bemerkung: Diese Methode erfordert Übung. Sie eignet sich ganz speziell zur Scheidung des Eisens und Titans von den Monoxyden; die Abscheidung der Tonerde ist meistens nicht vollkommen. Man wird daher bei Anwesenheit von viel Tonerde die Baryumkarbonatmethode mit Vorteil anwenden.

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

#### **3. Nach der Natriumsuccinatmethode.**

Diese Methode, welche namentlich dann Verwendung findet, wenn viel Ferrisalz neben wenig Mangan, Nickel etc. vorhanden

<sup>1)</sup> Vergl. nach W. Funk, Z. f. angew. Ch. 18 (1905), S. 1687 und O. Brunck, Ch.-Ztg. 1904, S. 511.

<sup>2)</sup> Natriumazetat ist oft natriumkarbonathaltig und reagiert infolgedessen alkalisch. Man überzeuge sich stets vor dem Gebrauche desselben hiervon. Ist es alkalisch, so säuert man es ganz schwach mit Essigsäure an.

<sup>3)</sup> Nach A. Mittasch (Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), S. 492) läßt sich das Mangan vom Eisen durch eine einmalige Fällung trennen, wenn man für genügend freie Essigsäure sorgt.

<sup>4)</sup> Um eine Ausscheidung von schwerlöslichem Braunstein zu verhüten.

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 Ammoniumazetat 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 geglähten Rückstand nach S. 88 ff. Die im Filtrat befindlichen zweiwertigen Metalle scheidet man am besten mit Ammonsulfid ab und trennt sie wie folgt.

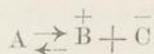
### Trennung der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe voneinander.

#### 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.<sup>1)</sup> Zum besseren Verständnis dieser Methoden wollen wir einige Bemerkungen über den Vorgang der Lösung von Elektrolyten vorausschicken.

#### 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

<sup>1)</sup> 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.

dem Massenwirkungsgesetze für eine bestimmte Temperatur die Beziehung:

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

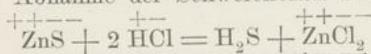
Jede Vergrößerung von [B] oder [C] bedingt eine Vergrößerung von [A] und, da die Lösung mit A bereits gesättigt ist, eine neue Ausscheidung dieses Körpers.

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.

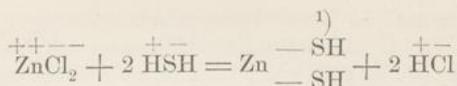
#### Vorgang bei dem Lösen von Sulfiden in Säuren.

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 Teile 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.

Auf diesem Prinzip beruht die

#### Methode von Smith und Brunner.<sup>2)</sup>

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 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff in der Kälte ein, fügt hierauf einige Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Natrium- oder Ammoniumazetatlösung 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 108 oder 109 angegebenen Methoden.

Bemerkung: Da man die Menge der freigewordenen Mineralsäure nicht kennt, so kann man nicht ganz genau die richtige Menge des Alkaliazetats treffen und hierin liegt eine Unsicherheit der Methode. Fügt man zu viel Alkaliazetat 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 de

#### Methode von Cl. Zimmermann<sup>3)</sup>

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 doppelnormaler

<sup>1)</sup> Das  $\text{Zn}(\text{SH})_2$  zerfällt dann sofort weiter in  $\text{ZnS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1895, 26.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 199 (1879) S. 3; ferner 204 (1880) S. 226.

Salzsäure,<sup>1)</sup> 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,<sup>2)</sup> 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 im Königswasser nach der folgenden Methode.

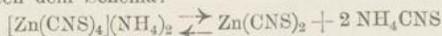
Bemerkung: Welche Rolle spielt das Ammonrhodanat bei dieser Trennung? Gewiß nicht dieselbe Rolle wie das Ammonazetat in der oben besprochenen Smith-Brunnerschen Methode, denn die Rhodanwasserstoffsäure ist nicht wie die Essigsäure eine schwache, sondern eine sehr starke Säure, fast ebenso stark wie die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

Wahrscheinlich wirkt das Ammonrhodanat rein aussalzend (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 76).

Durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes 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“).

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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, 4. 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 wiederherstellt etc., bis alles Zink als Sulfid ausgefällt ist.

### Aussalzmethode.

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

**Ausführung:** Die neutrale Lösung<sup>2)</sup>, 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 8—10 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 Nickelsulfatlösung mit 5.320 *g* Nickel im Liter verwendet.

	Anzahl <i>ccm</i> ZnSO <sub>4</sub>	Anzahl <i>ccm</i> NiSO <sub>4</sub>	<i>ccm</i> Wasser	Tropfen $\frac{2}{1}$ <i>n</i> HCl	<i>ccm</i> NH <sub>4</sub> CNS 1:5	<i>ccm</i> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:5	<i>ccm</i> NH <sub>4</sub> Cl 1:5	Gefundenes Zn	Berechnetes Zn	Gefundenes Ni	Berechnetes Ni
	20	20	—	3	5	—	—	0.1188	0.1178	0.1072	0.1064
	60	20	—	3	5	—	—	0.3553	0.3534	0.1051	0.1064
	20	60	—	10	10	—	—	0.1184	0.1178	0.3206	0.3192
	20	60	—	15	10	—	—	0.1182	0.1178	—	—
	20	60	—	30	10	—	—	0.1189	0.1178	—	—
	20	20	—	5	—	5	—	0.1173	0.1178	—	—
	60	20	—	6	—	10	—	0.3536	0.3534	0.1082	0.1064
	20	60	—	12	—	10	—	0.1184	0.1178	—	—
	20	60	—	12	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	60	60	8	—	5	—	0.1184	0.1178	0.1064	0.1064
	60	20	110	8	—	10	—	0.3542	0.3534	—	—
	20	60	100	24	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	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 Überschuße, säuert stark mit Essigsäure an, fügt für

<sup>1)</sup> Oder irgend eines anderen Alkalisalzes, z. B. eines Kaliumsalzes etc.

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

je 1 g Nickel oder Kobalt 5 g Ammonazetat 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.

##### a) Nach der Kaliumnitritmethode von Fischer.<sup>1)</sup>

Man versetzt die konzentrierte Lösung beider Salze mit reiner Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion; säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt die so erhaltene essigsäure Lösung mit einer konzentrierten, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von reinstem Kaliumnitrit,<sup>2)</sup> rührt gehörig um und läßt 24 Stunden bedeckt an einem mäßig warmen Orte stehen. Vor der Filtration überzeuge man sich von der völligen Ausfällung des Kobalts, indem man einen Teil der klaren Lösung herauspipettiert, mit mehr Kaliumnitrit versetzt und mehrere Stunden stehen läßt, wobei keine weitere Fällung entstehen darf. Entsteht aber eine Fällung, so fügt man zu dem ganzen noch mehr Kaliumnitrit hinzu, läßt wiederum längere Zeit stehen etc. bis zur vollständigen Fällung. Nun filtriert man und wäscht mit einer 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen ganz schwach essigsäuren Lösung<sup>3)</sup> von Kaliumnitrit aus, bis 1 *ccm* des letzten Waschwassers nach dem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Versetzen mit Kalilauge und Bromwasser keine schwarze Fällung von Nickeldihydroxyd mehr gibt. Den Niederschlag bringt man mittels eines

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 72, S. 477; ferner Fresenius Quant. Anal., 6. Auflage, S. 582.

<sup>2)</sup> Das käufliche 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Kaliumnitrit enthält oft geringe Mengen Kaliumsilikat, das aber auf Zusatz von Essigsäure unter Abscheidung von Kieselsäureflocken, die abfiltriert werden, zersetzt wird.

<sup>3)</sup> Meistens findet man die Angabe, daß der Niederschlag mit einer 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Kaliumazetatlösung, der man ein wenig Kaliumnitrit zusetzt, gewaschen werden müsse. Man wählt Kaliumazetat, weil dasselbe nachher durch Waschen mit Alkohol entfernt werden soll, behufs Bestimmung nach der Methode von Brauner, Zeitschr. f. anal. Ch. 16, 395 (das Kaliumazetat ist in Alkohol leichtlöslich, das Kaliumnitrit sehr schwer). Wenn man aber, wie oben geschildert, verfährt, ist es nicht notwendig, den Überschuß des Kaliumsalzes zu entfernen.

Spatels in eine Porzellanschale, bedeckt und fügt allmählich Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis keine Stickoxydentwicklung mehr auftritt, erhitzt hierauf zum Sieden, fällt das Kobalt mit Kalilauge und Bromwasser und bestimmt als Kobalt nach Seite 107.

Das Filtrat, welches das Nickel enthält, behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Zerstörung der Nitrite und fällt hierauf das Nickel mit Kalilauge und Bromwasser als schwarzes Nickelhydroxyd, das nach dem Filtrieren und Waschen nach Seite 103 in Metall übergeführt und gewogen wird.

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz zuverlässige Resultate, vorausgesetzt, daß die Lösung frei von alkalischen Erden ist. In diesem letzteren Falle fällt das Nickel mit aus (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 130).

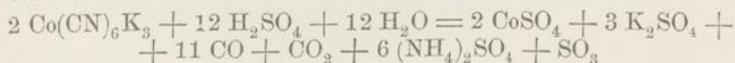
#### b) Nach Liebigs Cyankaliummethode.<sup>1)</sup>

Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der komplexen Cyanverbindungen beider Metalle zu Brom oder Chlor in alkalischer Lösung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 129 und 134).

Ausführung: Man versetzt die neutrale Lösung, die außer Nickel, Kobalt und Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, mit reinstem, 98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Cyankalium im Überschusse, 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 Schlusse stark alkalisch bleibt; hievon hängt das Gelingen dieser schönen Methode ab.

Ist die Fällung beendet, so verdünnt man mit kaltem Wasser, filtriert und bestimmt das Nickel nach Seite 103 als Metall.

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



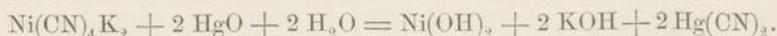
Die erkaltete Masse löst man in Wasser, fällt das Kobalt mit Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser, filtriert, trocknet und bestimmt nach Seite 107 als Metall.

#### c) Liebigs Merkurioxydmethode.

Diese Methode gründet sich darauf, daß Nickelokaliumcyanid, wie fast alle anderen komplexen Cyanverbindungen, durch Queck-

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm. 65, S. 244, ferner 87, S. 128.

silberoxyd zersetzt, das Kobaltcyankalium dagegen nicht zersetzt wird:



**Ausführung:** Man versetzt die neutrale Lösung mit reinem Cyankalium in geringem Überschusse, erwärmt in bedeckter Schale mindestens 1 Stunde im Wasserbade, um das Kobaltcyankalium in Kobaltcyankalium überzuführen, (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 134). Hierauf versetzt man die Lösung mit reinem, in Wasser suspendiertem, feuchtem, gelbem Mercurioxyd und erhitzt längere Zeit unter öfterem Umrühren im Wasserbade. Nach 1—2 Stunden ist die Umsetzung beendet; man verdünnt etwas mit heißem Wasser und filtriert den Rückstand, bestehend aus Nickelhydroxyd und dem überschüssigen Mercurioxyd ab, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle (wegen der giftigen Quecksilberdämpfe) und führt das zurückbleibende Nickeloxyd nach Seite 103 in Metall über, welches gewogen wird. Das Fitrat, welches Kobaltkaliumcyanid und Mercuricyanid enthält, behandelt man, wie sub *b* angegeben, mit Schwefelsäure und bestimmt das Kobalt als Metall.

Auch die Methode von Ilinsky und Knorre (B. B. 18). S. 669) 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 Huldshinsky,<sup>1)</sup> Vogels qualitative Reaktion auf Kobalt (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 135) zur quantitativen Trennung dieses Metalls von Nickel verwendet und dabei recht befriedigende Resultate erhalten.

## 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, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hg.

<sup>1)</sup> B. B. 34 (1901), S. 2050.

### 1. Bestimmung als Sulfid.

a) Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Lösung, welche keine oxydierenden Substanzen ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cl}$ , viel  $\text{HNO}_3$  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 kaltem Wasser, trocknet bei  $105-110^\circ\text{C}$  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* konzentrierte Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade 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  $17\%$ !

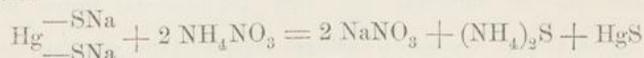
In einem solchen Falle verfährt man am besten nach Volhard

b) durch Fällen mit Ammonsulfid.

Die saure Merkurisalzlösung wird mit reinem Natriumkarbonat fast neutralisiert und dann mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Überschusse versetzt. Hierauf setzt man reinste Natronlauge (frei von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) 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 Goochtiiegel und wäscht so lange durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Waschwasser 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 Natriumsulfit<sup>1)</sup> 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 Goochtiegel, wäscht vollständig mit Wasser und dann dreimal mit Alkohol aus. Nun stellt man den Tiegel, nach Friedheim und Michaelis<sup>2)</sup> auf einem Glasreifüße 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 Niederschlage verbliebenen Schwefelkohlenstoff, indem man einmal mit Alkohol und dann einmal mit Äther wäscht. Durch gelindes Erwärmen verreibt man den Äther, trocknet bei 110° C und wägt.

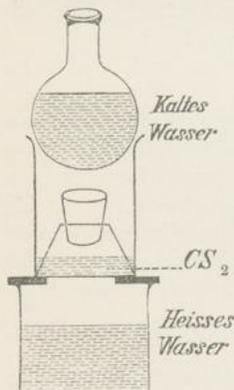


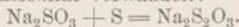
Fig. 32.

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%.

Will man Quecksilber in einem organischen Nichtelektrolyten 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 Ammonazetat hinzu, kocht,

bis sich das Quecksilberoxyd gelöst hat, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fügt Ammonazetat hinzu, kocht,

<sup>1)</sup> Durch Kochen des schwefelhaltigen Niederschlages mit Natriumsulfit wird letzteres in Natriumthiosulfat verwandelt:



<sup>2)</sup> Z. f. anal. Ch. 34 (1895), S. 526, ferner G. Vortmann: Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, Wien 1899, S. 28.

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  $110^{\circ}$  C wägt man.

## 2. Bestimmung als Chlorür ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Liegt eine Merkursalzlösung vor, so versetzt man sie mit Chlornatrium, verdünnt stark mit Wasser und filtriert nach zwölfstündigem Stehen durch einen Goochtiegel, trocknet bei  $105^{\circ}$  C und wägt. Enthält die Lösung Merkursalz, so reduziert man nach H. Rose das Merkursalz, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, mittels phosphoriger Säure zu Merkursalz.

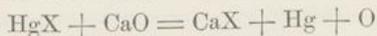
Ausführung: Die fast immer Salpetersäure enthaltende Quecksilberlösung versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit überschüssiger phosphoriger Säure, läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet bei  $105^{\circ}$  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  $50\text{ cm}$  lange und  $1.5\text{ cm}$  weite, beiderseits offene Glasröhre zunächst mit einem Asbestpfropfe, dann mit einer  $8\text{ cm}$  langen Schicht von reinem Kalk, hierauf mit einer innigen Mischung von gewogener Substanz und Kalk, und sodann mit einer  $30\text{ cm}$  langen Kalkschicht, die man mit einem Asbestpfropfe abschließt. Nach der Beschickung der Röhre zieht man das Ende derselben, hinter dem letztgenannten Asbestpfropfen, zu einer  $4\text{ mm}$  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 Péligröhre 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 Péligröhre, 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 Péligröhre ist meistens feucht; man leitet daher längere Zeit trockene Luft durch und wägt.

Die nach dieser ursprünglich von Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> 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%).

Obleich 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 Chloralkaliumröhre. Die Gewichtszunahme der letzteren gibt die im durchgesaugten Gase vorhandene Quecksilbermenge an.

### Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.<sup>2)</sup>

Quecksilber läßt sich aus saurer, neutraler und alkalischer Lösung durch Elektrolyse leicht quantitativ abscheiden, und zwar in

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 31 (1844), S. 385.

<sup>2)</sup> Luckow, Z. f. anal. Ch. 19 (1880) S. 15. Smith u. Knerr, Amer. chem. Journ. 8, S. 206. F. W. Clarke, B. B. 11 (1878), S. 1409. Rüderff, Z. f. angew. Ch. 1894, S. 388; Classen u. Ludwig, B. B. 19 (1886) S. 324. Vatmann, B. B. 24 (1891), S. 2750. Ferner Neumann, Theorie und Praxis der anal. Elek. d. Metalle, Halle 1897, S. 140.

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 eine Classensche matierte Platinschale, verdünnt auf 150 *cm* mit Wasser, fügt 2—3 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0.3—0.5 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 beendeter Elektrolyse wäscht man das Metall ohne Stromunterbrechung mit Wasser, nicht mit Alkohol und Äther! und gießt das Wasser so vollständig wie möglich von den Quecksilbertröpfchen ab. Den Rest des Wassers entfernt man durch Betupfen mit Fließpapier und trocknet nach A. Miolati<sup>1)</sup>, in einem Exsikkator, der geschmolzenes Kalihydrat und ein Schälchen mit etwas Quecksilber enthält. Auf diese Weise 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.<sup>2)</sup>

Bei der Elektrolyse des Merkurichlorides trübt sich häufig die Lösung infolge der Bildung von unlöslichem Merkurochlorid, 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 Na<sub>2</sub>S-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 Metalles statt.

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von A. Miolati an den Verfasser. Vergl. auch V. Borelli, *Rivista tecnica* V (1905), Heft 7.

<sup>2)</sup> Schon bei 20° ist die Tension des Quecksilberdampfes recht erheblich; sie beträgt nach Van der Plaats 0.00133 *mm*, Landolt, Börnstein, 3. Aufl. S. 132.

### Blei = Pb; At.-Gew. 206.9.

Bestimmungsformen: Bleioxyd (PbO), Bleisulfat (PbSO<sub>4</sub>), Bleiperoxyd (PbO<sub>2</sub>), in seltenen Fällen Bleichlorid (PbCl<sub>2</sub>).<sup>1)</sup>

#### 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 dekrepiert.

#### 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 Wasserbade so weit als möglich, erhitzt sodann über freier Flamme, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe 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 schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet bei 100° C und erhitzt durch Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel (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 Porzellantiegel, äschart 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 Wasserbade 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 Azetat 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 Porzellantiegel 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,

<sup>1)</sup> Vergl. Analyse des Vanadinites.

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 abzuscheiden, das Bleisulfid zu filtrieren mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen und zu trocknen. Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich auf ein Uhrglas, das Filter mit dem noch daran haftenden Rest des Niederschlages dagegen in einen geräumigen, schräg stehenden Porzellantiegel und erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme, bis das Filter vollkommen verascht ist. Jetzt fügt man die Hauptmenge des Niederschlages 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 Uhrglas, fügt 5—10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade soweit wie möglich, raucht dann die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade (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 Wasserbade 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 10%iger Schwefelsäure. Dieser Rückstand, der alles Blei als Sulfat, oft aber Kieselsäure (Gangart) und Baryumsulfat enthält, wird am besten mit einer konzentrierten Lösung von Ammonazetat, der man Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt hat,  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade digeriert, hierauf mit Ammonazetatlösung, 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 129 in Bleisulfat.

War die Menge des Bleies nur gering, so kommt man schneller zum Ziele, indem man die Azetatlösung des Bleisulfats in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft, die Ammonsalze im Luftbade verjagt und das zurückbleibende Bleisulfat wägt. Oder aber man versetzt die bleihaltige Azetatlösung mit etwas Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Essigsäure, nimmt dann mit Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab, am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit 1%iger Schwefelsäure, erhitzt im Luftbade und wägt.

### 3. Elektrolytische Bestimmung des Bleies als Bleiperoxyd ( $\text{PbO}_2$ ).

Viele neutrale Lösungen komplexer Bleisalze, ebenso eine neutrale Bleiazetatlösung 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 Bleies. 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.

Ausführung: Man bringt die Bleinitratlösung, welche nicht mehr als 0.2 g Blei enthalten soll, in eine Classensche Schale, deren innere Wandung mattiert ist, versetzt sie mit 15 *ccm* reiner Salpetersäure, vom spezifischen Gewicht 1.40, verdünnt auf 100 *ccm* und elektrolysiert in der Kälte mit sehr schwachem Strom, ca. 0.05 Ampère, 12—14 Stunden lang. Die Anordnung des Apparats ist genau so, wie bei der Elektrolyse des Nickels (S. 104) beschrieben; nur macht man die Schale zur Anode, indem man sie mit dem positiven Pol verbindet; die Spirale wird mit dem negativen Pol der Batterie verbunden.

Man setzt die Elektrolyse am besten des Abends in Gang und überzeugt sich am folgenden Morgen von der völligen Abscheidung des Bleies, indem man die Schale etwas mit Wasser auffüllt und beobachtet, ob sich nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch ein gelbbrauner Anflug an der Schalenwandung zeigt. Ist alles Blei niedergeschlagen,

was bei Innehaltung der obigen Bedingungen sicher der Fall sein wird, so wäscht man die Schale, ohne den Strom zu unterbrechen, mit Wasser 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  $180^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank und wägt als  $\text{PbO}_2$ . Die erhaltenen Resultate sind immer etwas zu hoch (das  $\text{PbO}_2$  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 ( $\text{PbO}$ ) übergeht, und dann zu wägen.<sup>1)</sup> Die so in diesem Laboratorium erhaltenen Zahlen lassen nichts zu wünschen übrig.

Belege: a) 10 *ccm* Bleinitratlösung enthaltend 0.0631 *g* Blei gaben  $\text{PbO}_2$ : 0.0734, 0.0731, 0.0735, 0.0733; im Mittel 0.07332, 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  $\text{PbO}_2$ : 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: Durch Anwendung von stärkerem Strom und Elektrolysieren in der Hitze ist die Elektrolyse in kürzerer Zeit beendet, aber die Resultate sind nach meiner Erfahrung nicht so günstig, wie nach der obigen Angabe.

Außer den oben erwähnten Bestimmungsformen läßt sich das Blei auch als Chromat und Chlorid bestimmen, die Methode hat indessen keine Vorzüge gegenüber den bereits geschilderten.

### Wismut = Bi; At.-Gew. = 208.5.

Bestimmungsformen: Wismutoxyd ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Wismut-sulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), 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

<sup>1)</sup> Vergl. W. C. May, Z. f. analyt. Ch. 14 (1875), S. 347.

als basisches Karbonat ab und verwandelt dieses durch Glühen in Oxyd.

Ausführung: Man verdünnt die Lösung mit Wasser (eine hierbei entstandene Trübung ist ohne Belang) und fügt Ammonkarbonat in geringem Überschusse hinzu, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht<sup>1)</sup> und wägt als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Enthält die Lösung, woraus das Wismut gefällt wurde, außer Salpetersäure noch andere Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Goochtiigel (oder durch ein bei  $100^\circ$  getrocknetes und gewogenes Filter), wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, hierauf mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, und dann mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aus,<sup>2)</sup> um eventuell beigemengten Schwefel zu entfernen.

Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff setzt man so lange fort, bis einige Tropfen der Waschlösung, auf einem Uhrglase im Wasserbade verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man mehrmals mit Alkohol aus, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, dann mit Äther, trocknet bei  $100^\circ \text{C}$  und wägt als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Die Destillation des Schwefelkohlenstoffes wird wie folgt ausgeführt: Man bringt von dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff des 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

<sup>1)</sup> 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 Porzellantiigel auf, verdampft zur Trockene, fügt dann die Hauptmenge des Niederschlags 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.

<sup>2)</sup> Entweder nach S. 124 oder nach S. 161.

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 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.<sup>1)</sup>

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 fünf-fache Menge 98%igen 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.

### 4. Bestimmung als Metall nach Vanino und Treubert.<sup>2)</sup>

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 (10%ig) versetzt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis sich die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollständig geklärt hat; man erhitzt dann, unter erneutem Zusatz

<sup>1)</sup> Pogg. Ann., 110, S. 425.

<sup>2)</sup> B. B. 31 (1898), S. 1303.

von Formalin und Natronlauge (10%ig) über freier Flamme,<sup>3)</sup> dekantiert wiederholt mit Wasser, dem man stets ein wenig Formalin zusetzt, kocht wieder auf und bewirkt durch Drücken mit einem Glasstabe, 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 Salpetersäure 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. = 63·6.

Bestimmungsformen: Kupferoxyd CuO, Kupfersulfür Cu<sub>2</sub>S, Metall Cu, Kupferrhodanür Cu<sub>2</sub>(CNS)<sub>2</sub>.

#### 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 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 Glasstabes entfernt werden kann, und wenn es schließlich doch gelingt, so bleibt am Gummi immer noch eine bestimmbare Menge hängen. Man verfährt daher

<sup>3)</sup> Häufig, besonders bei zu langem Kochen, färbt sich die Flüssigkeit gelb bis braun, was aber keinen Einfluß auf das Resultat hat.

besser wie folgt: Sobald so viel des Niederschlages wie möglich durch Ausspülen mit der Spritzasche entfernt ist, fügt man zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu und benetzt, durch Neigen der Schale und Reiben mit dem Glasstabe, 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 Ausgusse 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).<sup>1)</sup> 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 Niederschlages 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 das darin befindliche Wasser leitet (1 Minute), dann das kurze Rohr mit einem Gummischlauch und Glasstab verschließt und kräftig schüttelt. Sobald keine 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 hiebei das Filter immer voll hält. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis 1 *ccm*

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 168.

des Waschwassers mit Methylorange keine Rotfärbung mehr zeigt. 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 Roseschenschen Tiegel<sup>1)</sup> (von unglasiertem Porzellan),

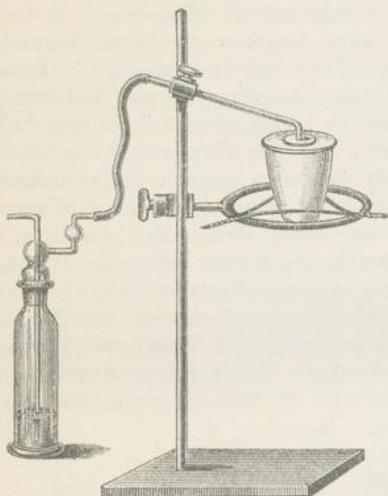
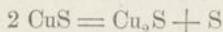


Fig. 33.

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. 33 ersichtlich auf, leitet einen trockenen Wasserstoffstrom durch (die Waschflasche ist mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt) und erhitzt zunächst über kleinem Flämmchen und schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners, bei welcher Temperatur das Kuprisulfid in Kuprosulfid übergeht:



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  $\text{SO}_2$  mehr wahrgenommen wird), so verstärkt man den Wasserstoffstrom so, daß 8 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche streichen (anfänglich gibt man dem Strome eine Geschwindigkeit von höchstens 4 Blasen pro Sekunde), löscht die Flamme, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen im Exsikkator. Das erhaltene Kuprosulfid muß braunschwarz bis schwarz aussehen und darf keine rotbraunen Stellen ( $\text{Cu}$  oder  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 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.

<sup>1)</sup> Noch viel praktischer ist es, Quarztiegel zu verwenden, weil man den ganzen Vorgang der Umwandlung des  $\text{CuS}$  in  $\text{Cu}_2\text{S}$  sehen kann.

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 Waschlösung bedeckt sein muß, ist der: Setzt man das feuchte Kupfersulfid der Luft aus, so wird es rasch oxydiert, und beim Aufgießen von Schwefelwasserstoff das durch Oxydation entstandene Salz ( $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) 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 Kuprosulfid in Kuprisulfid 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  $\text{CuO}$ . 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. Holthof<sup>1)</sup> gibt an, daß man völlig sulfatfreies Kupferoxyd erhält, wenn man das Kuprisulfid im schrägliegenden Porzellantiegel naß verbrennt.

### 3. Bestimmung als Rhodanür nach Rivot.<sup>2)</sup>

Die neutrale oder schwach schwefel- oder chlorwasserstoffsäure Lösung (oxydierende Körper dürfen nicht zugegen sein) versetzt man mit schwefliger Säure im Überschusse<sup>3)</sup> und hierauf tropfenweise, unter beständigem Umrühren mit Rhodanammonium in geringem Überschusse, wobei zuerst ein grünlicher Niederschlag von Kupri- und Kuprorhodanid ausfällt, der nach dem Umrühren rein weiß 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  $\text{SO}_2$ -haltigem, später mit reinem Wasser, bis das Filtrat nur

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Ch. 28 (1889), S. 680.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 38 (1854), S. 868, ferner: R. G. van Name, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901), S. 230 und Busse, Zeitschr. f. analyt. Ch. 17 (1878), S. 53 und 30 (1902), S. 122.

<sup>3)</sup> Statt schwefliger Säure, kann man auch Ammonbisulfit anwenden. Das Bisulfit stellt man dar durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit  $\text{SO}_2$ .

noch eine schwache Rötung mit Ferrichlorid 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 Kupfer-rhodanür läßt sich sogar bei 160° C ohne Zersetzung trocknen, erst bei 180° C beginnt die Zersetzung. Ausgezeichnete Dienste leisten die Gooch-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 Niederschlages 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. Gibbs<sup>1)</sup> in die analytische Chemie eingeführt.

Das Kupfer läßt sich aus saurer, alkalischer und neutraler Lösung mittels des Stromes abscheiden, aber nur die Abscheidung aus saurer Lösung ist von Belang. Am schönsten scheidet es sich aus einer salpetersäurehaltigen Lösung ab (Luckow,<sup>2)</sup> Hampe), wenn der Salpetersäuregehalt 8—10% nicht übersteigt.

Ausführung: Die Lösung des Sulfats oder Nitrats, nicht aber die des Chlorids, bringt man in eine Platinschale, deren innere Wandung mattiert und tadellos rein sein muß, fügt, falls eine neutrale Lösung vorliegt, 10 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·20 hinzu, füllt mit Wasser auf 100—150 *ccm* auf und elektrolysiert mit einem Strome von 0·2 Ampère,<sup>3)</sup> bei einer Klemmenspannung von 2·0 bis 2·5 Volt. Nach 12 Stunden ist die Fällung beendet, wovon man sich leicht überzeugen kann durch Nachgießen von Wasser und Beobachten, ob an der neubenetzen Fläche der Schale nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch Kupfer niedergeschlagen wird, was bei Anwendung von Kupfermengen bis zu 0·3 *g* nie der Fall ist. Nun wird, ohne den Strom zu unterbrechen, das Kupfer (genau wie bei Blei angegeben) ausgewaschen, bis keine Blasen mehr an der Anode auftreten. Dann erst wird der Strom unterbrochen und das Metall so rasch wie möglich mit Wasser, hierauf mit absolutem (über Kalk destilliertem) Alkohol gewaschen, durch ganz schwaches Er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1874), S. 334.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 1.

<sup>3)</sup> Man kann auch mit stärkeren Strömen, z. B. mit solchen von 1 bis 1·5 Ampère arbeiten, wodurch natürlich die Dauer der Elektrolyse wesentlich abgekürzt wird (0·4 *g* Cu lassen sich dann in 4—5 Stunden abscheiden). Will man die Elektrolyse über Nacht gehen lassen, so wendet man schwache Ströme an.

wärmen bei ca. 80° C getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikator gewogen.

Bemerkung: Das aus salpetersaurer Lösung abgeschiedene Kupfer ist von hellroter Farbe und kristallinischer Struktur und haftet sehr fest an der Schale. Bei der Einwirkung des Stromes nimmt die Säure, indem sie zu Ammoniak reduziert wird, ab. Bei Anwesenheit von zu wenig Säure und Überhandnehmen von Ammoniak scheidet sich das Kupfer als brauner, schwammiger, nicht fest haftender Überzug ab, so daß beim Auswaschen Teilchen davon losgelöst und fortgeführt werden und daher bedeutende Verluste entstehen. Besonders schön erhält man das Kupfer, wenn man dem Bade vor der Elektrolyse 1—2 *ccm* reinen Alkohol hinzufügt.

Enthielt die ursprüngliche Kupferlösung viel freie Salpetersäure, so verdampft man zur Trockene, fügt dann die vorgeschriebenen 10 *ccm* Salpetersäure hinzu, füllt auf 100—150 *ccm* auf und elektrolysiert. Enthielt aber die ursprüngliche Kupferlösung viel freie Schwefelsäure, so neutralisiert man mit Ammoniak und fügt dann die Salpetersäure hinzu etc. oder man unterwirft die schwefelsaure Lösung direkt nach dem Verdünnen mit Wasser der Elektrolyse und verfährt genau, wie oben angegeben. Die aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen Kupferüberzüge sind nicht so lebhaft rot wie die aus salpetersaurer Lösung erhaltenen; die Resultate sind aber ebenso gut. Ich will bemerken, daß man in der Wärme die Elektrolyse in beiden Fällen abkürzen kann, allein die Beschläge sind nie so schön, wie die in der Kälte erzeugten.

### Kadmium = Cd; At.-Gew. = 112.4.

Bestimmungsformen: Metallisches Kadmium, elektrolytisch; Kadmiumsulfat  $\text{CdSO}_4$ , Kadmiumoxyd  $\text{CdO}$ .

#### 1. Elektrolytische Bestimmung des Kadmioms.

Von allen Bestimmungsmethoden des Kadmioms 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 Jawein<sup>1)</sup> 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 Kadmiumhydroxyd

<sup>1)</sup> B. B. 12 (1879), S. 446.

vollständig gelöst hat, und hierauf noch ein wenig mehr der Cyankaliumlösung, verdünnt mit Wasser auf 100—150 *ccm* und elektrolysiert 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 Kadmium (wenn nicht mehr als 0·5 *g* vorhanden sind) als fest anhaftendes, mattes, fast silberweißes Metall abgeschieden. Nun unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit rasch ab,<sup>1)</sup> wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther, trocknet und wägt. Versuche, welche v. Girsewald ausführte, lieferten tadellose Resultate.

Bemerkung: Elektrolysiert man mit einem Strom von 0·5 Ampère, so wird nach 12 Stunden nicht alles Kadmium 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 Strome zu arbeiten, ist nicht zu empfehlen, weil sich das Metall dann in schwammiger Form absetzt und beim Auswaschen leicht etwas verloren gehen kann.

## 2. Bestimmung als Kadmiumsulfat.

Nächst der elektrolytischen, ist die Bestimmung des Kadmiums als Sulfat die beste. Ist das Kadmium an eine flüchtige Säure gebunden, so behandelt man die Verbindung in einem gewogenen Porzellantiegel mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Überschusse, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im Luftbade (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 Kadmiumsulfat zu zersetzen; es ist aber nicht nötig, so hoch zu erhitzen. Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, ist die Operation beendet. Das Kadmiumsulfat stellt eine rein weiße, in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit lösliche Masse dar.

Hat man das Kadmium aus einer Lösung als Sulfid abgeschieden, so bringt man den größten Teil des Niederschlages in einen

<sup>1)</sup> Man versäume nie, die abgegossene Flüssigkeit auf Kadmium zu prüfen. Zu diesem Zwecke leitet man  $H_2S$  in die abgegossene cyanalkaliumhaltige Lösung ein. Größere Mengen Kadmium geben sich durch das Entstehen eines gelben Niederschlages, geringe Mengen durch eine Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Ein vorheriges Ansäuern der Lösung mit Salzsäure ist, wie früher angegeben, ganz überflüssig.

geräumigen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Uhrglase und behandelt mit Salzsäure (1 : 3) im Wasserbade. 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 Wasserbade und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Resultate vorzüglich.

#### Die Abscheidung des Kadmiums als Sulfid.

Die oft empfohlene Bestimmung des Kadmiums als Sulfid muß, weil unbrauchbar, verworfen werden. Es ist nicht möglich, reines Kadmiumsulfid 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 5% zu hoch! Follenius<sup>1)</sup> suchte die Methode dadurch zu einer brauchbaren zu gestalten, daß er einen aliquoten Teil des getrockneten und gewogenen Niederschlages 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 vorhanden, so sublimierte dieses zum größten Teile fort, wodurch viel zu niedrige Resultate erhalten wurden. Auch geht es nicht an, das durch basisches Salz verunreinigte Kadmiumsulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bestimmen zu wollen, wie bei Zink und Kupfer angegeben, denn das Kadmiumsulfid ist so flüchtig, daß bedeutende Verluste entstehen würden.

Sehr zu empfehlen ist dagegen die Abscheidung des Kadmiums als Sulfid aus stark schwefelsaurer Lösung (auf 100 *ccm* Lösung 2—7 *ccm* konzentrierte Säure), weil man dadurch einen leicht filtrierbaren Niederschlag erhält, der durch Lösen in heißer Salzsäure (1 : 1) und Verdampfen mit Schwefelsäure ohne Verlust in Sulfat übergeführt und gewogen werden kann.

#### 3. Bestimmung als Kadmiumoxyd.

Kadmiumkarbonat und Kadmiumnitrat lassen sich durch heftiges Glühen leicht in Oxyd verwandeln.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. XIII. (1874), S. 422.

Man fällt das Kadmium aus seinen Lösungen, bei Siedehitze, mit Kaliumkarbonat in geringem Überschusse als Karbonat, läßt bei Wasserbadtemperatur längere Zeit stehen und filtriert nach dem völligen Absitzen des Niederschlages, wäscht mit heißem Wasser und trocknet. Von dem trockenen Niederschlage bringt man so viel wie möglich auf ein Uhrglas und stellt letzteres vorläufig beiseite. Das Filter, an welchem noch kleine Mengen des Niederschlages haften, wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und fängt die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel auf, verdampft zur Trockene, fügt jetzt die auf dem Uhrglase befindliche Hauptmenge des Niederschlages 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.<sup>1)</sup> Das so erhaltene Kadmiumoxyd stellt ein braunes Pulver dar, das ganz unsmelzbar, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist.<sup>2)</sup>

Bemerkung: Die Fällung des Kadmiums mittels Natriumkarbonat ist nicht statthaft, weil der Niederschlag dann immer Alkali zurtückhält, 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.

<sup>1)</sup> Filtriert man das Kadmiumkarbonat durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht im elektrischen Ofen, so geht die Umwandlung des Kadmiumkarbonates in Oxyd glatt von statten und man riskiert nie Verluste zu erleiden.

<sup>2)</sup> Das durch Glühen des Kadminumtrats erhaltene Oxyd stellt ein schwarzes kristallinisches Pulver dar.

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]<sup>1)</sup> in einer 200 *ccm* fassenden, mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale, in ca. 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man im Wasserbade 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 Metazinnsäure sich absetzen, filtriert und wäscht mit heißem selpetersäurehaltigem Wasser aus, trocknet und bestimmt das Zinn nach Seite 165. Das Filtrat versetzt man in der Kälte mit 3 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade 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 128. 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 Schlusse mit reinem Schwefelwasserstoffwasser, trocknet und bestimmt das Kupfer nach Seite 135 als  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Das Filtrat vom Kupfersulfid dampft man auf ein kleines Volumen ein, um den Schwefelwasserstoff völlig zu verjagen, oxydiert 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen (vgl. S. 72).

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 119. Zur Bestimmung des Nickels verdampft man das Filtrat des Zinksulfids zur Trockene, zerstört die Ammonsalze durch schwaches Glühen, löst den Glührückstand in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet aus dieser Lösung das Nickel, nach Seite 103, als  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  ab und bestimmt als Oxyd oder als Metall.

<sup>1)</sup> Die Bohrspäne sind meist mit Fett verunreinigt, weshalb man sie vor dem Abwiegen mit Äther wäscht. Vgl. S. 171 Fußnote.

## Trennung der Sulfobasen voneinander.

### 1. Trennung des Quecksilbers von Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium.

#### 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. 123, 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 123 beschrieben, das Quecksilber als Sulfid ab.

### 2. Trennung des Wismuts vom Blei und Kadmium.

#### a) Methode von Löwe.

**Prinzip:** Die Trennung beruht darauf, daß Wismutnitrat durch Wasser leicht in unlösliches basisches Salz verwandelt wird, während Blei- und Kadmiumnitrat hierbei keinerlei Veränderung erleiden.

**Ausführung:** Die Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure verdampft man im Wasserbade bis zur sirupdicken Konsistenz, fügt Wasser hinzu, rührt gehörig mit einem Glasstabe 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:  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NO}_3\text{OH}$  vollständig statt-

gefunden hat. Nun setzt man eine kalte Lösung von Ammonnitrat ( $1 \text{ NH}_4\text{NO}_3 : 500 \text{ H}_2\text{O}$ ) 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,<sup>1)</sup> fügt die Asche zur Hauptmasse hinzu, glüht anfangs gelinde, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners und wägt als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Aus dem Filtrat scheidet man das Blei nach Seite 128 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.<sup>2)</sup> Die gefällten Sulfide werden nun sofort filtriert, der Niederschlag bei  $100^\circ$  im Kohlensäurestrom getrocknet, so viel von dem Niederschlag 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. 146 angegebene Zersetzungsröhre R von schwerschmelzbarem Glase gebracht.<sup>3)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Noch besser ist es nach Seite 142, zu verfahren.

<sup>2)</sup> Durch den Zusatz der rauchenden Salpetersäure erhält man bemi Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  einen stark mit Schwefel verunreinigten Niederschlag, der aber viel leichter durch Brom zersetzt wird als die reinen Sulfide.

<sup>3)</sup> Dem Zersetzungsröhre 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 Kugelhöhre vorteilhafter.

Nun schaltet man die mit Brom<sup>1)</sup> beschickte Flasche A ein und leitet Kohlensäure durch; letztere führt Bromdampf mit, zunächst durch die mit Kalzitstücken gefüllte, aufrechtstehende Chlorkalziumröhre, 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 schießlich

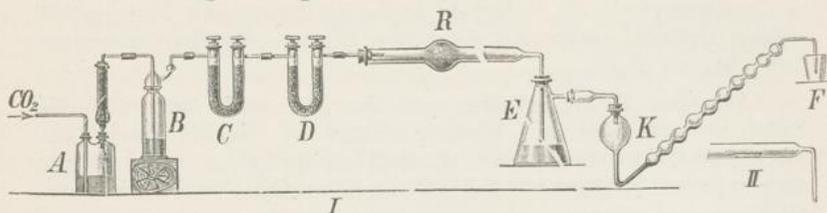


Fig. 34.

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 Spritze 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 hindüberdestilliert 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-Kugelhöhre K entweichende Brom leitet man in Alkohol, welcher sich im 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  $\text{PbBr}_2$  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 Wasserbade und schließlich

<sup>1)</sup> Das zu dieser Bestimmung zu verwendende Brom muß chlorfrei sein und wird wie folgt bereitet: 50–60 *cem* des käuflichen Broms versetzt man in einem gut schließenden Scheidetrichter mit einer 10%igen Bromkaliumlösung, schüttelt kräftig durch und trennt das Brom in einem Scheidetrichter von der wässerigen Alkalilösung. Das abgelassene Brom wäscht man noch zwei- bis dreimal mit Wasser und erhält das Brom so völlig chlorfrei.

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 128. 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 133 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 Überschusse, erwärmt gelinde und filtriert. Den Niederschlag von basischem Wismutkarbonat, der fast immer geringe Menge 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 133 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 135 als Kupfersulfür, oder man scheidet das Kupfer aus der schwefelsauren Lösung durch Elektrolyse ab nach Seite 138 und bestimmt als Metall.

Nach Fresenius und Haidlin läßt sich das Wismut recht gut mittels Cyankalium vom Kupfer trennen. Zu diesem Behufe wird die saure Lösung mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse 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 133 als Metall. Das kupferhaltige Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, um die Cyanverbindungen zu zerstören, und bestimmt das Kupfer elektrolitisch nach Seite 138.

### 4. Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse.

Diese Trennung beruht darauf, daß das Blei aus einer Lösung von bestimmtem Salpetersäuregehalte durch schwache Ströme quan-

titativ als  $\text{PbO}_2$  an der Anode abgeschieden wird, während sich das Kupfer entweder gar nicht oder nur teilweise 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 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·35—1·38 hinzu, verdünnt auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei 50—60° mit einem Strome von 1 bis 1·5 Ampère und einer Klemmenspannung von 1·4 Volt. Nach 3—4 Stunden ist meistens alles Blei an der Anode (Schale) in Form eines festhaftenden, braunen Überzuges als Peroxyd abgeschieden. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen (vgl. S. 131), und behandelt das  $\text{PbO}_2$  nach Seite 131. Die abgeheberte Lösung dampft man auf ca. 130 *ccm* ein, fügt Ammoniak zu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich mit dunkelblauer Farbe löst, hierauf 10 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·20 und elektrolysiert mit einem Strome von 1 Ampère bei 2·2—2·5 Klemmenspannung. Die Schale dient diesmal als Kathode, während man eine gewogene, mattierte Scheibenelektrode als Anode verwendet, damit, falls noch Spuren von Blei vorhanden sein sollten, diese bestimmt werden können. Letztere scheiden sich an der mattierten Scheibenelektrode ab. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen, aus und ermittelt das Gewicht des Kupfers und des  $\text{PbO}_2$ .

**Bemerkung:** Diese Methode liefert außerordentlich genaue Resultate. Bei größeren Bleimengen empfiehlt es sich, die Elektrolyse mit schwächeren Strömen, als oben angegeben, zu beginnen (ca. 0·5 Ampère) und nach einer Stunde die Stromstärke auf 1·5 Ampère zu erhöhen. So erhält man das Bleiperoxyd stets als fest anhaftende Schicht, während, wenn man die Elektrolyse mit starken Strömen beginnt, sich das Bleiperoxyd manchmal nicht festhaftend an der Anode abscheidet.

Sind nur kleine Mengen von Kupfer und Blei vorhanden, so führt man die Elektrolyse, wie bei Kupfer (S. 138) 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 Bleies von Kupfer und Kadmium (weniger gut von Wismut).

Man versetzt die Lösung der Nitate oder Chloride mit Schwefelsäure im Überschusse, verdampft, um die Salpeter- oder

Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, und bestimmt das Blei als Sulfat nach Seite 128.

### 5. Trennung des Kupfers von Kadmium.

#### a) Methode von A. W. Hofmann.<sup>1)</sup>

A. W. Hofmann erwähnt, daß man Kupfer und Kadmium voneinander trennen kann durch Kochen der beiden Sulfide mit Schwefelsäure (1 : 5), wobei das Kadmiumsulfid 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 Kadmiumsulfid, 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 Wasserbade, 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 135, als Sulfür bestimmt, oder in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch nach Seite 138, abgeschieden und gewogen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 115 (1860), S. 286.

Zur Bestimmung des Kadmiums fällt man aus den vereinigten Filtraten vom Kupfersulfid das Kadmium in der Kälte mit Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und bringt den größten Teil des nicht gewaschenen Niederschlages mittels eines Spatels in eine Porzellanschale, übergießt das Kadmiumsulfid mit Salzsäure (1 : 3), bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im Wasserbade bis zur völligen Lösung und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes. Nun stellt man die Schale unter den Trichter und löst das noch am Filter haftende Kadmiumsulfid durch Auftröpfeln 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<sup>1)</sup> und noch Schwefelsäure in geringem Überschusse hinzu verdampft im Wasserbade so weit als möglich, vertreibt hierauf den Überschuß der Schwefelsäure im Luftbade und bestimmt als Sulfat nach Seite 140.

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 137 als Rhodanür. Das Filtrat von Kupferrhodanür wird mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, gekocht, um das überschüssige Brom zu vertreiben, und hierauf das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und nach Seite 140 in Sulfat übergeführt und gewogen.

Resultate gut.

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Salpetersäure dient zur Oxydation der vorhandenen Filterfasern, welche, wenn nicht zerstört, eine teilweise Reduktion des Kadmiumsulfats bewirken.

### c) Methode von Fresenius und Haidlen.

(Die Cyankaliummethode.)

Man versetzt die neutrale Lösung beider Metallsalze mit Cyankalium bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Niederschlages, 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 Kadmium fällt als gelbes Sulfid, während Kupfer als Kaliumkuprocyanid in Lösung bleibt.<sup>1)</sup>

Da das so gefällte Kadmiumsulfid 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 Kadmiums 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 5—7 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und fällt das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte als leicht filtrierbares Kadmiumsulfid, welches nach Seite 140 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 135 als Sulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Bemerkung: Resultate gut, Methode jedoch sehr umständlich.

### d) Die Trennung des Kupfers von Kadmium durch Elektrolyse.

In den früheren Auflagen besprach ich diese Trennungsmethode nicht, weil ich die Methode nicht genügend kannte, bald erhielt ich

<sup>1)</sup> Das Kupfer bleibt aber nur dann quantitativ in Lösung, wenn mehr Cyankalium vorhanden ist, als erforderlich, um das komplexe Salz  $\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{K}_6$  zu erzeugen. Löst man das reine Kaliumcuprocyanid in viel Wasser auf und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, so wird es teilweise unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zersetzt, und zwar hängt die Menge des abgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{S}$  von der Verdünnung ab. Nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium wird kein Kupfersulfür abgeschieden. Eine konzentrierte wässrige Lösung von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$  wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (v. Girsowald, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902); ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 92.

vorzügliche Resultate, bald, aus mir damals unbekanntem Gründen, ganz unbrauchbare Zahlen. So fanden sich oft, namentlich bei kadmiumreichen Bädern, größere oder kleinere Mengen Kadmium beim Kupfer. Ich glaube nun, nachdem die Methode in meinem Laboratorium von R. Philipp gründlich geprüft worden ist, sie auf das wärmste empfehlen zu können.

Die Trennung wird, wie Neumann empfiehlt, in salpetersaurer Lösung ausgeführt.

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* Kadmium 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 Klemmspannung in 12—14 Stunden, bei Strömen von 1 bis 1·5 Amp. und 2·5—2·6 Volt in ca. 5 Stunden frei von Kadmium 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 Kadmiumnitrat in Sulfat zu verwandeln, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Seite 139 aus cyankaliumhaltiger Lösung elektrolytisch abgeschieden, oder mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, welches dann nach Seite 140 in Sulfat umgewandelt und gewogen wird.

Bemerkung: Enthält die Lösung, welche man der Elektrolyse unterwirft, auf 150 *ccm* erheblich mehr als 0·2 *g* Kadmium, so scheiden sich während des Auswaschens oft kleinere oder größere Mengen Kadmium auf das Kupfer aus; besonders stark, wenn die Anode tief in die Flüssigkeit taucht. Der Grund dieser nachträglichen Kadmiumabscheidung liegt in der Abnahme der Säurekonzentration, infolge der Verdünnung mit Wasser. Ist man daher genötigt, die Elektrolyse bei Anwesenheit von großen Kadmiummengen auszuführen, was bei kupferarmen Kadmiumlegierungen der Fall ist, so verfährt man, wie oben angegeben, nur wäscht man anfänglich statt mit Wasser, mit 2%iger Salpetersäure — 2(0—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* Kadmium 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 Kadmium; in einigen wenigen Fällen war eine minimale Spur Kadmium vorhanden, höchstens  $\frac{8}{10}$  *mg*.

## B. Abteilung der Sulfosäuren.

### Arsen, Antimon, Zinn.

(Selen, Tellur, Gold, Platin, Wolfram, Molybdän,  
Vanadin.)

Arsen = As; At.-Gew. = 75·0.

Bestimmungsformen: Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Arsenpentasulfid ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ), Magnesiumpyroarseniat ( $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ).

#### 1. Bestimmung als Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

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 Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert durch einen bei 105° C getrockneten Goochtiigel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 105° bis zu konstantem Gewicht und wägt das  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

#### 2. Bestimmung als Arsenpentasulfid ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) nach Bunsen.<sup>1)</sup>

Modifiziert von Fr. Neher.<sup>2)</sup>

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 Goochtiigel, wäscht mit Wasser völlig aus, dann mehrmals mit heißem Alkohol, um das nachherige Trocknen zu erleichtern, trocknet bei 105° C und wägt als  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Ein Auswaschen des Niederschlages 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

<sup>1)</sup> Ann. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

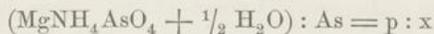
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII. (1893), S. 45. Vgl. ferner: Brunner und Tomicek, Monatshefte 8, S. 607; Me. Cay Zeitschr. f. anal. Ch. 27 (1888), S. 682 und J. Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 265 (1890), S. 65.

Trisulfid, wodurch das Resultat zu niedrig ausfällt. Versetzt man die Arsenlösung ohne vorherige Abkühlung zu rasch mit Salzsäure, so genügt die hierbei entwickelte Wärme, um das jedenfalls in der Lösung vorhandene Arsenpentachlorid zum Teil in Arsentrichlorid und Chlor zu spalten, wodurch man, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, ein Gemenge von Arsenpenta- und -trisulfid erhält.

### 3. Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat nach Levol.

Die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthalten muß, versetzt man, auf je 50 *ccm* Lösung, mit ca. 10—20 *ccm*  $\frac{1}{2}$  n. Ammonchloridlösung, hierauf tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 20 *ccm* Magnesiamixtur<sup>1)</sup> und dann mit  $\frac{1}{3}$  des Volums der Flüssigkeit an starkem Ammoniak, läßt 12 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, zuerst durch Dekantation und dann im Tiegel bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nun trocknet man den Niederschlag bei 110° und stellt den Tiegel in ein Luftbad (Porzellantiegel mit Asbestring, siehe S. 24, Fig. 11), so daß der Boden des Goochtiegels nur 2—3 *mm* vom Boden des äußeren Porzellantiegels entfernt ist, bedeckt den Niederschlag mit einer dünnen Schicht Ammonnitratpulver<sup>2)</sup>, erhitzt zuerst ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator als  $Mg_2As_2O_7$ . Resultate vorzüglich. Statt des Goochtiegels von Porzellan wendet man noch besser die Gooch-Neubauer-Platintiegel an und glüht im Luftbade wie oben angegeben.

Bemerkung: Da der durch Magnesiamixtur 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:



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

<sup>1)</sup> Die Magnesiamixtur 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*.

<sup>2)</sup> Anstatt Ammonnitrat anzuwenden, kann man den Tiegel mit einem durchlochtem Deckel versehen und im Sauerstoffstrom erhitzen.

Wägungsform ist die des oben geschilderten Pyroarseniats.

Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats  
nach Levol:

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 Bestimmung des Arsens.

Durch passende Verwendung der Gutzeitschen Reaktion (vgl. Bd. I., 4. Aufl., S. 193) ist es dem Verfasser und P. Commen gelungen, folgende kolorimetrische Arsenbestimmung auszuarbeiten, welche gestattet, in kürzester Zeit geringe Arsenmengen, wie sie in manchen Mineralwässern vorkommen, quantitativ an Ort und Stelle zu bestimmen.

Zur Ausführung der Bestimmung ist folgender Apparat erforderlich:

In das 15 ccm fassende Glas G (Fig. 35) mit seitlichem Hahnrohre bringt man 1—5 ccm des zu untersuchenden Wassers, das höchstens 15 mg  $As_2O_3$  im Liter enthalten soll, und hierauf einen sehr dünnen Streifen chemisch reinen Zinks,<sup>1)</sup> setzt das Trichterrohr T auf und beschickt letzteres bis dicht unter die kreisförmige Umbiegung des Kapillarrohres mit konzentrierter Schwefelsäure; dann hängt man einen kleinen Glaszylinder g, wie in der Zeichnung angegeben, ein. Auf dieses Zylinderchen bringt man einen dünnen Bausch von gleichmäßig gezupfter Glaswolle (w). Nun legt man eine Scheibe Silbernitratpapier, dessen Bereitung weiter unter angegeben ist, auf den breiten umgebogenen, mit einem Gummiring versehenen Rand des Trichterrohres T und dichtet durch Beschweren mit einem Bleiringe.<sup>2)</sup>

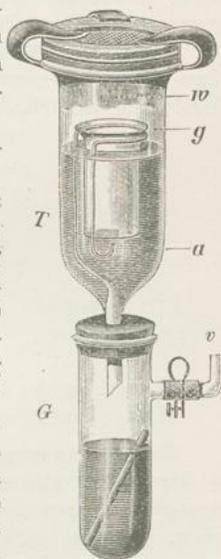


Fig. 35.

<sup>1)</sup> Die Zinkstreifen bereitet man sich durch Auswalzen von auf ca. 150° C erhitztem, ausgehämmerem Zink. Vgl. Bd. I., 4. Aufl., 137.

<sup>2)</sup> Klammern, wie in der Figur angegeben, zur Befestigung des Bleirings, sind recht praktisch, können aber auch weggelassen werden.

Hierauf läßt man durch das seitliche Hahnrohr mittels eines langstieligen Trichters, von dem nur das untere Ende (v) in der Figur angegeben ist, 10 *ccm* Schwefelsäure (1·5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 8·5 *ccm* Wasser) auf einmal einfließen. Sofort beginnt eine regelmäßige Gasentwicklung. Die Silbernitrat-scheibe färbt sich bei Anwesenheit von nur  $\frac{1}{100}$  *mg*  $\text{As}_2\text{O}_3$  nach wenigen Minuten deutlich gelb und nach 20 Minuten ist die Operation beendet. Die Silbernitrat-scheibe bringt man sofort in den Exsikkator und bewahrt vorläufig auf. Hierauf öffnet man den Hahn, entfernt die Trichterröhre T, reinigt dieselbe aber nicht (sie kann so zu einer ganzen Reihe von Bestimmungen verwendet werden), reinigt das Reagenzglas und wiederholt den Versuch unter Anwendung verschiedener Arsenlösungen von bekanntem Gehalt. Man erhält so eine Reihe von gefärbten Scheiben von immer tieferer Nuance, welche 1—2 Tage im Dunkeln im Exsikkator unverändert aufbewahrt werden können. Durch Vergleichung der durch die Probelösung erzeugten Färbung mit der durch die Normallösungen erzeugten findet man leicht den Arsengehalt derselben.

Als Normallösung verwendet man eine solche, welche im Liter 20 *mg* Arsenitrioxyd gelöst enthält, und benützt davon zur Herstellung der Skala:

0·05 <i>ccm</i>	=	0·001 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$
0·1 <i>ccm</i>	=	0·002 <i>mg</i>
0·15 <i>ccm</i>	=	0·003 <i>mg</i>
⋮		⋮
1·00 <i>ccm</i>	=	0·02 <i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Comment fand:

	I	II	III	
Berechnet	14·08	28·1	52·18	<i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$ pro 1 l.
Kolorimetrisch	15·0	27·5	50	<i>mg</i> $\text{As}_2\text{O}_3$ „ 1 l.

Zur Bestimmung des Arsens in einem Mineralwasser genügen in der Regel 100 *ccm*, die man in einer Porzellanschale auf ein möglichst kleines Volum verdampft und mit Schwefelsäure neutralisiert. Die so erhaltene Lösung spült man vorsichtig in das Zerstellungsgefäß und verfährt dann, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Silbernitrat-scheiben stellt man eine kalt-gesättigte Kaliumchloratlösung dar, sättigt diese mit Silbernitrat, tränkt reines Filtrierpapier damit und trocknet im Vakuum über Chlorkalzium im Dunkeln. Die so getrockneten Scheiben taucht man ein zweites Mal in das Silbernitratbad und trocknet wieder. Derartig vorbereitete Scheiben halten sich im Dunkeln unbegrenzt lang.

Unterläßt man den Kaliumchloratzusatz, so gelingt es nicht, rein weiße Scheiben zu erhalten; sie färben sich grau violett, wodurch die Schärfe der Reaktion bedeutend herabgemindert wird.

### Antimon = Sb; At.-Gew. = 120·2.

Bestimmungsformen: Antimontrisulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), Antimon-tetroxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) und als Metall.

#### 1. Bestimmung als Trisulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

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  $280-300^\circ\text{C}$  getrockneten und gewogenen Goochiegel, wäscht den Niederschlag durch vier- bis fünfmalige Dekantation mit  $50-70\text{ ccm}$  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 aus. Zunächst geht, wie F. Henz<sup>1)</sup> 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 unwägbareren Spuren von Antimonsulfid. Sobald man diesen Punkt erreicht hat, ist das Auswaschen beendet.<sup>2)</sup>

Nun wird der Niederschlag nach F. Henz am besten wie folgt weiter behandelt:

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1903, S. 22; ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 18.

<sup>2)</sup> Vortmann und Metzel (Z. f. analyt. Ch. 44 [1905], S. 526) haben die wertvolle Beobachtung gemacht, daß man beim Fällen des Antimons mittels  $\text{H}_2\text{S}$  aus stark salzsaurer 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 Hydrosolbildung einzugeben. Sie beschreiben die Fällung wie folgt: „Die Lösung, welche das Antimon enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und zwar mit  $24\text{ ccm}$  auf je  $100\text{ ccm}$  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

Man bringt den Tiegel mit dem möglichst trocken gesogenen Niederschlag in das Rohr R, Fig. 36, das sich in einem kleinen

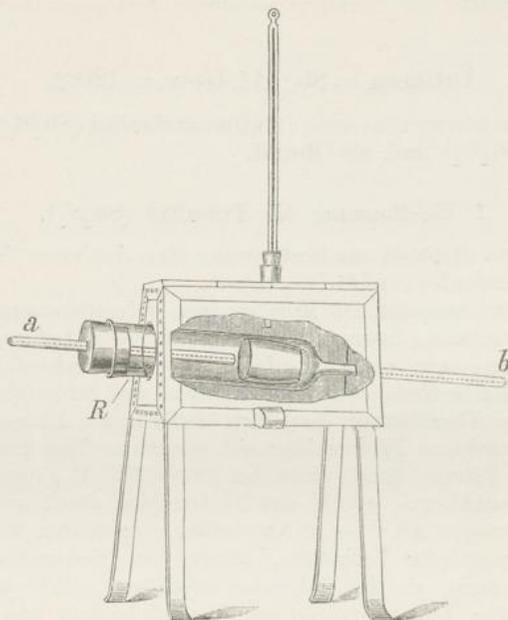


Fig. 36.

18 *cm* langen und 10 *cm* hohen keilförmigen, mit Asbestpappe überzogenen Trockenschrank befindet. Hierauf verschließt man das Rohr

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 rötter 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 schüttele 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

R mit dem mit der Gaseinleitungsröhre 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 Rosetiegeldeckel versehen, der durch Umwickeln des Rohres a mit einem Streifen Asbestpapier in seiner Lage festgehalten wird.

Nun verdrängt man die Luft durch rasches Einleiten von trockenem, luftfreiem<sup>1)</sup> Kohlendioxyd und erhitzt 2 Stunden lang 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

---

dort anhaftende Sulfid abzuspielen. Beim Verdünnen entsteht fast immer eine gelbe Trübung. Der Grund hierfür 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 Goochtiigel 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.

<sup>1)</sup> 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. 37, S. 160.

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 Hahnenrohr und gießt Wasser durch die obere Kugel ein, bis es durch das Hahnenrohr auszufließen beginnt, worauf der Hahn zugedreht 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.

und erhitzt weitere 2 Stunden lang auf 280–300° C, indem man beständig trockenes Kohlendioxyd einleitet.

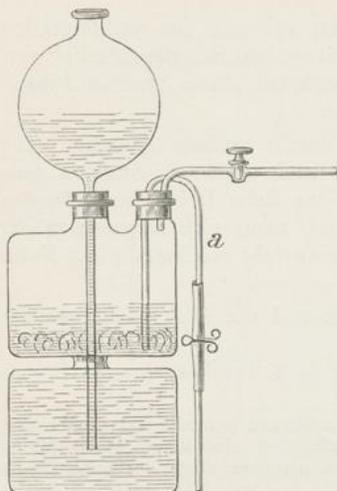


Fig. 37.

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 Trisulfid<sup>1)</sup> 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 Tiegel<sup>2)</sup> offen in die Wage und wägt nach halbständigem Stehen. Das Antimonsulfid ist durchaus nicht hygroskopisch. Durch nochmaliges Erhitzen im Kohlendioxydstrome findet in der Regel keine Gewichtsänderung statt.

## 2. Bestimmung als Tetroxyd (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Bunsen).

Diese Methode wurde erst von Bunsen<sup>3)</sup> empfohlen, später aber wieder aufgegeben, weil er sie für ungenau hielt.<sup>4)</sup> Durch die Versuche von Brunk,<sup>5)</sup> Rössing<sup>6)</sup> und Henz<sup>7)</sup> zeigte sich jedoch, daß die Methode, wenn richtig ausgeführt, durchaus zuverlässige

<sup>1)</sup> Nach Paul (Zeitschr. f. anal. Ch. 31 [1892], S. 540) führt man die Umwandlung des Antimonpentasulfides 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.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1858) 106, S. 3.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1878) 192, S. 316.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. (1895) XXXIV, S. 171.

<sup>6)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. (1902) XLI, S. 9.

<sup>7)</sup> loc. cit.

Resultate gibt. 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. Nach Henz verfährt man wie folgt: Das in der Hitze gefällte Antimonsulfid wird abfiltriert und um etwa beigemengten Schwefel zu entfernen mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther<sup>1)</sup> 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 und oxydiert vorsichtig auf dem Wasserbade mit aufgelegtem Uhrglase, zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und endlich mit rauchender Salpetersäure. Die Oxydation mit der rauchenden Säure wird so lange fortgesetzt, bis aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt ist. Hierauf verdampft man im Wasserbade zur Trockene und verjagt schließlich den größten Teil der Schwefelsäure durch Erhitzen im Tiegelluftbade Fig. 11, S. 24. Die letzten Spuren von Schwefelsäure werden entfernt, indem man den Niederschlag nach wiederholtem Zusatz einiger Kristalle von Ammonitrat im bedeckten Tiegel erhitzt, bis sich darin keine größeren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Um nun etwa vorhandene Spuren organischer Substanz sicher zu beseitigen, fügt man, wie es Bunsen zuerst vorschrieb, ein wenig Quecksilberoxydpaste hinzu, dampft im Wasserbade vollständig ein, stellt den offenen Tiegel in die Öffnung einer schräg gehaltenen Asbestscheibe und erhitzt unter gutem Abzug langsam über freier Flamme, und dann mit der vollen Flamme eines Teclubrenners. Dabei muß man peinlich darauf bedacht sein, daß keine reduzierenden Gase der Flamme in den Tiegel gelangen, da alsdann sofort Reduktion zu flüchtigem Trioxyd stattfindet und man ganz erhebliche Verluste hat. Zum Schlusse erhitzt man den Tiegel einige Minuten vor einem kräftigen Gebläse, um die letzten Spuren des Oxydationsmittels zu entfernen. In der Hitze ist das Antimon-tetroxyd gelb, nach dem Erkalten aber fast rein weiß. Nach dem Erkalten im Exsikkator, läßt man den Tiegel mit dem Tetroxyd

<sup>1)</sup> Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 263 (1891), S. 372.

20 Minuten in der Wage stehen und wägt. Das Tetroxyd ist nicht hygroskopisch, wie Finkener<sup>1)</sup> behauptet hat. Dagegen nimmt der große Porzellantiegel nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator oft um 2—3 mg an Gewicht zu, während er in der Wage steht.

Man erhält nur dann richtige Resultate, wenn man mit dem Wägen wartet, bis der Tiegel, mit und ohne Tetroxyd, keine Gewichtsänderung mehr zeigt.

F. Henz fand bei Anwendung von 0·1855 g Antimon (in Form von Natriumsulfantimonit) in zwei Versuchen: 0·1854 und 0·1852 g Antimon.

Bei dem ersten Versuche wurde der durch Oxydation des Antimonsulfids mit Salpetersäure erhaltene Rückstand, ohne vorheriges Abrauchen mit Ammonnitrat, direkt mit Quecksilberoxyd geglüht, und zwar 2 Stunden über dem Teclubrenner und 1½ Stunden vor dem Gebläse. Bei dem zweiten Versuche, bei welchen das Abrauchen mit Ammonnitrat vorgenommen wurde, trat nach 1½stündigem Glühen über dem Teclubrenner und 15 Minuten langem Glühen vor der Gebläseflamme Gewichtskonstanz ein.

Man erkennt hieraus den großen Vorteil des Abrauchens mit Ammonnitrat. Die Dauer des Glühens wird ganz wesentlich abgekürzt.

### 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,<sup>2)</sup> dann von Luckow<sup>3)</sup> beschriebene, später von Classen und Reiß<sup>4)</sup> verbesserte Methode recht brauchbar; sie ist aber nach den in diesem Laboratorium gewonnenen Erfahrungen nicht so genau wie die beiden vorstehenden, namentlich weniger genau als die Trisulfidmethode.

Unterwirft man eine Lösung von Natrium- oder Ammonium-sulfoantimonit der Elektrolyse in der Kälte mit Strömen von 0·05 – 0·1 Ampère, bei Anwendung von Scheibenanode und Schalenkathode von 1 qdm Fläche und 1 Volt Spannung, so scheidet sich das Antimon als stahlgraue, 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

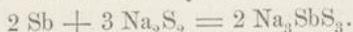
<sup>1)</sup> Mitteilungen aus d. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 7 (1889), 80. Ref. Classen, Ausgew. Methoden I, S. 144.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 18 (1879), S. 587.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 13.

<sup>4)</sup> B. B. 14 (1881), S. 1629; ferner B. B. 17 (1884), S. 2474.

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 wird <sup>1)</sup>:



Es handelt sich also darum, die Bildung des Polysulfids während der Elektrolyse zu verhindern. Lecrenier <sup>2)</sup> erreicht dies in sehr wirksamer Weise durch Zusatz von Natriumsulfit zum Bade, wodurch das Polysulfid in Thiosulfat verwandelt wird:



Ost und Klapproth <sup>3)</sup> führten die Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas aus, wodurch das Polysulfid von der Kathode ferngehalten wurde. Am wirksamsten aber verfährt man nach F. Henz <sup>4)</sup> und Hollard durch Verwendung von Cyankalium, welches das Polysulfid in Alkalirhodanat verwandelt:



Ausführung: Man löst das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimonsulfid in möglichst wenig Schwefelnatrium, <sup>5)</sup> fügt hierauf 50 *ccm* überschüssige Schwefelnatriumlösung und 2 *g* Cyankalium hinzu, verdünnt auf ca. 150 *ccm*

<sup>1)</sup> Ost und Klapproth, Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 13 (1889), S. 1219.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

<sup>4)</sup> Inaug. Dissert. Zürich (1903), S. 35, und Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 31. Ferner Hollard, Bull. Soc. Chim. Paris 29 (1903), S. 266.

<sup>5)</sup> Zur Bereitung der Schwefelnatriumlösung verfährt man wie folgt: Aus durch Alkohol gereinigtem Natronhydrat bereitet man eine wässrige Lauge vom spezifischen Gewichte 1,35, bringt sie in einen langhalsigen Kolben, so daß die Lösung den unteren Teil des Halses erreicht, und leitet unter möglichstem Luftabschlusse (doppelt durchbohrter Kork) rasch 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 Kolbenbauches verhalten wie 218:1000) mehr eintritt, was leicht an dem Stande der Flüssigkeit im Kolbenhalse erkannt wird. Nun filtriert man die hellgelb, ja bisweilen rot gefärbte Flüssigkeit, worin Sulfide (Eisen, Nickel, Silber) suspendiert und wahrscheinlich zum Teil als gefärbte Sulfosalze gelöst sind, ab, dampft das Filtrat rasch in einer Platin- oder dünnwandigen Porzellan- schale ein, bis eine Kristallhaut zu entstehen beginnt, gießt die heiße Lösung in vorgewärmte, kleine, etwa 30 *ccm* fassende Flaschen mit Glasstöpsel und dichtet mit Paraffin. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich große tetragonale Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$  ab. Die so luftdicht abgeschlossene Lösung hält sich unbegrenzt lange. Interessant ist, daß die Mutterlauge vorzugsweise Natriumsulphydrat ( $\text{NaSH}$ ) enthält. Durch Einkochen der Lösung entweicht sehr wenig Schwefelwasserstoff (F. Henz). F. Wegelin fand nach stundenlangem Kochen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge im Wasserstoffstrom 69%  $\text{NaSH}$  und 31%  $\text{Na}_2\text{S}$  in der Lösung.

und elektrolysiert in der Kälte mit einem Strome von 1 Volt und 0·05 bis 0·1 Ampère. Setzt man die Elektrolyse abends in Gang, so ist sie, vorausgesetzt, daß nicht mehr als 0·15 g Antimon zugegen sind, am nächsten Morgen beendet. Um sich aber von der vollständigen Abscheidung des Antimons zu überzeugen, gießt man die Flüssigkeit in eine andere Schale und elektrolysiert weiter eine Stunde lang. Sollte sich hierbei noch eine Spur Antimon abscheiden, so wird die Schale mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen, bei ca. 80° getrocknet und gewogen.

F. Henz, welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, erhielt stets etwas zu hohe Resultate, ca 1·5—2% höher als die Theorie. Wurde aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon gelöst, als Trisulfid abgeschieden und gewogen, so fand er jedesmal die theoretische Antimonmenge, beweisend, daß der elektrolytisch abgeschiedene Niederschlag alles Antimon enthielt. Löst man aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon in Alkalipolysulfid, wie es A. Fischer<sup>1)</sup> tat, 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.

Was die zu hohen Resultate bedingt, ist noch nicht aufgeklärt.

Bemerkung: Führt man die Elektrolyse in der Wärme (70—80° C) mit Strömen von 1 bis 1·5 Ampère und 2·5—3·2 Volt Klemmenspannung aus, so werden die Elektrolysen wohl viel rascher beendet (0·35 g Antimon lassen sich in 1½ Stunden niederschlagen).

Das Reinigen der Elektroden. Um das Antimon von den Elektroden zu entfernen, erwärmt man sie, nach Ost,<sup>2)</sup> mit einem Gemische von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und einer gesättigten wässrigen Lösung von Weinsäure. Diese Lösung bleibt lange brauchbar.

Zinn = Sn; At.-Gew. = 119·0.

Bestimmungsformen: Zinndioxyd (SnO<sub>2</sub>), Metall (Sn).

<sup>1)</sup> B. B. 36 (1903), S. 2348.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 827.

### 1. Bestimmung als Zinndioxyd ( $\text{SnO}_2$ ).

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 Busse<sup>1)</sup> 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  $\text{SnO}_2$ .

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  $\text{SO}_2$  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, 4. Aufl., S. 217) in Lösung<sup>2)</sup> geht, ebenso aber auch größere Mengen Kupfer und Eisen. Man versetzt daher die tiefbraun gefärbte Lösung mit einer

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1878) 17, S. 53.

<sup>2)</sup> 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 Natriumsulfit<sup>1)</sup> und erwärmt gelinde, bis sie nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint, filtriert die nun quantitativ ab-  
geschiedenen 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 Sulfbasen 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 168 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. 163 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 Sulfbasen etc. angegebenen Methoden weiter untersucht.

<sup>1)</sup> Durch Erwärmen der Polysulfid enthaltenden Lösung mit Natriumsulfit wird ersteres zu Monosulfid reduziert, worin Kupfer- und Eisensulfid unlöslich sind.

Zur Bestimmung des Zinns werden die beiden Lösungen von Natriumsulfotannat vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, das ausgeschiedene Schwefelzinn nach Seite 168 in primärem Ammonoxalat gelöst und das Zinn elektrolytisch abgeschieden.

### b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

#### α) Die Lösung enthält nur Zinn.

Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalz (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 Ammonnitrat (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,<sup>1)</sup> trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als  $\text{SnO}_2$ .

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 verfährt, wie oben angegeben.

Ferner läßt sich das Zinn nach J. Löwenthal<sup>2)</sup> 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;<sup>3)</sup> dann setzt man tropfenweise verdünnte Salpetersäure hinzu, bis die Lösung eben wieder rot gefärbt wird, fügt noch Ammonnitrat bei (20 *ccm* konzentrierter Ammoniak mit Salpetersäure genau neutralisiert), verdünnt auf ca. 300 *ccm*, erhitzt längere Zeit zum Kochen, filtriert und wäscht mit heißem, ammonittrathaltigem Wasser, trocknet, glüht und wägt als  $\text{SnO}_2$ . Diese Methode wendet man an, wenn die Lösung geringe Mengen alkalische Erden enthält; letztere bleiben in Lösung. Statt Ammonnitrat hat man auch Natriumsulfat als Aussalzmittel 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.

<sup>1)</sup> Das Ammonnitrat verhütet die Entstehung von löslicher, amorpher Zinnsäure, wirkt also aussalzend, vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 76.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Ch. 56 (1852), S. 366.

<sup>3)</sup> Die überschüssige Säure darf man nicht durch Eindampfen entfernen, weil Zinnchlorid sich dabei merklich verflüchtigt.

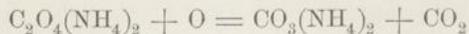
β) Die Lösung enthält außer Zinn Metalle der vorhergehenden Gruppen oder auch organische Substanzen.

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 Niederschlag 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 einigem Erkalten ein erbsengroßes Stück Ammonkarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel, erhitzt wieder und wägt nach dem Erkalten als  $\text{SnO}_2$ . Selbstverständlich wiederholt man das Erhitzen mit Ammonkarbonat und das Wägen, bis man konstantes Gewicht erhält.

Bemerkung: F. Henz<sup>1)</sup> 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 Zinnsulfid in Salzsäure zu lösen und, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen in einem Kolben mit Rückflußkühler vertrieben ist, das Zinn nach  $\alpha$  als Zinnhydroxyd abzuscheiden und zu bestimmen.

## 2. Bestimmung des Zinns als Metall.

Ganz vorzüglich läßt sich das Zinn nach Classen<sup>2)</sup> aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxyalats durch Elektrolyse abscheiden. Man muß nur dafür sorgen, daß stets freie Oxalsäure zugegen ist. 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, ja das bereits ausgeschiedene Zinn geht allmählich wieder in Lösung. Man muß daher das Alkalischerwerden des Bades vermeiden; dies geschieht am

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 39.

<sup>2)</sup> Quant. Anal. durch Elektrolyse. 3. Aufl. S. 104, und ausgewählte Methoden I, S. 169.

besten nach F. Henz durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, welche das gebildete Ammonkarbonat zerstört und aus dem Ammonoxalat Oxalsäure in Freiheit setzt. Ein geringer Überschuß an Schwefelsäure schadet nicht.

Diese prächtige Methode hat bis jetzt wenig Anwendung in der analytischen Chemie gefunden, weil im Gange der Analyse es sich meistens darum handelt, das Zinn aus der Lösung des Ammonium- oder Natriumsulfosalzes abzuscheiden und man keine bequeme Methode besaß, um das Sulfostannat in das Doppelammoniumoxalat zu verwandeln. Man zog es daher vor, das Zinn direkt aus der Lösung des Ammoniumsulfostannats, durch Elektrolyse abzuscheiden. Seitdem es F. Henz<sup>1)</sup> gelungen ist, das Zinn, wenn es in Form von Alkalisulfostannat vorliegt, glatt in das Ammoniumdoppeloalat überzuführen, lasse ich das Zinn jetzt immer aus der Lösung des Ammoniumdoppeloalats abscheiden und bestimmen. Diese Methode ist derjenigen, bei welcher das Zinn durch Elektrolyse des Ammoniumsulfostannats ermittelt wird, weit überlegen.

Nach der letzteren Methode scheidet sich das Zinn sehr häufig schwammig aus, wodurch das Auswaschen und Trocknen sehr erschwert wird<sup>2)</sup> und, was noch schlimmer ist, die Platinelektroden werden stark angegriffen.<sup>3)</sup> Nach der Oxalatmethode aber scheidet sich das Zinn stets als silberweiße, an der Kathode fest anhaftende Metallschicht ab.

**Ausführung:** Im Gange der Analyse handelt es sich meistens darum, das Zinn aus der Lösung des Alkalisulfostannats (vgl. S. 166) abzuscheiden. Nach F. Henz verfährt man hiebei wie folgt: Man säuert die konzentrierte Lösung des Alkalisulfostannats mit verdünnter Essigsäure an, wobei gelbbraunes bis hellgelbes Zinnsulfid ausgefällt wird. Sofort nach der Fällung versetzt man den Brei mit einer heißen Lösung von primärem Ammonoxalat, und zwar für je 0.1 g Zinn mit 3.2 g Oxalsäure und 3.5 g Ammonoxalat, beide zusammen gelöst in ca. 100 ccm heißem Wasser. Das Sulfid löst sich augenblicklich zu einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sich nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, schwach trübt, was aber durchaus ohne Belang ist. Diese Lösung unterwirft man in der Kälte der Elektrolyse mit einem Strome von 0.3 bis 0.4 Ampère (entsprechend 2,8—3,5 Volt Klemmenspannung). Nach sechs Stunden ist die Hauptmenge des Zinns ausgeschieden. Im Laufe der Elektrolyse, wird das Bad infolge der Spaltung des Ammonoxalates in Kohlendioxyd und Ammoniak, alkalisch, wodurch, namentlich bei Gegenwart von viel Zinn, eine Ausscheidung von Zinnsäure

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> Medicus & Mebold, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, S. 690.

<sup>3)</sup> Ost. Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 327.

stattfinden kann. Man setzt daher von Zeit zur Zeit etwas Oxalsäure hinzu, wodurch etwa ausgeschiedene Zinnsäure sofort gelöst wird.

Nun elektrolysiert man weiter mit einem Strom von ca. 1 Am-père. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hat sich alles Zinn abgeschieden. Man wäscht, ohne Stromunterbruch mit Wasser, dann mit Alkohol, trocknet und wägt.

Viel schneller läßt sich die Elektrolyse in der Hitze bei ca. 60° C durchführen. In diesem Falle setzt man die Oxalsäure nach ca. 2 Stunden hinzu und setzt die Elektrolyse noch ca. 1 bis 2 Stunden lang fort, nach welcher Zeit 0.1—0.2 g Zinn sicher abgeschieden sein werden. Man muß nur das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzen. Zum Schlusse der Elektrolyse ist das Bad vollkommen klar, nur im Falle die ursprüngliche Lösung Polysulfid enthielt, bleibt Schwefel darin suspendiert, der jedoch die Richtigkeit der Resultate in keiner Weise beeinflusst. Will man aber diese Ausscheidung des Schwefels vermeiden, so verfährt man wie folgt: Man erhitzt die gelb bis braun gefärbte Lösung des Natriumsulfostannats bis fast zum Sieden und fügt 30 *ccm* einer konzentrierten Natriumsulfidlösung bis zur Entfärbung hinzu, und verfährt weiter wie oben angegeben.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind tadellos.

#### **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 hiefür ist die Fahlerzanalyse, siehe diese.

#### **Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium 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, 4. Aufl. S. 149).

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 Bohrspänen, <sup>1)</sup> 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 165 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

<sup>1)</sup> Da die Bohrspäne meist durch Öl verunreinigt sind, so wäscht man sie vor dem Abwägen 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. 38). 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 herabtröpft. 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.

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  $\text{SnO}_2$  zu ermitteln, bestimmt man, wie weiter unten angegeben, nach Oettel in einer besonderen Probe das  $\text{P}_2\text{O}_5$  und zieht dessen Gewicht von dem des  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$  ab.

Die erhaltenen fremden Oxyde löst man in wenig Salpetersäure (bei Anwesenheit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 127. Das Filtrat vom Bleisulfat befreit man durch Erwärmen von Alkohol, scheidet das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ab und bestimmt es nach Seite 135 als  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Im Filtrat des Kupfersulfids können sich Eisen, Aluminium und Zink (eventuell auch Mangan) befinden. Man verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen, 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,<sup>1)</sup> wobei Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt, die nach Seite 88 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. 107), in Oxyd und wägt.

Zur Bestimmung des Phosphors verfährt man am besten nach Oettel.<sup>2)</sup> Ca. 2—5 *g* Substanz werden, wie oben angegeben, mit Salpetersäure zersetzt und die, allen Phosphor als Phosphorsäure

<sup>1)</sup> 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 111 oder 113 angegebenen Methoden.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung (1896), S. 19.

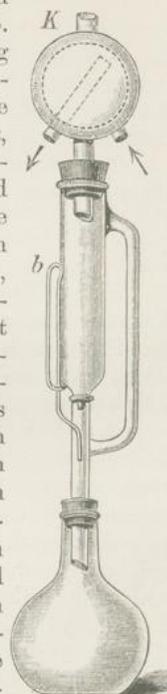


Fig. 38.

enthaltende, unreine Zinnsäure wird abfiltriert, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche der Hauptmasse zugefügt und gegliht. Nach dem Erkalten mischt man die Substanz mit der dreifachen Menge Cyankalium, bedeckt den Tiegel und schmilzt; dabei wird die Zinnsäure zu Metall reduziert:



während sich das  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Kaliumphosphat in der Schmelze befindet.

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 0.2 bis 0.25 Ampère in der Kälte und wäscht nach zwölf Stunden ohne den Strom zu unterbrechen. An der Anode befindet sich alles Blei als  $\text{PbO}_2$  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.<sup>1)</sup>

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 Schwefelwasserstoff, 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 Auftrüpfeln 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.<sup>2)</sup>

Nun bedeckt man den Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglase und leitet auf dem Wasserbade so lange Chlor ein, bis alles Alkali zersetzt ist, wozu  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde 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 Deziagramm 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

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

<sup>2)</sup> Wären außer Arsen und Antimon nur Alkalien oder alkalische Erden in der Lösung, so würde man die Anfüllung mit  $H_2S$  weglassen, und direkt zur Oxydation schreiten. In der Mehrzahl der Fälle wird man gezwungen sein, wie oben angegeben, zu verfahren.

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  $280^{\circ}$  im Kohlen säurestrom (vgl. S. 158, Fig. 36) und wägt als  $Sb_2S_5$ .<sup>1)</sup>

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  $110^{\circ} C$  und wägt als  $As_2S_5$ .

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,<sup>2)</sup> nach Seite 154 durch Magnesiamixtur zu fällen und als  $Mg_2As_2O_7$  zu wägen.

Bemerkung: Die Methode liefert sehr genaue Resultate, ist aber etwas zeitraubend.

### b) Methode von Fred. Neher.<sup>3)</sup>

Diese meiner Ansicht nach beste Methode zur Trennung des Arsens und Antimons beruht darauf, daß aus einer stark salz-

<sup>1)</sup> 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., V. Aufl., Bd. 2, S. 598) wird sogar das  $Sb_2S_5$  durch längeres Behandeln mit  $CS_2$  bis zu  $Sb_2S_3$  entschwefelt.

<sup>2)</sup> 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 in Becherglase fließen, erwärmt, bis der ganze Niederschlag in Lösung geht, fügt dann für je 0.1 g  $As_2S_5$  30—50 ccm reines 3%iges  $H_2O_2$  hinzu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und hierauf 10 Minuten lang zum Sieden.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1803), S. 45.

sauren 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 Gewichte 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 1½ 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 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  $As_3S_5$ .<sup>1)</sup>

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. 157).

### 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 Uberschusse, 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 Magnesia-mixtur (vgl. S. 154, Fußnote), läßt 12 Stunden stehen,

<sup>1)</sup> Arbeitet man ohne Eiskühlung, so enthält das Arsenpentasulfid geringe Mengen Trisulfid, wodurch natürlich die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. 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. 154 als  $Mg_2As_2O_7$  zu bestimmen.

filtriert das Magnesiumammoniumarseniat, das meistens mit basischem Magnesiumtartrat verunreinigt ist, ab, wäscht einigemal mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, löst in Salzsäure, fügt einige Tropfen Magnesiummischung hinzu und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gewaschen, nach Seite 154, 3, in Magnesiumpyroarseniat ( $Mg_3As_2O_7$ ) 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.

**d) Methode E. Fischer<sup>1)</sup> modifiziert von M. Rohmer<sup>2)</sup>.**

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 Reduktionsmitteln,<sup>3)</sup> vorgenommen werden.

Ausführung: Man verwendet hiezu den in Fig. 38 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 oder Kaliumperkarbonat 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 Destillierkolben A gebracht, in welchem sich 1.5 *g* Kaliumbromid<sup>4)</sup> befinden, und mit rauchender Salzsäure auf ca. 200 *ccm* verdünnt. Hierauf stellt man den Apparat wie in Fig. 39 ersichtlich zusammen. Die Vorlage V, ein etwa 1.5—2 *l* fassender Kolben, der von

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> M. Rohmer (B. B. 34 (1901), S. 33 und 1565).

<sup>3)</sup> Als Reduktionsmittel wandte E. Fischer Ferrosalze, O. Piloty & Al. Stock (B. B. 30 (1897), S. 1649) Schwefelwasserstoff und Friedheim u. Michaelis (B. B. 28 (2895), S. 1414) Methylalkohol an.

<sup>4)</sup> 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.

dem vom Kühler abfließenden Wasser kalt gehalten wird, beschickt man mit 800 *ccm* destilliertem Wasser. Jetzt destilliert man in einem lebhaften Strome von Chlorwasserstoff <sup>1)</sup> unter fortwährendem Zuleiten von wenig 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. <sup>2)</sup> 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  $\text{CO}_2$ , wie dies in Fig. 40 ersichtlich ist, bis kein  $\text{SO}_2$  mehr entweicht. Nach dem Erkalten fällt man das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid, welches durch einen Gooch tiegel filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf, um beigemengten Schwefel zu entfernen, nach S. 124 oder 161 mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wird.

<sup>1)</sup> Ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit findet nicht statt; droht dieses aber infolge Versehens, so läßt man etwas mehr  $\text{SO}_2$  durch den Apparat gehen.

<sup>2)</sup> Unter den angegebenen Bedingungen werden durch eine Destillation nach Rohmer bis zu 0.15 *g* Arsen verflüchtigt.

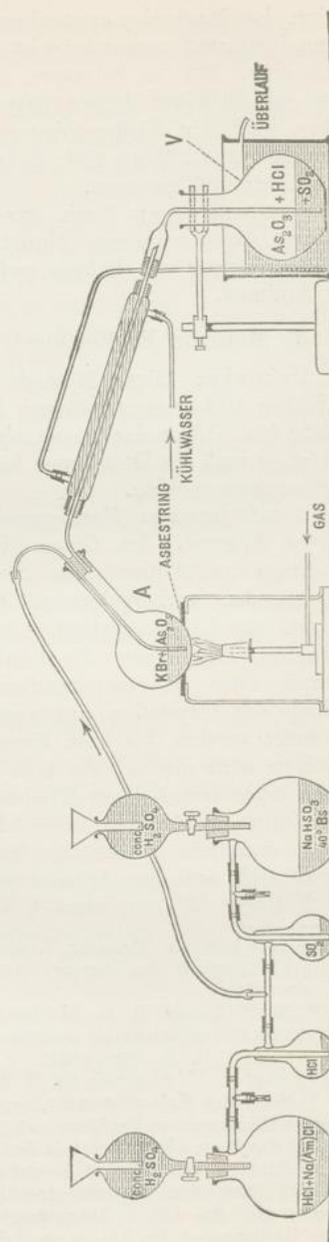


Fig. 39.

Der schwefelfreie Niederschlag wird nun bei  $105^{\circ}$  bis zu konstantem Gewicht getrocknet und als  $As_2S_3$  gewogen.

### Bestimmung des Arsens durch Titration.

Statt das Arsen wie oben angegeben als Arsenisulfid gravimetrisch zu bestimmen, kann man es bedeutend rascher durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung ermitteln. Zu diesem Zwecke wird die

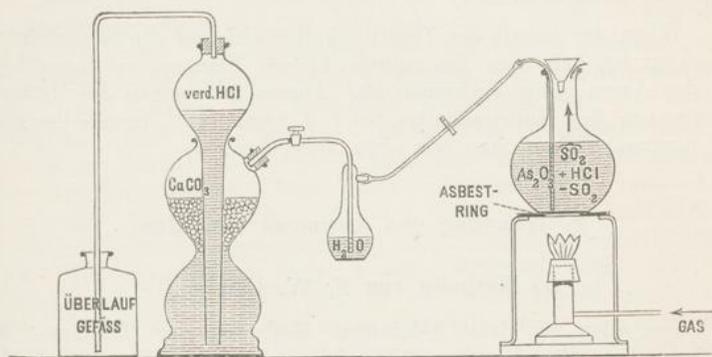


Fig. 40.

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 Natriumbikarbonat zugegeben und mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung <sup>1)</sup> nach Seite 523 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. <sup>2)</sup> Nun hat man es in der Hand, das Antimon gravimetrisch als Trisulfid, nach Seite 156, oder volumetrisch durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung nach Seite 524 zu bestimmen.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Das entweichende Gas darf in durch einige Tropfen  $\frac{1}{100}$  n. Kaliumpermanganatlösung gefärbte verdünnte Schwefelsäure (2—3 ccm) geleitet, diese nicht entfärben.

### Bestimmung des Arsengehaltes der Handelsschwefelsäure nach M. Rohmer.<sup>1)</sup>

Man beschickt den Destillierkolben A (Fig. 40) 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,<sup>2)</sup> 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, 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.<sup>3)</sup>

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:

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von M. Rohmer.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> B. B. 34 (1901), S. 33.

<sup>3)</sup> Chem. News, Bd. 21, S. 124 und Zeitschrift für anal. Chemie (1870) IX, S. 487. Vgl. auch A. Rössing, Zeitschr. für anal. Chemie (1902), XLI, S. 1.

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 doppelt so viel reinstes 30%iges Wasserstoffperoxyd zufließen, als nötig, um die Lösung vollständig zu entfärben. Nun erhitzt man 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 reinster, 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 siedende<sup>1)</sup> Flüssigkeit, deren 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 Antimonsulfid 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 Goochtiegel 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 158 durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Zinns wird das Filtrat vom Antimonsulfid auf ca. 150 *ccm* eingedampft, die überschüssige Oxalsäure fast ganz mit Ammoniak neutralisiert und nach Seite 168 der Elektrolyse in der Hitze unterworfen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind recht befriedigend, wie die folgenden von F. Henz erhaltenen Zahlen zeigen.

<sup>1)</sup> 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.

Angewandt		Gefunden	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
0·0463	0·2555 <sup>1)</sup>	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

Bemerkung. Der große Vorteil der Henzschens 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 Antimonsulfid 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 Zinnsulfid abgeschieden und durch Rösten in  $\text{SnO}_2$  verwandelt und gewogen wird.

Nach Vortmann und Metzel<sup>2)</sup> läßt sich das Antimon aus salzsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung mittels Schwefelwasserstoff trennen. Antimon wird gefällt, Zinn bleibt in Lösung.

#### 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. 163). Dieses Oxydgemisch wird abfiltriert, mit ammonitrathaltigem 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 geglüht. Hierauf setzt man die zeh- bis zwölffache Menge reinen Ätznatrons und ein wenig Natriumnitrat, oder besser Natriumperoxyd hinzu, stellt den Silbertiegel, zum Schutz gegen die Flamme, in einem Porzellantiegel, schmilzt und erhält ca. 20 Minuten über voller Flamme im Fluß. Nach dem Erkalten legt man

<sup>1)</sup> Beim ersten Versuche war das Gemisch der Sulfosalzlösungen mit sehr viel Polysulfidlösung versetzt worden.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Ch. 44 (1905), S. 525.

den Tiegel in eine geräumige Porzellanschale und behandelt mit heißem Wasser, bis der Schmelzkuchen zerlegt 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 Volumen Alkohol + 3 Volumen Wasser) auf das Filter. Das Natriummetantimonat muß mit stärkerem Alkohol (1 Vol. Alkohol + Vol. Wasser), dann mit solchem bestehend aus 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser und endlich mit noch stärkerem, 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser,<sup>1)</sup> 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 zweites Mal 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 verreibt schließlich alle Salpetersäure durch Erhitzen im Luftbade. Nun wird der Inhalt des Tiegels mit ganz wenig 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,<sup>1)</sup> worin es sich leicht löst. Aus dieser Lösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, welches nach Seite 157 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 Seite 168,  $\beta$  in Oxyd verwandelt und wägt.

Bemerkung: Besteht das Oxydgemisch, welches man, wie oben gesagt, mit Natriumhydroxyd und Salpeter schmilzt, nur aus Zinn- und Antimonoxyd, so liefert diese Methode sehr gute Resultate. Da aber die meisten Zinn- und Antimonlegierungen Blei und

<sup>1)</sup> Zu sämtlichen alkoholischen Waschflüssigkeiten fügt man einige Tropfen Natriumkarbonatlösung hinzu.

<sup>2)</sup> Man wendet ein Gemisch an, bestehend aus gleichen Volumen Salzsäure (1 : 4) und einer 5—10%igen Weinsäure.

andere Metalle enthalten, deren Oxyde, bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure, zum Teil mit dem Zinn- und Antimon-oxyd 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. Hampe<sup>1)</sup> wie folgt:

Man löst die Legierung, wie weiter unten bei der Analyse des Lagermetalles 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 Teile ausscheidet, während das Zinn in Lösung bleibt. Zur vollständigen Abscheidung des Antimons versetzt man die Lösung mit  $\frac{1}{3}$  des Flüssigkeitsvolumens an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 und verfährt weiter, wie oben angegeben.

#### Analyse von Lagermetall nach Rössing.<sup>2)</sup>

Diese Legierung enthält Zinn, Antimon, Blei, Kupfer, (Zink). 2 g derselben — es genügen gewöhnliche Drehspäne — werden in einem Erlenmeyerkolben in möglichst wenig Königswasser gelöst, ein wenig Kaliumchlorat zugesetzt und erwärmt. Dann verdünnt man nach Zusatz von 3—5 g Weinsäure mit Wasser, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und versetzt mit noch 5 g festem NaOH und 20 *cm* farbloser gesättigter Schwefelnatriumlösung, erwärmt  $\frac{3}{4}$  Stunde im Wasserbade, unter häufigem Umschütteln, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert, ohne den Niederschlag auf das Filter zu bringen, und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser, das nur wenig Schwefelnatrium enthält.

Das Filtrat enthält alles Zinn und Antimon, der Niederschlag das Blei und Kupfer.

Bestimmung des Antimons und Zinns. Das Filtrat verdünnt man auf 1000 *cm*, mischt gehörig durch und verwendet 200 *cm* (= 0.4 g der Legierung) zur Bestimmung des Antimons und Zinns nach der Methode von Clarke (vgl. S. 180).

Bestimmung von Kupfer und Blei. Den Niederschlag von Kupfer- und Bleisulfid löst man samt Filter (vgl. S. 129) in Salpetersäure, fügt ein wenig Schwefelsäure hinzu, verdampft bis zum

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1902), XLI, S. 1.

Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, setzt Wasser und etwas Alkohol zu, filtriert und bestimmt das Blei als Bleisulfat nach Seite 128, 2. Aus dem Filtrat des Bleisulfats scheidet man das Kupfer bei Siedehitze als Kupfersulfid ab, das, nach Seite 133, in Kupfersulfür übergeführt und gewogen wird. Waren Eisen oder Zink in der Legierung vorhanden, so befinden sie sich im Filtrat vom Kupfersulfid und werden, wie bei der Analyse der Bronzen angegeben (S. 171), abgeschieden und bestimmt.

### 3. Trennung des Arsens von Zinn.\*

#### a) Nach Fred. Neher.<sup>1)</sup>

Die feuchten Sulfide löst man in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft in einem Erlenmeyerkolben fast zur Trockene und oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei aufgesetztem Kühler und verfährt genau, wie bei der Trennung des Arsens von Antimon angegeben (vgl. S. 175). Im Filtrat vom Arsenpentasulfid befindet sich alles Zinn, welches nach starkem Verdünnen mit Wasser als Sulfid gefällt und nach Seite 168,  $\beta$  in Oxyd übergeführt wird.

#### b) Methode von W. Hampe.<sup>2)</sup>

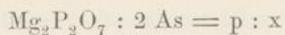
Man löst die frisch gefällten Sulfide in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft die Lösung fast zur Trockene, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler,<sup>3)</sup> fügt Weinsäure und Ammoniak hinzu und fällt das Arsen mit Magnesiummischung als Magnesiumammoniumarseniat nach Seite 154. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, einmal 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 154 in Magnesiumpyroarseniat verwandeln und wägen. Anstatt aber diese ziemlich mühsame 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 57 oder 58 als Magnesiumpyrophosphat und berechnet aus dem Gewichte (p) des letzteren das Arsen nach dem Ansatz:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1893), XXXII, S. 45.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

<sup>3)</sup> Damit kein Verlust durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid entstehen kann.



$$x = \frac{2 \text{As}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p$$

oder

$$x = 0.6735 \cdot p \text{ g Arsen}$$

#### 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 in einem Wasserbade vertrieben. Den fast trockenen Eindampfrückstand versetzt man mit starker Natronlauge und bringt das Ganze ohne Verlust in einen Silbertiegel, fügt noch festes Natriumhydroxyd hinzu, trocknet im Luftbade, schmilzt<sup>1)</sup> 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 183. 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 185.

##### b) Nach Hampe.

Man oxydiert die noch feuchten Sulfide wie auf Seite 185, *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. 180) oder nach Rose (vgl. S. 182).

#### Anhang zur Schwefelwasserstoffgruppe.

Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadin, Molybdän und Wolfram.

<sup>1)</sup> Zum Schutze gegen die Flamme stellt man den Silbertiegel in einen Porzellantiegel.

### 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 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, äschert 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 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.

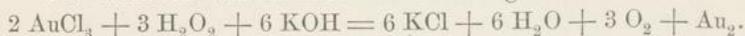
#### Abscheidung des Goldes mit Wasserstoffperoxyd (nach L. Vanino und L. Seemann).<sup>1)</sup>

Versetzt man eine Goldlösung mit Kali- oder Natronlauge und dann mit Formaldehyd oder besser mit Wasserstoffperoxyd, so

<sup>1)</sup> B. B. (1899), 32, S. 1968.

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:

Schmilzt 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 hierbei 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. 41, auf kirschrot, bringt eine Kupelle von 6 bis 7 g Gewicht<sup>1)</sup> ganz hinten in

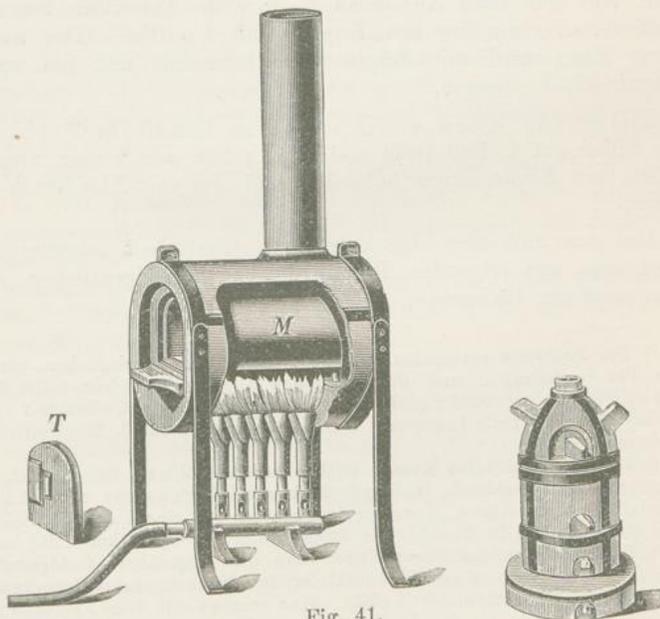


Fig. 41.

<sup>1)</sup> Eine gute Kupelle nimmt ihr eigenes Gewicht an Blei auf. Der Sicherheit halber nimmt man eine etwas schwerere Kupelle, als die abzutreibende Bleimenge. Fig. 42 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 g<sup>1)</sup> der genau abgewogenen Legierung, die man in ein kleines Stück Bleifolie einwickelt, dazu und verschließt die Muffel, bis das Metall 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.



Fig. 42.

Nach ungefähr 20 Minuten ist das Blei abgetrieben, was man an den „Blicken“<sup>2)</sup> des Edelmetalles erkennen kann. Man nimmt 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.

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,<sup>3)</sup> so erfährt man aus folgender Tabelle die bei der eigentlichen Probe zu verwendende Bleimenge.

<sup>1)</sup> Der Probierer verwendet, um die Rechnung zu vereinfachen, zum abwägen der Legierungen und der erhaltenen Körner des Edelmetalles besondere Gewichtsätze, 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.

<sup>2)</sup> 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 in Zweifel sein kann, wann die Operation fertig ist.

<sup>3)</sup> In den Versuchsstationen 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 Angriffs; Legierungen von gleichem Goldgehalt werden gleich schnell angegriffen.

**Bleitabelle.**

Gehalt der Legierung an Gold	Nötige Bleimenge zur Kupel- lation 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.

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,<sup>1)</sup> war sie deutlich gelb bis rötlichgelb, mit 2½ Teilen Silber.

**Behandlung des inquartierten Goldsilberkorns.**

Das Goldsilberkorn entfernt man mittels der „Kornzange“ von der Kupelle, reinigt es mit einer steifen Bürste (Kornbürste), hämmert es alsdann auf einem Ambos und erhält so eine runde, ca. 1 mm dicke Scheibe (Fig. 43 a). Diese glüht man auf einer frischen Kupelle aus, kühlt rasch ab, indem man sie auf ein Messingblech legt, und walzt<sup>2)</sup> sie zwischen zwei Stahlwalzen zu einem länglichen

<sup>1)</sup> Vgl. S. 186.

<sup>2)</sup> 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,

Streifen (Fig. 43 b) aus, glüht wieder und rollt zu einem Röllchen zusammen (Fig. 43 c). Dieses Röllchen bringt man in das Kölbchen (Fig. 44 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 wiederholt obige Behandlung. Nachdem auch diese Säure abge-

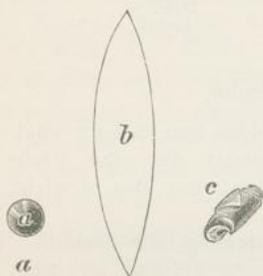


Fig. 43.

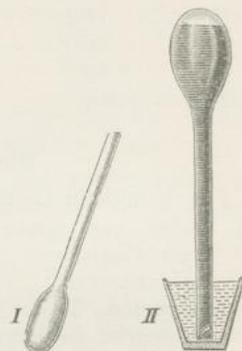


Fig. 44.

gossen 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. 44 II), wobei das Goldröllchen in den Tiegel gelangt. Nun entfernt man den Kolben,<sup>1)</sup> 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.

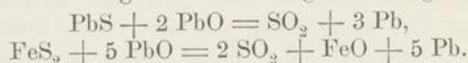
### 3. Bestimmung des Goldes in Erzen.

Prinzip: Man schmelzt das aufs feinste gepulverte und gesiebte Erz in einem Pariser Tiegel Nr. 9 mit Bleioxyd, Kohle und 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.

<sup>1)</sup> 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.

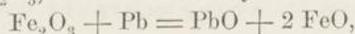
einer passenden schlackenbildenden Substanz. Die Kohle reduziert einen Teil des Bleioxyds zu Metall, welches sich mit dem Edelmetall legiert und als Regulus zu Boden setzt, während die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt und kupelliert 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 ausziehen, 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.

Reduzierende Erze erkennt man an der Farbe: sie sind grau, blauschwarz, schwarz oder gelb (Pyrite etc.). Rotbraun gefärbte Erze ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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,<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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.

Silikat 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 ( $\text{NaHCO}_3$ )  
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 Probieregut 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.

Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt den am Boden sitzenden Regulus durch Hämmern auf einem Ambos, 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 ( $\text{NaHCO}_3$ ).

## 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 reduziert ca. 30 g Blei.

### 5. Salpeter ( $\text{KNO}_3$ )

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 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  $6.1 = 6$  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. 194) 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 =  $6.6 = 36$  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:

$$4 : 1 = 18 : x \\ x = 4.5 \text{ g Salpeter.}$$

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 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 ebenso viel 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 Probiergut 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 192.

#### Platin = Pt; At.-Gew. = 194.8.

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 (käufliches 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 Überschusse hinzu und versetzt die Lösung mit viel absolutem Alkohol, läßt 12 Stunden unter einer Glasglocke stehen, filtriert durch eine 10—15 cm lange, gewogene Asbestfiltrerröhre, 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 Asbest<sup>1)</sup> 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 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;<sup>2)</sup> daher muß der Deckel stets mitgewogen werden.

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen von Ammoniumchloroplatinat dekrepitiert dasselbe, und es können Verluste entstehen, die man jedoch durch Einschließen der Substanz zwischen zwei Asbestpfropfen vermeiden kann.

<sup>2)</sup> 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 ( $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{CO} - \text{PtCl}_2$ ,  $2 \text{CO}$  und  $2 \text{PtCl}_2$ ,  $3 \text{CO}$ ), 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.

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 eingeschlifflener Rückflußkühler paßt. Nun neutralisiert man mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von Ameisensäure und etwas Ammonazetat hinzu, verdünnt das Ganze auf ca. 200 *ccm* und erwärmt bei ca. 80° C im Wasserbade, 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. 188), zuerst das Unedelmetall durch Kupellation mit Blei und behandelt dann das ausgehämmerte und ausgewalzte Korn mit konzentrierter reiner 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 22grädiger, dann mit 32grädiger Säure, alles Platin mit dem Silber in Lösung.

**Ausführung:** Das Goldplatin Korn versetzt man mit seinem dreifachen Gewichte 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 Goldplatin Korn in Königswasser lösen und das Gold nach Seite 187 mit Eisenvitriol ausfällen. Methode sehr gut.

Nach Vanino<sup>1)</sup> 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.

### 3. Analyse des käuflichen Platins nach der Methode von Deville-Stass.

5 g der Platinlegierung<sup>2)</sup> 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 Bleies, 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.

<sup>1)</sup> Berliner Berichte 1899, S. 1971.

<sup>2)</sup> Jedes käufliche Platin enthält noch andere Platinmetalle, vorzugsweise Iridium.

### 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, 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 vom Platinsalmiak versetzt man mit Ameisensäure und Ammonazetat und kocht, wie auf Seite 199 *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 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. 136), 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 Bleies, 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 ca. 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 schmelzt man den erhaltenen Metallschwamm in derselben Schale 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 schmelzt 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, gegläht 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, gegläht 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 Ammonazetat 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 Ammonazetat. 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 schmelzt 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  $Ir_2O_3$ <sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Vergl. W. Palmaer, Z. f. anorgan. Ch. 10 (1896), S. 332.

nicht mehr gelb gefärbt werden. Die abgessene 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 Wasserstoffstrome 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 Wasserstoffstrome geglüht und das Iridium gewogen.

Das in dem salzsauren Auszuge vorhandene Eisen wird als Eisenhydroxyd abgeschieden, gewogen und durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff und Chlorwasserstoff als Eisenchlorür verflüchtigt und so auf Reinheit geprüft.

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 Chlorstrome als  $\text{PtCl}_2\text{CO}$  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 Goochtiiegel, 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. 207).

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. 209).

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, 4. Aufl., S. 436), 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 Goochtiiegel, trocknet bei 105° 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.

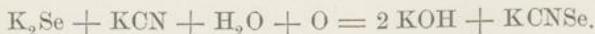
Behandelt man Selen oder ein Selenid mit konzentrierter Salpetersäure<sup>1)</sup> oder Königswasser, so geht alles Selen als selenige Säure (nicht als Selensäure) in Lösung. Nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, fällt man das Selen nach 1 mittels Schwefeldioxyd.

Verreibt man ganz fein gepulvertes Selen oder Selenid innig mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teile 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.

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 schmelzt den trockenen, feingepulverten Schlamm bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome<sup>2)</sup> 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:



<sup>1)</sup> Quecksilberselenid wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber durch Königswasser.

<sup>2)</sup> Man verwendet hierzu einen Roseschen Tiegel (Fig. 33, S. 136) oder einen langhalsigen Glaskolben von schwerschmelzbarem Glase, aus welchem man die Luft durch Einleiten von Wasserstoff verdrängt. Die Einleitungsröhre muß weit sein, so daß sie den Hals des Kolbens fast ganz ausfüllt.

## Tellur = Te; At.-Gew. = 127.6.

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.<sup>1)</sup>

### 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 Kadmium.

Man leitet bei Siedehitze Schwefeldioxyd in die salzsaure Lösung, wobei alles Selen, Tellur und meist etwas Wismut aus-

<sup>1)</sup> 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) " CO<sub>2</sub>-Strome : 0.0650 g Te.

Anwesenheit von Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung des Tellurs mit Schwefeldioxyd und ebenso die Anwesenheit von Schwefelsäure. Will man daher das Tellur mittels SO<sub>2</sub> 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 Hydrazinhydrates oder Hydrazinchlorhydrates (nicht Sulfat) in der Wärme fällt. Vgl. auch P. Janasch und M. Müller, B. B. 31 (1898), S. 2393.

fällt. 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 Gewichte 1.175 gekocht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel durch einen Goochtiigel ab und sättigt das Filtrat mit Schwefeldioxyd, wobei alles Selen gefällt wird. Dasselbe wird durch einen Goochtiigel filtriert, zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 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 bilden sich dabei, je nach den Bedingungen, größere oder kleinere Mengen Kupferselenid, die durch Schwefelnatrium nicht quantitativ zersetzt werden.<sup>1)</sup>

## 2. Von Antimon, Zinn und Arsen.

Ist Antimon in größerer Menge vorhanden, so versetzt man nach Rose<sup>2)</sup> 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).

<sup>1)</sup> Vgl. Ed. Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771, und Chem. Centralb. 1897, S. 1093.

<sup>2)</sup> Analyt. Ch., 6. Aufl. II. Teil, S. 438.

### 3. Von Quecksilber.

Man löst das Quecksilberselenid oder Tellurid in Königswasser, fügt Chlorwasserstoff hinzu, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit phosphoriger Säure,<sup>1)</sup> wobei nach 24stündigem Stehen das Quecksilber vollständig als Merkuorchlorid abgeschieden und nach Seite 125 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 Selen 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 187 durch Oxalsäure, und Selen und Tellur aus dem Filtrat von Gold mittels  $\text{SO}_2$  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 Selen von Tellur.

### a) Methode von Ed. Keller.<sup>2)</sup>

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 gefüllte Gemisch beider Elemente in Salpetersäure und verdampft sorgfältig zur Trockene. Die trockene Masse versetzt man mit 200 *cem* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, kocht, um die Salpetersäure zu entfernen und sättigt mit Schwefeldioxyd, filtriert das niedergeschlagene Selen durch einen Goochtiiegel, wäscht zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und 10 Volum Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, schließlich mit absolutem Alkohol, trocknet bei  $105^{\circ}$  C und wägt. Das tellurhaltige

<sup>1)</sup> Selenige und tellurige Säure werden aus verdünnter kalter HCl-Lösung durch phosphorige Säure nicht gefällt, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771.

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.

#### b) Die Cyankaliummethode.

Der durch Schwefeldioxyd erzeugte Niederschlag von Selen und Tellur wird mit der 12fachen Menge reinen (98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen) Cyankaliums, wie auf Seite 206 geschildert, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Dabei geht das Tellur fast ganz in Kaliumtellurid ( $K_2Te$ ) über (ein sehr geringer Teilsoll 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 zwölfstündigen Absitzen filtriert man das Tellur durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105<sup>0</sup> und wägt.

Das farblose Filtrat erhitzt man zum Sieden, <sup>1)</sup> um etwa vorhandenes Kaliumselenid in Selenocyankalium zu verwandeln, säuert mit Salzsäure unter gut ziehender Kapelle an (Blausäure!), filtriert und bestimmt nach Seite 206 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. Keller <sup>2)</sup> 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 Überschusse hinzu, wobei Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Selen und Tellur zusammen mit dem Eisenhydroxyd gefällt werden, während das Kupfer durch das überschüssige Ammoniak in

<sup>1)</sup> Vgl. S. 206, Bemerkung.

<sup>2)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 22, S. 241.

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 enthält, säuert man mit Salpetersäure an, verdampft sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und verfährt weiter nach Seite 209 *a*.

### Molybdän = Mo; At.-Gew. = 96.0.

Bestimmungsform: Molybdäntrioxyd  $\text{MoO}_3$ .

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 Merkuromolybdat oder als Sulfid ab und verwandelt diese Verbindungen, wie unten angegeben, in Molybdäntrioxyd.

#### Abscheidung des Molybdäns als Merkuromolybdat.

Meistens handelt es sich darum, das Molybdän aus einer Alkali-karbonatschmelze abzuscheiden.

Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer ganz schwachsauren Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Merkuromolybdat und Merkuromolybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Merkuronitratlösung. 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 Merkurinitratlösung in geringem Überschuß zu versetzen und hierauf gelbes Quecksilberoxyd zuzusetzen, um die überschüssige Salpetersäure (die Merkurinitratlösung ist salpetersäurehaltig) zu neutralisieren. Nach obiger Vorschrift Hillebrands ist ein Zusatz von Quecksilberoxyd überflüssig, weil das basische Merkurkarbonat 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 Ammoniumsulfomolybdates mit verdünnten Säuren.

##### a) Abscheidung des Molybdänsulfids aus saurer Lösung.

Man bringt die mit Schwefelsäure<sup>1)</sup> 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, 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 Kohlentheilchen völlig zu verbrennen.

Viel bequemer läßt sich das Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd überführen wie folgt. Man filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiegel, wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und stellt hierauf den Tiegel in einen Nickeltiegel, bedeckt den Goochtiegel mit einem

<sup>1)</sup> 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.

Uhrglase<sup>1)</sup> 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 von  $\text{SO}_3$  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 Merkuromolybdat nach Seite 211 oder als Sulfid nach Seite 212 *a*.

#### **Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden.**

Man schmelzt mit Natriumkarbonat, extrahiert mit Wasser und filtriert. Die Lösung enthält alles Molybdän als Alkalimolybdat, während die alkalischen Erden als Karbonate 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. 212 *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 nach *b* als Sulfid ab.

#### **Trennung des Molybdäns von den Metallen der II. Gruppe.**

##### **a) Von Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut.**

Man versetzt die Lösung mit Natronlauge und hierauf mit Natriumsulfid, digeriert einige Zeit in einer verschlossenen Flasche

<sup>1)</sup> Bei der Oxydation des Molybdänsulfids dekrepitiert die Masse, weshalb der Tiegel anfangs bedeckt zu halten ist.

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 212 in Molybdäntrioxyd über.

#### b) Von Arsen.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muß, versetzt man mit Ammoniak, fällt das Arsen mit Magnesiummischur nach Seite 154 und scheidet aus dem Filtrat von Magnesiumammoniumarseniat das Molybdän, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, mittels Schwefelwasserstoff nach Seite 212 *a* als Molybdäntrisulfid ab.

#### Trennung des Molybdäns von Phosphorsäure.

Man scheidet aus ammoniakalischer Lösung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat (vgl. Phosphorsäure) und aus dem Filtrat das Molybdän nach Seite 212 *a* als Sulfid ab.

#### Wolfram = Wo; At.-Gew. 184.0.

Bestimmungsform: Wolframtrioxyd ( $WO_3$ ).

Liegt das Wolfram als Ammoniumwolframat, als Merkurowolframat oder endlich als Wolframsäure vor, so werden diese Verbindungen durch Glühen bei Luftzutritt leicht in gelbes Wolframtrioxyd verwandelt. Da das Wolframtrioxyd nicht flüchtig ist, so braucht man mit dem Erhitzen nicht ängstlich zu sein. Es ist sogar ratsam, über einem guten Teelubrenner oder vor dem Gebläse zu erhitzen.

Liegt das Wolfram als Alkaliwolframat vor, so kann man die Wolframsäure entweder als solche abscheiden oder mittels Merkuronitrat als Merkurowolframat fällen, durch Glühen in gelbes Wolframtrioxyd überführen und wägen.

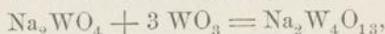
#### Abscheidung der Wolframsäure als solche.

Man versetzt die möglichst konzentrierte Alkaliwolframatlösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Salpetersäure und erhitzt so lange zum Sieden, bis der Niederschlag rein gelb geworden ist. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter und wäscht den Niederschlag zuerst dreimal durch Dekantation mit einem Gemische von gleichen Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 und Wasser und schließlich auf dem

Filter so lange, bis einige Tropfen beim Verdampfen auf dem Platinbleche keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man, um die Salpetersäure zu entfernen, zweimal mit einer neutralen 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igen Ammonnitratlösung aus. Durch diese Operation ist der größte Teil der Wolframsäure aus der Lösung entfernt, aber es bleiben im Filtrat stets wägbare Mengen in Form von Alkalimetawolframat zurück, die am besten nach der Angabe von Philipp<sup>1)</sup> gewonnen werden. Man verdampft das Filtrat zur Trockene, befeuchtet mit Ammoniak, verdampft wieder zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, fügt ein gleiches Volum konzentrierter Salpetersäure hinzu, kocht und filtriert durch ein zweites kleines Filter, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und dann zweimal mit der neutralen Ammonnitratlösung.

Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel wie möglich davon in einen Platin- oder Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche zu der Hauptmenge im Tiegel gebracht, im offenen Tiegel geglüht, bis der zuerst grünlich werdende Niederschlag rein gelb erscheint, und als WO<sub>3</sub> gewogen.

Bemerkung: Der Grund, weshalb die Wolframsäure sich durch einmalige Fällung mit Salpetersäure nicht abscheiden läßt, liegt in der unvermeidlichen Bildung von Alkalimetawolframat:



welches durch Säuren sehr schwer zersetzt wird. Verdampft man aber das Filtrat mit Ammoniak zur Trockene, so wird das Metawolframat in gewöhnliches Wolframat übergeführt:

$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 6 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O},$   
welches dann durch Salpetersäure zersetzt wird.

Früher empfahl man, die Alkaliwolframatlösung nach dem Ansäuern mit Säure, zur Trockene zu verdampfen, dann mit verdünnter Salpetersäure aufzunehmen und zu filtrieren. Dies ist entschieden zu verwerfen, weil durch das Erhitzen des Alkalinitrats mit Wolframsäure ganz erhebliche Mengen Metawolframat gebildet werden.

Das Auswaschen der Wolframsäure mit Säure oder salzhaltigem Waschwasser ist notwendig, um die Hydrosolbildung zu verhindern.

Es ist aber zu bemerken, daß es selten gelingt, alle Wolframsäure, sogar nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation, zu gewinnen; stets findet man Spuren von Wolframsäure im letzten Filtrat. So fand E. Wegelin<sup>2)</sup> in meinem Laboratorium bei der Analyse des reinen Natriumwolframats ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) 99.82—99.68—99.67—99.90—99.59 der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 501.

<sup>2)</sup> E. Wegelin, Inaug. Dissert. Zürich, 1906.

Weit besser gelingt die

#### Abscheidung der Wolframsäure mittels konzentrierter Schwefelsäure nach Margeritte.<sup>1)</sup>

Man löst das Alkaliwolframat in möglichst wenig warmem Wasser, fügt sorgfältig 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel bis zum Auftreten dicker Schwefelsäuredämpfe, fügt 3—4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzu, um etwa gebildete niedere Oxydationsstufen zu oxydieren, und läßt erkalten. Nun verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser, filtriert am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, entfernt die Schwefelsäure durch 2—3maliges Waschen mit Alkohol, trocknet und glüht im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz.

Nach dieser Methode fand E. Wegelin bei der Analyse des reinen Natriumwolframats 99·98—100·01—99·99% der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

#### Abscheidung des Wolframs als Merkurowolframat nach Berzelius.<sup>2)</sup>

Es handelt sich dabei meistens um die Abscheidung von Wolframsäure aus der Lösung einer Sodaschmelze. Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure, trägt aber Sorge, die Lösung noch schwach alkalisch zu lassen, fügt Merkuronitrat hinzu, bis keine weitere Fällung entsteht, erhitzt zum Sieden, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit merkurtrathaltigem Wasser, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle 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 Merkuronitratmethode den vorhergehenden vorzuziehen.

### Trennung des Molybdäns von Wolfram.

#### a) Die Schwefelsäuremethode.

Diese von Max Ruegenberg und Ed. F. Smith<sup>3)</sup> herührende Methode beruht darauf, daß nichtgeglühte Molybdänsäure mit Leichtigkeit, durch Erwärmen mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·378 gelöst wird, Wolframsäure dagegen nicht.

<sup>1)</sup> Erdmann, Journ. 35, S. 249.

<sup>2)</sup> Jahresber. 21, Jahrgang II, S. 143.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 22, S. 772.

W. Hommel,<sup>1)</sup> welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, konnte nach derselben keine 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 212 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.

<sup>1)</sup> W. Hommel, Inaug. Dissert. Gießen, 1902.

b) Sublimationsmethode. <sup>1)</sup>

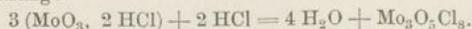
Erhitzt man ein Gemenge von Wolfram- und Molybdäntrioxyd oder ein Gemenge der Alkalisalze auf 250—270° C in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich das Molybdän vollständig als  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$ , das sich als prächtig weißes wolliges Sublimat in den kälteren Teilen 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, <sup>2)</sup> damit man erkennen kann, ob von neuem ein Sublimat von  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$  entsteht. Nach  $1\frac{1}{2}$ —2stündigem 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  $\text{WO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  übergeführt und gewogen.

<sup>1)</sup> Péchard, Comptes r. 114, S. 173 und Debray Comptes r. 46, S. 1101.

<sup>2)</sup> Bei der Absorption des  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$  in dem Wasser der Péligotröhre scheidet sich oft ziegelrotes Molybdänacichlorid ( $\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_3$ ) 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 212 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:  $\text{FeWO}_4$  und Hübnerit  $\text{MnWO}_4$ , enthält aber oft kleine Mengen Kieselsäure, Niob-, Tantal- und Zinnsäure, außerdem Kalzium und Magnesium.

1 g des auf das feinste pulverisierten und bei  $100^\circ$  getrockneten Minerals wird mit 4 g Natriumkarbonat im Platintiegel, über gutem Teelubrenner,  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mit heißem Wasser aus und filtriert. Der Rückstand enthält Eisen, Mangan, Kalzium und Magnesium und manchmal geringe Mengen Niob- und Tantsäure; die Lösung enthält alle Wolframsäure und Kieselsäure (Zinnsäure).

Man scheidet die Wolframsäure, wie oben angegeben wurde, entweder durch Verdampfen mit Salpetersäure oder durch Füllen mit Merkuronitrat 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 überschüssiger 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 Rammeisberg 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,<sup>1)</sup> 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 grüngewordene Wolframoxyd in rein gelbes Trioxyd übergeht, und wägt. Das Glühen mit Salmiak und Wägen des Rückstands wird so oft wiederholt, bis konstantes Gewicht resultiert.

Bemerkung: Zur Bestimmung der Niob- beziehungsweise Tantalsäure 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 Wasserstoffstrome, 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,<sup>2)</sup> so gelingt die Aufschließung verhältnismäßig leicht.

#### Analyse der Wolframbronzen.

Die Analyse dieser, von Wöhler<sup>3)</sup> im Jahre 1824 entdeckten Alkalisalze komplexer Wolframsäuren von der allgemeinen Formel  $R_2WO_4$ ,  $WO_2$ ,  $nWO_3$ , 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

<sup>1)</sup> Dies hat den Zweck, zu verhüten, daß Zinndioxyd sich an der äußeren Tiegelfwandung ansetzt, was immer geschieht, wenn Zinnchlorid mit feuchter Luft zusammentritt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 173.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 2, S. 350.

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. Philipp<sup>1)</sup> verfuhr wie folgt:

Die Bronze wird mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgeschlossen, wobei das  $WO_2$  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.

Obgleich 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. Brunner<sup>2)</sup> 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 Porzellantiegel mit 2 g alkalifreiem Ammonsulfat und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure<sup>3)</sup> versetzt und unter öfterem Schütteln des Tiegels über kleinem Flämmchen sorgfältig erhitzt. Die im Anfange auftretende Gasentwicklung hört bald auf, und sobald 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.

<sup>1)</sup> B. B. 15 (1882), S. 500.

<sup>2)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1903.

<sup>3)</sup> 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.

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 214.

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.<sup>\*)</sup>

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.<sup>2)</sup> 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 ammoniakalische 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 Teclubrenner bis zum konstanten Gewichte. 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

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Ch. 19 (1906), S. 140.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Ch. 39 (1900), S. 361.

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 168 in  $\text{SnO}_2$  übergeführt und gewogen wird. Noch besser würde man das feuchte gewaschene Zinnsulfid in saurem Ammonoxalat lösen und nach Seite 168 elektrolytisch abscheiden.

Nach Ed. Donath und F. Müller<sup>1)</sup> 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 ( $1\frac{0}{10}$ igen) Lösung von Ammonnitrat, trocknet, glüht und wägt als  $\text{WO}_3$ .

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  $\text{WO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  vor, wie man es erhält durch Eindampfen einer Mischung beider Säuren mit Salpetersäure, so kann man sie sehr genau von einander durch Eindampfen mit Flußsäure und einem großen Überschusse 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  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  wird die Kieselsäure so von Wolframsäure umhüllt, daß ganz erhebliche Mengen der

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 8 (1887), S. 647.

ersteren der Einwirkung der Flußsäure entzogen werden. In diesem Fall leistet, wie neuerdings Friedheim<sup>1)</sup> gezeigt hat, die

Methode von Perillon<sup>2)</sup>

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 Siliziumdioxyd 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, 4. Aufl. S. 432.

**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 Merkurovanadat vor, so gehen diese Verbindungen durch Glühen glatt über in Vanadinpentoxyd, eine rotbraune, schmelzbare, strahlig-kristallinisch erstarrende 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 Teile 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

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 398.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.

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 Alkalivanadatlösung eignen sich nur zwei Methoden, die Roschesche, nach welcher das Vanadin als Merkurovanadat und die von Roscoe, nach welcher es als Bleivanadat abgeschieden wird. Die Berzelius-Hauersche<sup>1)</sup> Methode, Abscheidung des Vanadins als Ammoniummetavanadat liefert nach R. Holverscheit (Disert., 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 Mercuronitratmethode von H. Rose.

Man neutralisiert die alkalische Lösung größtenteils mit Salpetersäure, fügt tropfenweise möglichst neutrale Mercuronitratlösung<sup>2)</sup> hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages ein weiterer Tropfen der Mercuronitratlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den grau gefärbten Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Mercuronitratlösung 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 vermeiden, 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.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 22, S. 54 und Journ. f. prakt. Chem. 69, S. 388.

<sup>2)</sup> Das hiezu zu verwendende Mercuronitrat darf beim Verglühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

## 2. Die Bleiazetatmethode von Roscoe.<sup>1)</sup>

Prinzip: Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung eines Alkalinanadats mit Bleiazetat, 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 Bleiazetat, 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 Vanadinsäure. 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 Zeit<sup>2)</sup> bis zur schwachen Rotglut bei offenem Tiegel und wägt das zurückbleibende  $V_2O_5$ .

<sup>1)</sup> Ann. Ch. und Pharm. (1872) Suppl. 8, S. 102.

<sup>2)</sup> Beim Abrauchen der Schwefelsäure bildet sich zum Schlusse ein Gemenge von grünen und braunen Kristallen (Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure), welche erst bei schwacher Rotglut die Schwefelsäure abgeben.

Bemerkung: Anstatt das Bleivanadat wie oben angegeben durch Schwefelsäure zu zersetzen, kann man das Blei nach Holver scheidt 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 Vanadinitis Seite 229 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 Werken 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. 224) 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 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 Gewichte Natriumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser und kocht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung nach Zusatz von schwefliger Säure, um die Vanadinsäure zu Vanadylsulfat zu reduzieren. (Blaufärbung der Lösung. Vergl. Bd. I, 4. Aufl., S. 428). 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 20 *ccm* einer 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub>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* Waschlösung (vgl. S. 330), löst den Niederschlag in 10 *ccm* 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Ammoniak, wäscht das Filterchen mit 30 *ccm* Wasser, fügt 20 *ccm* einer 34<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Ammonnitratlösung und 1 *ccm* Ammonmolybdatlösung hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen, fällt mit 200 *ccm* heißer 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure als  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$  nach Woy (vgl. S. 332). 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 genauen 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. 330) 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 Gewichte 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 212 durch einen Goochziegel 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 227 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 233.

##### Bestimmung des Bleies.

Das Filtrat des Chlorsilbers versetzt man mit Salzsäure, um das überschüssige Silber zu fällen, filtriert und verdampft das silberfreie Filtrat, nach Zusatz von Salzsäure, zur Trockene bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure. Die trockene Masse befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt 95%igen Alkohol hinzu, um das Bleichlorid vollständig abzuschneiden, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit Alkohol, trocknet bei  $110^\circ$  und wägt das  $\text{PbCl}_2$ .

##### 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  nach Seite 227, zieht sie von der Summe ab und ermittelt so das  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

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 Bleies 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 154 als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

### Bestimmung von Vanadin in Eisenerzen und Gesteinen.

Nach W. F. Hillebrand.<sup>1)</sup>

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 hierbei 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.<sup>2)</sup>

Die wässrige Lösung enthält Natriumvanadat, oft noch Phosphat, Arseniat, Chromat, Molybdat, Aluminat und sehr viel Silikat. Zunächst entfernt man das Aluminium und die Kieselsäure größtenteils, indem man die alkalische Lösung mit Salpetersäure fast neutralisiert.<sup>3)</sup> Es ist sehr wichtig, daß man die Lösung nicht ansäuert, wegen der reduzierenden Wirkung der dadurch frei werdenden salpetrigen Säure. Man verdampft die fast neutralisierte Lösung beinahe zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und filtriert.<sup>4)</sup>

Die alkalische Lösung versetzt man nun so lange mit einer möglichst neutralen Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Der ziemlich voluminöse Niederschlag enthält außer Merkurkarbonat 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

<sup>1)</sup> Amer. Journ. chem. Soc. [4], VI, S. 209 (1898).

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von viel Vanadin ist der in Wasser unlösliche Rückstand stets vanadinhaltig, was ein nochmaliges Schmelzen mit Soda erfordert.

<sup>3)</sup> Die hierzu erforderliche Säuremenge erfährt man durch Neutralisation von 20 g Soda in einem blinden Versuche.

<sup>4)</sup> Der Rückstand von 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.

überzeugt sich dann von der vollständigen Ausfällung durch Zusatz eines Tropfens Merkuronitratlösung.

Jetzt erhitzt man zum Sieden, filtriert, wäscht den Niederschlag mit merkuronitralhaltigem 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  $\text{SO}_2$ , 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 Korrektur 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, die ebenso viel Chromat enthält wie die Probelösung, dieselbe mit  $\text{SO}_2$  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 Kohlendioxid streicht, und zwar wendet man für jedes Gramm Eisen 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 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 Alkalisilikat und Phosphat. Die wässerige Lösung wird nun mit Salpetersäure fast neutralisiert. Man sorge dafür, daß die Lösung nicht sauer wird, da durch die frei werdende salpetrige Säure Chrom- und Vanadinsäure reduziert würden. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitratlösung, bis keine Fällung mehr erzeugt wird, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man ein wenig Merkuronitrat 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 hinzu 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 kolorimetrisch<sup>1)</sup> 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 Schwefelwasserstoff 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, Merkurverbindungen (und Thallium).

Blei und Quecksilber wurden bereits Seite 128 und 122 abgehandelt; es bleibt also nur noch die Besprechung des Silbers.

<sup>1)</sup> 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).

## Silber = Ag; At.-Gew. = 107.93.

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 durch einen Goochtiigel, wäscht mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann zweimal mit Wasser oder Alkohol, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet zunächst bei 100° C und hierauf bei 130° bis zum konstanten Gewichte. Will man den Goochtiigel 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 Porzellantiigel 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.

### 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 Porzellantiigel mit dem Silbersalze 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 Quecksilbernapfchen, 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 Silberniederschlag es umherschwimmen 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, so läßt sich das Silber von diesen durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure trennen. Enthält die Lösung Merkursalze, so sind diese vor dem Zusätze von Salzsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu Merkursalzen zu oxydieren.

Bezüglich der Trennung des Silbers von Gold und Platin in Legierungen vgl. S. 188 und 199.

## B. Gravimetrische Bestimmung der Metalloide (Anionen).

### Gruppe I.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure.

**Chlorwasserstoffsäure = HCl; Mol.-Gew. = 36.458.**

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 Gooch-