

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 Silberniederschlagel umherschweben und so der Reduktion entgehen.

Auch durch Elektrolyse läßt sich das Silber bestimmen. Ich unterlasse aber eine Schilderung dieser Methode, weil sie gegenüber der Bestimmung als Chlorsilber, bei Anwendung des Goochtiegels, keine Vorzüge besitzt.

Trennung des Silbers von allen Metallen.

Da alle Metallechloride 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-

tiegel, wie bei Silber, Seite 233, angegeben, und wägt nach dem Trocknen bei 130° C bis zu konstantem Gewichte.

Enthält die wässerige Lösung Chloride von schweren Metallen, so darf in vielen Fällen die Abscheidung des Chlors nicht wie soeben angegeben vorgenommen werden. Sind z. B. Salze zugegen, welche in der Hitze unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden, so würde das Chlorsilber durch diese verunreinigt und ein zu hohes Resultat erhalten werden. In hohem Grade ist dies bei Stanni- und Ferrisalzen der Fall. Ferrosalze können, wenn zu wenig Salpetersäure vorhanden ist, Silbernitrat in der Hitze zu Metall reduzieren; ist aber genügend Salpetersäure anwesend, um das Ferrosalz zu Ferrisalz zu oxydieren, dann liegt auch die Gefahr der Bildung basischen Salzes vor. In solchen Fällen fällt man in der Kälte, unter Vermeidung des oben vorgeschriebenen nachträglichen Erhitzens.

Sicherer ist es in allen Fällen, das schwere Metall vorher zu entfernen, durch Ausfällung mit Ammoniak, Natronlauge oder Natriumkarbonat.

Beispiel:

Analyse des käuflichen wasserhaltigen Zinnchlorids.

Zinnchlorid kommt entweder als festes Salz von der Formel $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ oder in konzentrierter wässriger Lösung vor.

Da sowohl das feste Salz als auch das flüssige Präparat sehr hygroskopisch ist, so muß das Abwägen in einem wohl verschlossenen Gefäße vorgenommen werden. Am besten wird wie folgt verfahren:

Man bringt eine größere Probe (ca. 10 g) des festen Salzes in ein vorher tariertes Wäagegläschen, verschließt und wägt, setzt hierauf ca. 10 ccm destilliertes Wasser hinzu, schüttelt, bis das Salz zu einem homogenen Sirup gelöst ist, und wägt wieder. Nun tariert man vier Wäagegläschen und bringt in jedes mittels einer Pipette ca. 2 ccm des Sirups, verschließt sofort und wägt.

Bestimmung des Zinns. Man spült den Inhalt eines der Gläschen in ein 400—500 ccm fassendes Becherglas, verdünnt auf ca. 300 ccm und fügt einige Tropfen Methylorange hinzu, wobei sich die Flüssigkeit rot färbt. Nun fügt man tropfenweise chlorfreie Ammoniaklösung hinzu, bis eben zur Gelbfärbung der Lösung (ein Überschuß von Ammoniak ist peinlich zu vermeiden, weil Zinnhydroxyd in Ammoniaklösung merklich löslich ist). Die Lösung wird jetzt mit Ammoniumnitrat (5 ccm konzentriertes Ammoniak mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 genau neutralisiert) versetzt und 1—2 Minuten gekocht, filtriert, mit Ammoniumnitrat ent-

haltendem Wasser gewaschen, getrocknet, gegläht und das SnO_2 gewogen.

Bestimmung des Chlors. Das Filtrat vom Zinnhydrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, in der Kälte mit Silbernitrat in geringem Überschusse gefällt, zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzen des Niederschlages durch einen Goochtiigel filtriert, mit salpetersäurehaltigem kaltem Wasser gewaschen, bei 130°C getrocknet und gewogen.

Die Berechnung des Zinns und Chlors geschieht wie folgt:

Gewicht des festen Salzes = A.

Gewicht des festen Salzes + Wasser = B.

Gewicht der zur Analyse verwendeten Lösung = a.

Gewicht des darin gefundenen SnO_2 = p.

Gewicht des darin gefundenen AgCl = p'.

Da B g Lösung A g festes Salz enthalten, so enthält die zur Analyse verwendete Menge a:

$$B : A = a : x$$

$$x = \frac{A \cdot a}{B}$$

Diese Menge Substanz lieferte p g SnO_2 , entsprechend:

$$\text{SnO}_2 : \text{Sn} = p : x'$$

$$x' = \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2}$$

und in Prozenten:

$$\frac{A \cdot a}{B} : \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2} = 100 : x''$$

$$x'' = \frac{100 \cdot \text{Sn}}{\text{SnO}_2} \cdot \frac{p \cdot B}{a \cdot A} = \% \text{ Sn}$$

In ähnlicher Weise berechnet sich das Chlor zu:

$$\frac{100 \text{ Cl}}{\text{AgCl}} \cdot \frac{p' \cdot B}{a \cdot A} = \% \text{ Cl}$$

Viel rascher läßt sich diese Analyse auf maÑanalytischem Wege ausführen vgl. II. Teil, Fällungsanalyse).

In den Antimonchloriden und im Stannchlorid läßt sich das Chlor nicht wie im Stannichlorid bestimmen, weil durch Hydrolyse dieser Verbindungen sehr schwer zersetzbare, unlösliche basische Chloride entstehen. Man hat vorgeschlagen, die Lösung mit Weinsäure zu versetzen, hierauf mit Wasser zu verdünnen und dann die Fällung des Chlors mit Silbernitrat vorzunehmen. Besser ist das folgende Verfahren: Man fällt das Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid, vertreibt den Überschuß des Schwefelwasser-

stoffes durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert und wäscht. Das Filtrat, welches alles Chlor enthält, macht man schwach ammoniakalisch, fügt ein wenig chlorfreies Wasserstoffperoxyd oder Kaliumperkarbonat hinzu und kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Peroxyds. Durch diese Behandlung werden etwa vorhandene Spuren von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert. Nach dem Erkalten der Lösung säuert man mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor als Chlorsilber, wie oben beschrieben.

Nach dieser Methode läßt sich das Chlor auch bei Gegenwart von größeren Mengen Schwefelwasserstoff leicht und sicher bestimmen.

Weniger praktisch ist es, wie folgt zu verfahren: Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und fällt den Schwefelwasserstoff mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, filtriert das Schwefelsilber ab, wäscht mit Ammoniak aus und scheidet das Chlorsilber aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salpetersäure ab.

B. Es liegt ein wasserunlösliches Chlorid vor.

Man kocht dasselbe mit konzentrierter chlorfreier Sodalösung,¹⁾ filtriert und bestimmt im Filtrat wie oben das Chlor.

Manche Chloride, wie z. B. Chlorsilber, einige chlorhaltige Mineralien, wie Apatit,²⁾ Sodalith und Sodalith enthaltende Gesteine, werden durch bloßes Kochen mit der Sodalösung nicht aufgeschlossen. In diesen Fällen muß die Substanz mit Soda geschmolzen werden.

Chlorsilber wird mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumkarbonat im Porzellantiegel bis zum Zusammensintern erhitzt, mit Wasser behandelt, vom metallischen Silber abfiltriert und im Filtrat, wie oben angegeben, das Chlor bestimmt.

Zur Bestimmung des Chlors in Gesteinen schmelzt man 1 g des feingepulverten Materials mit der 4—5fachen Menge Natriumkarbonat oder einer Mischung von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat im Platintiegel, zunächst über dem Bunsenbrenner, später einige Minuten über einem Teclubrenner oder vor dem Gebläse. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgezogen und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Methylorange versetzt, mit Salpetersäure eben angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Sollte sich etwas Kieselsäure abgeschieden haben, so fügt man ein wenig Ammoniak hinzu, kocht auf und filtriert, wäscht mit heißem Wasser und fällt

¹⁾ Merkurchlorid ist nur schwer durch Natriumkarbonatlösung zersetzbar, dagegen leicht durch Kali- oder Natronlauge.

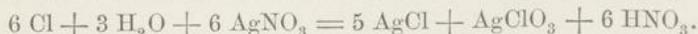
²⁾ Nach Jannasch läßt sich das Chlor im Apatit leicht bestimmen durch Behandeln des feingepulverten Minerals mit silbernitratthaltiger Salpetersäure auf dem Wasserbade. Alles geht in Lösung, mit Ausnahme des Chlorsilbers, welches abfiltriert und gewogen wird.

nach dem Ansäuern des kalt gewordenen Filtrats das Chlor als Chlorsilber, wie oben angegeben.

Findet beim Ansäuern des wässerigen Auszuges der Schmelze keine Ausscheidung von Kieselsäure statt,³⁾ so schreitet man sofort zur Ausfällung des Chlors in der Kälte.

Freies Chlor.

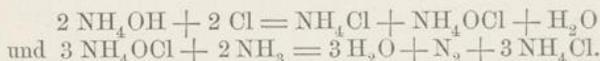
Handelt es sich um die gravimetrische Bestimmung des Chlors in einem Chlorwasser, so geht es nicht an, das Chlorwasser mit Silbernitrat zu versetzen, weil dabei nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt; ein Teil bleibt als lösliches Silberchlorat in Lösung



Man muß das Chlor zuerst in Chlorwasserstoffsäure verwandeln und dann die Fällung mit Silbernitrat vornehmen.

Die Überführung des Chlors in Chlorwasserstoff läßt sich in verschiedener Weise ausführen:

1. Man läßt eine mit einer Pipette abgemessene Probe des Chlorwassers in einen mit Ammoniak beschickten Kolben fließen, schwenkt um und erhitzt langsam zum Sieden. Nach dem Erkalten säuert man die Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat etc. Durch das Ammoniak wird das Chlor zum Teil in Ammoniumchlorid und zum Teil in Ammoniumhypochlorit verwandelt. Letzteres aber zerfällt schon in der Kälte fast ganz, in der Wärme ganz in Chlorammonium und Stickstoff:



2. Man versetzt das Chlorwasser mit überschüssiger schwefeliger Säure, macht die Lösung ammoniakalisch, fügt Wasserstoffperoxyd hinzu, kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds, läßt erkalten, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt stark mit Wasser und fällt das Chlor mit Silbernitrat.

3. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Natronlauge, fügt tropfenweise eine Lösung von Natriumarsenit (Arsentrioxyd in Natriumkarbonat gelöst) hinzu, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt, säuert hierauf mit Salpetersäure an und fällt das Cl mit Silberlösung.

Enthält die Lösung gleichzeitig freies Chlor und Chlorwasserstoffsäure, so bestimmt man, wie oben geschildert, das Gesamtchlor

³⁾ Nach W. F. Hillebrand (Bull. B. S. Geol. Survey 1900, S. 103) ist bei Anwendung von 1 g Material keine Ausscheidung von Kieselsäure zu befürchten.

und in einer anderen Probe das freie Chlor auf maßanalytischem Wege (vgl. II. Teil, Jodometrie).

Bestimmung des Chlors in nicht ionisierbaren Substanzen (organischen Verbindungen).

1. Methode von Carius.¹⁾

Prinzip: Die Methode beruht darauf, daß alle organischen Substanzen durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, bei hoher Temperatur und unter Druck, vollständig zerstört werden. Enthält die Substanz Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen oder Metalle, so werden die Halogene als solche zuerst abgeschieden, gehen aber infolge der reduzierenden Wirkung der entstandenen salpetrigen Säure in die Wasserstoffverbindungen über. Durch Salpetersäure würden sie wiederum, wenn auch nicht ganz, oxydiert werden. Die Reaktion ist also eine umkehrbare. Erhitzt man aber die Substanz mit der Salpetersäure bei Anwesenheit von Silbernitrat, so setzen sich die gebildeten Halogenwasserstoffsäuren mit dem Silbernitrat um, unter Bildung von unlöslichen Silbersalzen und die Überführung der Halogene in die Wasserstoffverbindungen, resp. deren Silbersalze, wird quantitativ.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden hiebei zu Schwefel-, Phosphor- und Arsensäure oxydiert, Metalle in Nitrate verwandelt.

Ausführung der Halogenbestimmung:

Eine auf einer Seite zugeschmolzene, schwer schmelzbare Glasröhre (Einschmelzröhre) von ca. 50 cm Länge, 2 cm Durchmesser und 2 mm Wandstärke Fig. 44 a, wird tadellos gereinigt und durch Erwärmen und Durchsaugen von Luft getrocknet.

Hierauf bringt man 0.5 g feingepulvertes Silbernitrat (bei sehr halogenreicher Verbindung 1 g) mittels eines durch Zusammenrollen von reinem Glanzpapier hergestellten Zylinderrohres, das bis über die Mitte des Einschmelzrohres eingeschoben wird, in letzteres. Nun läßt man durch einen ca. 40 cm langen Kapillartrichter 2 cm reinste, chlorfreie Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 so in das Einschmelzrohr fließen, daß nur die untere Hälfte des Rohres von der Säure benetzt wird, und läßt 0.15 bis 0.2 g Substanz, welche in einem kleinen, sehr

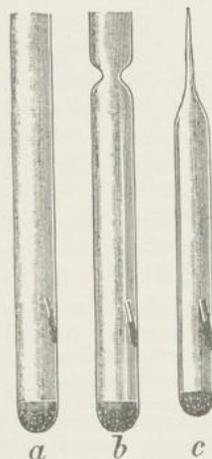


Fig. 44.

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1865), 136, S. 129, und Zeitschr. für anal. Ch. (1865) IV, S. 451.

dünnwandigen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen von ca. 5 cm Länge und 5 mm Weite abgewogen wurde, in die stark geneigte Einschmelzröhre gleiten. Sobald das Glasröhrchen die von der Salpetersäure benetzte untere Hälfte der Röhre erreicht hat, bleibt es hängen (Fig. 44 a). Es ist sehr wichtig, daß die Substanz vor der Einschmelzung nicht mit der Säure in Berührung kommt, weil häufig die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wodurch Verluste an Halogen eintreten.

Nun erhitzt man den oberen Teil der Röhre in der Gebläseflamme vorsichtig bis zum Erweichen und Dickwerden des Glases (Fig. 44 b), zieht die Röhre zu einer 4—5 cm langen dickwandigen Kapillare aus und schmelzt das Ende zu (Fig. 44 c).

Nach dem Erkalten der Röhre wickelt man sie in Asbestpapier ein, schiebt sie sorgfältig in den eisernen Mantel des Kanonenofens (Bombenofens) und erhitzt ganz allmählich. Aliphatische Substanzen werden meist nach 4stündigem Erhitzen auf 150—200° zersetzt, während Substanzen der aromatischen Reihe ein 8—10stündiges und manche ein noch längeres Erhitzen bis auf 250—300° C erfordern. Erhitzungsdauer und Temperatur muß für jede einzelne Substanz ausprobiert werden. Die Zersetzung ist beendet, wenn nach dem Erkalten in der Röhre weder Kristalle noch Öltröpfchen zu erkennen sind.¹⁾ Das Erhitzen wird so reguliert, daß die Temperatur nach 3stündigem Erhitzen auf ca. 200°, nach weiteren 3 Stunden auf 250°—270° und nach nochmals 3 Stunden schließlich auf 300° steigt.²⁾ Nach beendetem Erhitzen läßt man die Röhre im Ofen völlig erkalten, nimmt den eisernen Mantel mit der Röhre aus dem Ofen und bewirkt durch Neigen des Mantels ein geringes Vorrücken der Röhre, so daß die Kapillare aus dem Mantel hervorragt. In der Spitze derselben befindet sich meistens ein Tröpfchen Flüssigkeit. Um dieses nicht zu verlieren, erhitzt man die äußerste Spitze der Kapillare sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wodurch die Flüssigkeit in die Röhre zurückgetrieben wird. Nun erst erhitzt³⁾ man die Spitze stärker, bis zum Erweichen des Glases, wodurch infolge des im Innern herrschenden Druckes dasselbe aufgeblasen wird. Das Gas entweicht unter Zischen. Hat sich der Druck ausgeglichen, so versieht man die Röhre, kurz unterhalb der ausgezogenen Stelle,

¹⁾ Bei manchen schwefelreichen Substanzen bilden sich zuweilen Kristalle von Nitrosylschwefelsäure, welche sich an der Glaswandung ansetzen. Sie sind aber leicht von Kristallen der nicht zersetzten Substanz zu unterscheiden.

²⁾ Häufig entsteht ein so starker Druck, daß die Röhren springen, sobald man sie sehr hoch erhitzt. In solchen Fällen sollte man das Erhitzen nur bis auf 200° treiben, dann abkühlen lassen, die Kapillare öffnen und das angesammelte Gas herauslassen. Hierauf schmelzt man wieder zu und setzt das Erhitzen auf die gewünschte Temperatur fort.

³⁾ Vor dem Erhitzen umwickle man stets die Röhre und die Hand mit einem Tuche, um sich im Falle einer Explosion vor Verletzungen zu schützen.

mit einem Feilstriche, berührt diesen mit einem heißen Glasstabe, worauf die Röhre längs des Feilstriches abspringt und leicht abgehoben werden kann. Man gießt nun den Inhalt der Röhre sorgfältig in ein geräumiges Becherglas, ohne das kleine Wägegöläschen zu zerbrechen, spült sowohl die Röhre als auch die abgesprengte Spitze gehörig mit Wasser aus, nimmt das Wägegöläs mittels eines Glasstabes heraus, spült ab und erhitzt die mit Wasser auf ca. 300 *ccm* verdünnte Flüssigkeit zum Sieden, läßt erkalten, filtriert das Chlorsilber (Bromsilber, Jodsilber) durch einen Goochtiiegel und ermittelt nach dem Waschen und Trocknen bei 130° C das Gewicht.

Hat man zu befürchten, daß das Halogensilber durch Glassplitter verunreinigt ist, was manchmal auch bei sorgfältigem Arbeiten der Fall sein kann, so dekantiert man die klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Rückstand durch Dekantation mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion, behandelt den Rückstand im Becherglase mit warmem Ammoniak, wobei das Chlorsilber (auch Bromsilber, nicht aber Jodsilber) sich löst. Man filtriert durch dasselbe Filter, durch welches die dekantierte Flüssigkeit filtriert wurde, fängt aber das Filtrat jetzt in einem besonderen Glase auf und wäscht mit verdünntem warmen Ammoniak. Das Filtrat wird hierauf mit Salpetersäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzen des Niederschlages im Dunkeln durch einen Goochtiiegel filtriert und gewogen.

Soll Jod bestimmt werden, so kann man das Jodsilber nicht durch Ammoniak von den Glassplittern trennen. In diesem Falle filtriert man Jodsilber und Glas durch ein gewöhnliches Filter (nicht Goochtiiegel), wäscht vollständig mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser aus, dann einigemal mit Alkohol, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet bei 100° C. Nun bringt man so viel von dem Niederschlage als möglich auf ein Uhrglas, äschert das Filter ein, bringt die Asche in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt etwas verdünnte Salpetersäure hinzu (um reduziertes Silber in Nitrat zu verwandeln), verdampft im Wasserbade, fügt einige Tropfen Wasser und hierauf einen Tropfen reine Jodwasserstoffsäure hinzu, verdampft wieder zur Trockene, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt. Dann übergießt man die Masse im Tiegel mit sehr verdünnter reiner Schwefelsäure, fügt etwas chemisch reines Zink hinzu und läßt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit ist das Jodsilber zu schwammigem, metallischem Silber reduziert. Man entfernt das Zink und wäscht den Rückstand durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser, bis keine Jodreaktion mehr zu konstatieren ist, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, um das Silber zu lösen, filtriert durch ein kleines Filterchen, wäscht mit

Wasser aus und trocknet. Das Filterchen äschert man ein, wägt die Asche (Glassplitter), zieht deren Gewicht von der Summe des Jodsilbers + Glas ab und ermittelt so das Gewicht des reinen Jodsilbers.

Diese Methode eignet sich auch, um Quecksilber und Blei in manchen organischen Verbindungen in eine durch Schwefelwasserstoff fällbare Form überzuführen.

Die Methode von Carius ist weitaus die bequemste zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen, wenn nur eines derselben vorliegt. Kommen zwei oder alle drei vor, so ist die folgende „Kalkmethode“ der Cariussehen vorzuziehen.

2. Die Kalkmethode.

In eine ca. 40 cm lange und 1 cm weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bringt man eine 5—6 cm lange Schicht chlorfreien Kalkes (CaO), hierauf ca. 0.5 g Substanz, dann wieder eine 5 cm lange Schicht Kalk, mischt mit einem Kupferdrahte, dessen eines Ende einmal schraubenartig gewunden ist, füllt die Röhre dann fast ganz mit Kalk an, klopft, so daß ein kleiner Kanal oberhalb des Gemisches entsteht, und legt die Röhre in einen kleinen Verbrennungssofen (vgl. Kohlenstoff). Zunächst erhitzt man die vordere substanzfreie Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf sorgfältig das hintere Ende des Rohres und schreitet allmählich damit fort, bis die ganze Röhre dunkelrotglühend ist. Nach dem Erkalten bringt man den Röhreninhalt in ein geräumiges Becherglas, löst den Kalk in kalter verdünnter chlorfreier Salpetersäure, filtriert vom Kohlenstoffe ab und fällt das Halogen mit Silbernitrat etc.

Enthält der Kalk Kalziumsulfat, so wird dieses zu Kalziumsulfid reduziert, welches mit der verdünnten Salpetersäure Schwefelwasserstoff entwickelt, der beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat mit den Halogensilbersalzen als Silbersulfid fällt. In diesem Falle versetzt man die Lösung vor dem Ansäuern mit etwas halogenfreiem Wasserstoffperoxyd, erhitzt, um den Überschuß an Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert nach dem Erkalten an, filtriert und fällt mit Silbernitrat.¹⁾ Bei stickstoffreichen Verbindungen kann sich lösliches Kalziumcyanid bilden und man hat daher in solchen Fällen auch auf Cyan Rücksicht zu nehmen (vgl. Trennung des Cyans von Chlor, Brom und Jod, S. 250).

¹⁾ W. Biltz (Chem. Ztg. 1903, Rep. S. 142) trennt das Haloid vom Sulfid, indem er beide als Silbersalze fällt und diese dann mit einer ammoniakalischen Natriumthiosulfatlösung behandelt, wodurch das Silberhaloid in Lösung geht, aus welcher das Silber durch Schwefelammonium als Silbersulfid abgetrennt und als Silber bestimmt wird.

Bromwasserstoffsäure = HBr; Mol.-Gew. = 80·968.

Bestimmungsform: Bromsilber (AgBr).

Man verfährt bei der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure genau so wie bei der Chlorwasserstoffsäure. Dasselbe gilt für die Bestimmung des freien Broms und des Broms in Nicht-elektrolyten.

Jodwasserstoffsäure = HJ; Mol.-Gew. = 127·978.

Bestimmungsformen: Jodsilber (AgJ) und Palladiumjodür (PdJ₂).

1. Die Bestimmung als Jodsilber.

Die Bestimmung des Jodwasserstoffes als Silberjodid wird genau so wie die des Chlorwasserstoffes als Silberchlorid ausgeführt. Will man das Jodsilber nicht durch einen Goochtiigel, sondern durch ein gewöhnliches Filter filtrieren, so verfährt man, wie auf Seite 241 angegeben: Das durch Einäschern des Filters entstandene Silber löst man in Salpetersäure und führt das Silbrenitrat durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure wiederum in Jodid über. Steht keine Jodwasserstoffsäure zur Verfügung, so bringt man die Hauptmenge des Silberjodids in einem gewogenen Porzellantiigel, erhitzt bis zum Schmelzen und wägt. Die Filterasche wird in einem zweiten Tiegel mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch das Silber und etwa nicht reduziertes Silberjodid in Chlorid übergeht. Man wägt das Chlorsilber, bringt aber die äquivalente Jodsilbermenge in Rechnung. Wenn z. B. *a g* Substanz *p g* Jodsilber und *p' g* Chlorsilber gaben, so haben wir:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} : \text{AgJ} &= p' : x \\ \bullet \quad x &= \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} p' \end{aligned}$$

Wir haben also in *a g* Substanz $p + \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} p'$ *g* Jodsilber gefunden, woraus der Jodgehalt in bekannter Weise berechnet wird.

2. Die Bestimmung als Palladiumjodür.

Diese zur Scheidung des Jods von Brom und Chlor wichtige Methode wird wie folgt ausgeführt:

Man säuert die jodidhaltige Lösung schwach mit Salzsäure an, fügt, solange eine Fällung entsteht, Palladiumchlorürlösung hinzu, läßt 1—2 Tage an einem warmen Orte stehen, filtriert den braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür durch einen Goochtiigel oder ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit warmem Wasser, trocknet bei 100° C und wägt das PdJ₂.

Nach Rose wird das PdJ_2 durch Glühen im Wasserstoffstrome in Palladium verwandelt und aus dem Gewichte des Palladiums das Jod berechnet.

Trennung der Halogene voneinander.

1. Trennung des Jods von Chlor.

a) Nach der Palladiumjodürmethode.

Man bestimmt, wie oben angegeben, das Jod als Palladiumjodür und in einer zweiten Probe der Substanz die Summe des Chlors und Jods als Silbersalze.

b) Nach der Methode von Gooch.

Die Methode beruht darauf, daß salpetrige Säure in einer verdünnten Lösung der drei Halogene nur das Jod in Freiheit setzt, $2 \text{KJ} + 2 \text{KNO}_2 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 \text{KHSO}_4 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$, welches beim Kochen entweicht. Man bestimmt daher in einer Probe die Summe der Halogene, indem man sie als Silbersalze fällt, entfernt aus einer zweiten Probe das Jod mittels salpetriger Säure, bestimmt das Chlor im Rückstand durch Fällern mit Silbernitrat und erfährt aus der Differenz die Jodmenge. Um nach der Gooch'schen Methode richtige Resultate zu erhalten, muß die Lösung während des Kochens sehr verdünnt sein; im anderen Falle entweicht Chlor mit dem Jod.

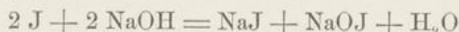
Ausführung: Das Gemisch der Halogensalze (ca. 0.5 g) löst man in 600—700 *ccm* Wasser in einem ca. 1 l fassenden Kolben, versetzt mit 2—3 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, fügt 0.5—1 g halogenfreies Kaliumnitrit hinzu und kocht, bis die gelb gewordene Lösung vollständig farblos ist, was ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden dauert. Um ganz sicher zu gehen, erhitzt man die Lösung, nachdem sie farblos geworden ist, noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit Silbernitrat gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem völligen Absitzen durch einen Goochtiigel filtriert und gewogen.

c) Nach der Methode von Jannasch.¹⁾

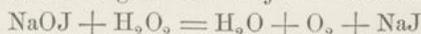
Jannasch verfährt genau so wie Gooch, indem er das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt; anstatt aber das Jod zu vertreiben und aus der Differenz zu bestimmen, fängt er es in einem Gemische von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd auf, wodurch es in Natriumjodid verwandelt und hierauf als Jodsilber bestimmt wird. Aus dem Destillationsrückstand wird das Chlor als Chlorsilber abgeschieden und gewogen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., 1 S., 144, und „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse“ S. 182 ff.

Ausführung: Die auf 600–700 *ccm* verdünnte Lösung der Halogensalze bringt man in einen 1 $\frac{1}{2}$ *l* fassenden Rundkolben, der nach Art einer Spritzflasche, mittels Glasschliffes mit einer bis auf den Boden reichenden Dampfleitungs- und einer Gasentbindungsröhre versehen ist. Letztere führt bis auf den Boden eines als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolbens, der außerdem in luftdichter Verbindung mit einer Péligrétröhre steht. Den Erlenmeyerkolben beschickt man mit 50 *ccm* reiner 5 $\frac{0}{10}$ iger Natronlauge und 50 *ccm* 3 $\frac{0}{10}$ igem chlorfreien Wasserstoffperoxyd und kühlt ihn durch Einstellen in Eis oder Schnee. Die Péligrétröhre wird ebenfalls mit einer passenden Menge Natronlauge und Wasserstoffperoxyd beschickt. Nun versetzt man die Lösung der Halogensalze mit 5–10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 10 *ccm* 10 $\frac{0}{10}$ iger Natriumnitritlösung, verschließt sofort und leitet Wasserdampf ein, unter gleichzeitigem Erhitzen des Kolbens über freier Flamme. Sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, füllt sich der Raum oberhalb derselben mit violetten Joddämpfen, welche allmählich in den Erlenmeyerkolben übergetrieben werden, wo sie unter Sauerstoffentwicklung vollständig von der Wasserstoffperoxydlösung absorbiert werden. Das Jod setzt sich mit der verdünnten, kalten Lauge um in Natriumjodid und Natriumhypoiodit:



Das Natriumhypoiodit aber wird durch das Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu Natriumjodid reduziert:



Ist alles Jod in die Vorlage übergetrieben, was immer der Fall ist, wenn das Sieden, nachdem die Flüssigkeit im Destillierkolben vollständig farblos geworden ist, noch 20 Minuten länger fortgesetzt wird, so entfernt man die Gasentbindungsröhre vom Destillier- und Erlenmeyerkolben, spült sie mit heißem Wasser ab und unterbricht erst dann den Dampfstrom. Nun vereinigt man den Inhalt des Erlenmeyerkolbens mit dem der Péligrétröhre und erhitzt zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Nach dem Erkalten säuert man die Flüssigkeit mit reiner verdünnter Schwefelsäure schwach an, wobei stets eine geringe Gelbfärbung auftritt,¹⁾

¹⁾ Arbeitet man, wie oben beschrieben, so ist die beim Ansäuern mit Schwefelsäure stattfindende Jodausscheidung (Gelbfärbung) sehr gering. Sie rührt von der Zersetzung geringer Spuren von salpetriger Säure her, welche in der alkalischen Lösung durch Wasserstoffperoxyd nicht zu Salpetersäure oxydiert werden. Unterläßt man bei der Absorption des Jods die Abkühlung der Lauge, so bilden sich namhafte Mengen von Natriumjodat (NaJO_3), die durch Wasserstoffperoxyd nicht zu Natriumjodid reduziert werden. In diesem Falle findet beim Ansäuern der Absorptionsflüssigkeit eine ganz erhebliche Ausscheidung von Jod statt, das sich aber durch schweflige Säure ohne Verlust zu Jodid reduzieren läßt.

herrührend von ausgeschiedenem Jod. Man versetzt daher die Lösung mit einem Tropfen schwefliger Säure, wodurch sie sofort entfärbt wird. Nun fügt man einen Überschuß von Silbernitrat und hierauf etwas Salpetersäure hinzu, kocht, filtriert das Jodsilber durch einen Goochteigel und wägt.

Zur Bestimmung des Chlors bringt man den Inhalt des Destillierkolbens in ein Becherglas, fällt das Chlor als Chlorsilber, filtriert und wägt.

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode wurde in diesem Laboratorium von O. Brunner auf das sorgfältigste geprüft und in der oben geschilderten Form sehr exakt befunden.

Jannasch verfährt etwas anders. Er versetzt die alkalische Absorptionsflüssigkeit mit Silbernitrat und säuert nachher an. Man erhält auch so richtige Resultate, vorausgesetzt, daß sich bei der Absorption des Jods kein Natriumjodat bildet. Bildet sich aber solches, was bei mangelhafter Abkühlung der Lauge immer stattfindet, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat neben Silberjodid auch Silberjodat, welches, weil löslich (wenn auch sehr schwer), der Bestimmung entgeht. Man erhält alsdann zu niedrige Zahlen. Säuert man aber, wie oben angegeben, vor dem Zusatze des Silbernitrats die Lösung an, so gibt sich die Anwesenheit des Jodats an der Ausscheidung von Jod zu erkennen; letzteres wird aber durch schweflige Säure leicht ohne Verlust in Jodid verwandelt und man erhält stets richtige Resultate.

Bestimmung der Halogene durch indirekte Analyse.

2. Bestimmung von Brom neben Chlor.

Prinzip. Die Methode beruht darauf, daß man zunächst die Summe der beiden Halogene in Form ihrer Silbersalze bestimmt und hierauf, durch Erhitzen im Chlorstrome, das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt.

Ausführung: Die Lösung von ca. 0.5 g der Halogensalze säuert man ein wenig mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure an und fällt in der Kälte mit Silbernitrat in geringem Überschuße, erhitzt unter beständigem Umrühren zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten durch ein ca. 15 cm langes Asbestfilterrohr von schwer schmelzbarem Glase, trocknet bei 150° im Luftstrome und wägt nach dem Erkalten.

Zur Umwandlung des Silberbromids in Chlorid leitet man durch die etwas schräg eingespannte Röhre, nachdem der Asbestpfropf mittels eines Glasstabes etwas in der Röhre vorgeschoben wurde, um den Durchgang des Chlors zu erleichtern, einen trockenen Chlorstrom. Dabei erhitzt man die Röhre anfangs sehr vorsichtig über

hin und her bewegter kleiner Flamme. Während der ersten $\frac{1}{2}$ Stunde darf der Niederschlag nicht zum Schmelzen kommen. Zum Schlusse steigert man die Hitze so weit, daß der Niederschlag eben schmilzt, verdrängt hierauf das Chlor durch Luft und wägt nach dem Erkalten.

Bezeichnen wir die Summe der Halogensilbersalze mit p und die Menge des Chlorsilbers mit q , so haben wir:

$$\begin{array}{r} \text{AgCl} \quad \text{AgBr} \\ x \quad + \quad y = p \\ x \quad + \quad my = q \text{ (AgCl)} \end{array}$$

und hieraus folgt:

$$y = \frac{1}{1-m} (p-q)$$

In dieser Gleichung ist $m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311$

Setzt man diesen Wert ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{(Bromsilber)} \quad y = 4.2213 (p-q) \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad x = p-y \end{array}$$

woraus sich das Brom und Chlor berechnen läßt.

3. Bestimmung von Jod neben Chlor.

Man verfährt genau wie sub 2.

Bezeichnet man die Summe des Jodsilbers + Chlorsilbers mit p und die daraus entstehende Menge Chlorsilber mit q , so hat man:

$$\begin{array}{r} \text{AgCl} \quad \text{AgJ} \\ x \quad + \quad y = p \\ x \quad + \quad my = q \text{ (AgCl)} \end{array}$$

woraus folgt:

$$y = \frac{1}{1-m} (p-q)$$

worin

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040$$

Setzt man diesen Wert ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{(Jodsilber)} \quad y = 2.5667 (p-q) \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad x = p-y \end{array}$$

4. Bestimmung von Brom neben Jod.

Die Summe der Silbersalze bezeichnet man wiederum mit p und das daraus durch Behandeln mit Chlor erhaltene Chlorsilber mit q , so ist:

$$\begin{array}{r} \text{AgJ} \quad \quad \text{AgBr} \\ x \quad + \quad y = p \\ mx \quad + \quad ny = q \quad (\text{AgCl}) \end{array}$$

woraus folgt:

$$x = \frac{n}{n-m} p - \frac{1}{n-m} q$$

worin

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040 \quad \text{und} \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311$$

Setzt man diese Werte von n und m ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} (\text{Jodsilber}) \quad x = 4.9971 \cdot p - 6.5605 \cdot q \\ \text{und (Chlorsilber)} \quad y = p - x. \end{array}$$

5. Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.

Man bestimmt in einem Teile der Substanz die Summe der Halogensilbersalze (P), verwandelt diese durch Behandeln mit Chlor in Chloride (Q) und bestimmt in einer zweiten Portion das Jod nach (Seite 243) als Paladiumjodür (t).

Multipliziert man t mit 1.3034, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberjodidmenge (p).

Zieht man p von P ab, so erhält man die Summe des Bromsilbers + Chlorsilber (P-p).

Multipliziert man ferner t mit 0.7956, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberchloridmenge (q), welche von Q abgezogen die Menge Chlorsilber ergibt (Q-q), die durch Behandlung des Gemisches (P-p) entstehen würde.

Bezeichnet man daher das Chlorsilber mit x und das Bromsilber mit y, so hat man:

$$\begin{array}{r} \text{AgCl} \quad \quad \text{AgBr} \\ x \quad + \quad y = (P-p) \\ x \quad + \quad my = (Q-q) \quad (\text{AgCl}) \end{array}$$

woraus folgt nach Seite 247:

$$\begin{array}{l} y = \frac{1}{1-m} [(P-p) - (Q-q)] \\ y = 4.2213 [(P-p) - (Q-q)] = \text{Bromsilber} \\ x = (P-p) - y = \text{Chlorsilber.} \end{array}$$

Anstatt das Jod als PdJ₂ zu bestimmen, kann man auch in einer Probe die Summe der Silbersalze ermitteln und nach dem Wägen in Chloride verwandeln. Aus einer zweiten Probe entfernt man das Jod nach Gooch (S. 244 b) durch Behandeln mit salpetriger Säure, bestimmt im Rückstand die Summe des Bromsilbers

+ Chlorsilbers und verwandelt nachher in Chlorsilber. Die Berechnung ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

Zur Bestimmung von Brom und Jod auf maÑanalytischem Wege vergleiche II. Teil, Jodometrie.

Cyanwasserstoffsäure = HCN; Mol.-Gew. = 27·018.

Bestimmungsformen: Cyansilber (AgCN) und Metallisches Silber (Ag).

Freie Cyanwasserstoffsäure sowie Cyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Silbernitrat quantitativ, unter Abscheidung von unlöslichem Cyansilber, zersetzt.

Handelt es sich um die gravimetrische Bestimmung des Cyans in einer wässerigen Lösung von Cyanwasserstoffsäure oder eines Alkalicyanids, so versetzt man die Lösung in der Kälte mit einem Überschusse an Silbernitrat, rührt um, fügt sehr wenig verdünnte Salpetersäure hinzu, läßt absitzen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Zur Kontrolle bringt man das Cyansilber in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse, glüht anfangs gelinde, später stark, nicht aber bis zum Schmelzen des Silbers, und wägt.

Bei der Zersetzung des Cyansilbers bildet sich stets schwer flüchtiges Paracyan, welches beim Glühen im offenen Tiegel allmählich vollständig verbrennt.

Beispiel. Bestimmung des Cyanwasserstoffsäuregehaltes von Bittermandelwasser (Kirschchlorbeerwasser).

Das Bittermandelwasser enthält Cyan als freie Cyanwasserstoffsäure, ferner als Ammoniumcyanid, größtenteils aber als Mandelsäurenitril $[C_6H_5CH(OH)CN]$. Letztere Verbindung wird durch Silbernitrat in wässriger Lösung nicht zersetzt, dagegen leicht, wenn man die Lösung nach Zusatz von Silbernitrat ammoniakalisch macht und dann mit Salpetersäure ansäuert.

Man verfährt daher bei der gravimetrischen Cyanbestimmung in diesen Flüssigkeiten nach Feldhaus¹⁾ wie folgt:

100 g Bittermandelwasser versetzt man mit 10 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung und 2—3 ccm konzentriertem Ammoniak, säuert sofort mit Salpetersäure an, filtriert, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, und bestimmt das HCN wie oben angegeben.

Viel eleganter läßt sich aber in allen diesen Flüssigkeiten das Cyan nach Liebig's maÑanalytischem Verfahren bestimmen (vgl. Kapitel III, Fällungsanalysen).

¹⁾ Zeitschr. für anal. Ch. III. (1864), S. 34.

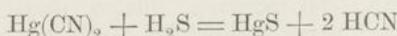
Will man ein festes Alkalicyanid auf Cyangehalt untersuchen, so behandelt man das abgewogene feste Salz mit Silbernitratlösung, verdünnt hierauf mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und verfährt im weiteren wie oben angegeben.

Löst man das Cyanid vor dem Zusatze des Silbernitrats in Wasser auf, so findet stets ein geringer Verlust an Cyanwasserstoffsäure statt.

Einige komplexe Cyanide lassen sich durch Silbernitrat quantitativ zersetzen, so die des Nickels, Zinks und Kupfers, letztere nur sehr langsam; andere, wie Ferro- und Ferricyanalkalien und Merkuricyanid, dagegen nicht.

Bestimmung des Cyans im Merkuricyanid nach Rose.

Das Merkuricyanid ist kein Elektrolyt und wird infolgedessen durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von unlöslichem Merkurisulfid und Cyanwasserstoffsäure:



In neutraler oder gar saurer Lösung darf diese Zersetzung, wegen der Flüchtigkeit der Cyanwasserstoffsäure, nicht vorgenommen werden; sie muß in alkalischer Lösung geschehen.

Um aber keinen Überschuß an Schwefelwasserstoff in die Lösung zu bringen, verfährt man wie folgt:

Zu der Lösung des Merkuricyanids fügt man etwa die doppelte Menge in Ammoniak gelösten Zinksulfats. Sollte hiebei eine Trübung entstehen, so fügt man noch Ammoniak bis zur völligen Klärung der Lösung bei und setzt langsam Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Hiebei bildet sich zunächst eine braune Fällung, die nach dem Umrühren tiefschwarz wird. Man fährt nun mit dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser so lange fort, bis in der überstehenden Lösung ein rein weißer Niederschlag von Zinksulfid entsteht. Das Zinksulfat dient also quasi als Indikator, denn die rein weiße Fällung tritt erst nach vollständiger Ausfällung des Quecksilbers auf. Der Niederschlag von Merkuri- und Zinksulfid wird abfiltriert und mit sehr verdünntem Ammoniak gewaschen. Das Filtrat, welches nun alles Cyan enthält, versetzt man mit Silbernitrat im Überschuße, säuert mit Salpetersäure an, filtriert und ermittelt das Gewicht des Cyansilbers, wie Seite 249 angegeben.

Bestimmung des Cyanwasserstoffes neben Halogenwasserstoff nach Neubauer und Kerner.¹⁾

Man fällt mit Silbernitrat in der Kälte, filtriert, trocknet bei 130°, wägt und ermittelt so die Summe der Silbersalze. Hierauf bringt

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1857), 101, S. 344.

man einen beliebigen Teil des Niederschlages in einen Porzellantiegel, erhitzt bis zum vollständigen Schmelzen, reduziert mit Zink und Schwefelsäure nach Seite 241, filtriert vom metallischen Silber und Paracyan ab und bestimmt die Halogene im Filtrat nach Seite 234 ff.

Auf maßanalytischem Wege läßt sich diese Aufgabe in sehr schöner Weise lösen. Vergleiche Fällungsanalysen.

Rhodianwasserstoffsäure = HCNS; Mol.-Gew. = 59·078.

Bestimmungsformen: $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ — $\text{Ag}(\text{CNS})$ — BaSO_4 .

1. Bestimmung als Cuprorhodanid [$\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$].

Man versetzt die neutrale oder schwach salz- oder schwefelsaure Lösung des Alkalirhodanids mit 20—50 *cem* gesättigter schwefliger Säurelösung und fügt Kupfersulfat so lange unter Umrühren hinzu, bis die Lösung schwach grünlich gefärbt erscheint, läßt einige Stunden stehen, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem SO_2 -haltigem Wasser, dann einigemal mit Alkohol, trocknet bei 130—140° bis zum konstanten Gewichte und wägt. Resultate gut.

2. Bestimmung als Silberrhodanid [$\text{Ag}(\text{CNS})$].

Diese vorzügliche Bestimmungsmethode der Rhodianwasserstoffsäure läßt sich nur bei Abwesenheit der Halogenwasserstoffsäuren und der Blausäure ausführen.

Man versetzt die verdünnte Lösung des Alkalirhodanids in der Kälte mit einem geringen Überschuße einer Silbernitratlösung, die man zuvor schwach mit Salpetersäure ansäuert, rührt stark um und filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit Wasser, dann mit etwas Alkohol, trocknet bei 130—150° und wägt.

Herr R. Philipp fand nach diesen beiden Methoden sehr gute Resultate.

3. Bestimmung als Baryumsulfat.

Bei Abwesenheit von Sulfaten und anderen Schwefelverbindungen läßt sich die Rhodianwasserstoffsäure sehr genau dadurch bestimmen, daß man sie oxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat abscheidet und wägt. Als Oxydationsmittel verwendet man am besten Bromwasser. Man versetzt die Alkalirhodanidlösung mit überschüssigem Bromwasser, erwärmt $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbade, säuert hierauf mit Salzsäure an und fällt nach Seite 352 ff die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid und wägt das Baryumsulfat.

Statt Bromwasser als Oxydationsmittel anzuwenden, kann man Salpetersäure anwenden.

Es geht aber nicht an, ein festes Alkalirhodanat im offenen Gefäße mit starker Salpetersäure zu behandeln, weil, wegen der äußerst heftigen Reaktion, sich dabei stets etwas Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und so der Oxydation entgeht. Besser ist es, wie E. Heberlein in diesem Laboratorium fand, wenn man das Alkalirhodanat in Wasser löst (Heberlein verwendete 20 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ n. Rhodankaliumlösung) und 10 *ccm* rote rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung einträgt. Dabei färbt sich die Lösung zuerst gelb, dann tiefrot, rotbraun und wird endlich farblos. Der Schwefel ist aber noch lange nicht ganz zu Schwefelsäure oxydiert; man muß, um dies zu erreichen, die farblos gewordene Lösung zwei Stunden in gelindem Sieden erhalten. Nun wird die Lösung fast zur Trockene verdampft, mit 200 *ccm* Wasser aufgenommen und siedend heiß mit siedender Baryumchloridlösung gefällt, das Baryumsulfat abfiltriert und gewogen. Heberlein fand 99.79 und 99.94% des angewandten Rhodankaliums. Sicherer geht die Oxydation vor sich, wenn man die Alkalirhodanatlösung in einem Kolben mit eingeschlossenem Rückflußkühler mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure behandelt, zwei Stunden kocht und dann wie oben verfährt. Heberlein fand so 100.1 und 100.2% des angewendeten Rhodankaliums. Noch sicherer aber gelingt die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure (nach W. Borchers¹⁾, wenn man letztere zuerst als Silbersalz ausfällt und abfiltriert (Auswaschen ist nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfaten nötig). Man stellt dann den Trichter auf ein kleines Kölbchen, durchsticht das Filter mit einem dünnen spitzen Glasstabe und spritzt den Niederschlag mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.37—1.40 ab. Es findet hiebei keine heftige Reaktion statt und man hat daher keinen Verlust an Rhodanwasserstoffsäure zu befürchten. Den Inhalt des Kolbens erhitzt man nun $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Sieden. Sollten nach dieser Zeit noch rote Dämpfe entwickelt werden, was meistens infolge der mitgerissenen Filterfasern der Fall ist, so hat das nichts zu sagen; die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure ist sicher beendet. Der Inhalt des Kolbens wird nun auf ein kleines Volum verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser aufgenommen, das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber abgeschieden und filtriert. Aus dem Filtrat wird die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden und bestimmt.²⁾

Auch durch Wasserstoffperoxyd läßt sich die Rhodanwasserstoffsäure in ammoniakalischer Lösung glatt zu Schwefel-

¹⁾ Repert. d. anal. Chemie 1881, S. 130.

²⁾ Borchers fällt die Schwefelsäure aus dem silberhaltigen Filtrat mittels Baryumnitrat aus. Sicherer ist es, wie oben angegeben zu verfahren.

säure oxydieren. Die Oxydation verläuft aber viel langsamer als bei der Salpetersäure. Bei dieser Methode versetzt man, nach E. Heberlein, das betreffende Alkalirhodanat mit einem großen Überschusse (auf 20 ccm $\frac{1}{16}$ n. Rhodankaliumlösung sind 120 ccm 3% Wasserstoffperoxyd anzuwenden) an 3–4%igem Wasserstoffperoxyd, macht ammoniakalisch, läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbade, schließlich zum Sieden, säuert mit Salzsäure an, fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid und wägt das Baryumsulfat.

Durch Kaliumperkarbonat geht die Oxydation noch viel langsamer vor sich und ist deshalb unzuverlässig.

Bestimmung von Rhodan- neben Cyanwasserstoffsäure nach Borchers.¹⁾

Man bestimmt in einer Probe auf maÑanalytischem Wege die zur Fällung beider Säuren nötige Silbermenge (vgl. Fällungsanalyse) und in einer zweiten Portion, nach Oxydation mit Salpetersäure, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat, welches letzteres ein Maß für die vorhandene Menge Rhodanwasserstoffsäure und zugleich für die zur Fällung dieser Säure erforderliche Silbermenge ist. Zieht man letztere von der durch Titration gefundenen Silbermenge ab, so erhält man die der Cyanwasserstoffsäure äquivalente Silbermenge.

Bestimmung von Rhodan- neben Halogenwasserstoffsäuren nach Volhard.

Man bestimmt in einer Probe die Rhodanwasserstoffsäure, nach Oxydation mittels Salpetersäure, als Baryumsulfat. Eine zweite Probe zersetzt man nach Carius²⁾ (S. 239), filtriert die Halogensilbersalze durch ein Asbestfilterrohr ab, wägt und verwandelt dann in Chlorsilber nach Seite 246. Eine dritte Probe schmelzt man mit Soda und Salpeter und bestimmt das Jod in der Schmelze nach Seite 243 als Palladiumjodür. Aus den erhaltenen Daten berechnet man die drei Halogene nach Seite 248, 5.

Ferrocyanwasserstoffsäure = $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$; Mol.-Gew. = 215.992.

Bestimmungsform: Cyansilber (AgCN).

Den Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt man am sichersten durch Elementaranalyse (vgl. diese).

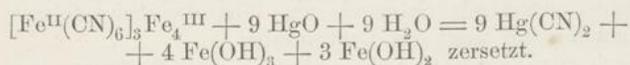
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Anstatt eine Probe nach Carius zu zersetzen, fällt man die Halogene und das Rhodan mittels Silbernitrat als Silbersalze, filtriert durch einen Gooch-tiegel, trocknet bei 160° und wägt.

Bestimmung als Cyansilber nach Rose-Finkener.

Die Methode beruht darauf, daß alle Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd ihr Cyan in Form von löslichem Quecksilbercyanid an das Quecksilber abgeben, während das Eisen in unlösliches Ferrihydroxyd übergeht.

So wird das Berlinerblau nach der Gleichung:



Man versetzt die abgewogene Probe mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd, kocht, bis die Blaufärbung völlig verschwunden ist, und filtriert.

Beim Filtrieren der unlöslichen Oxyde erhält man anfangs ein klares Filtrat, beim Auswaschen mit Wasser aber geht der Niederschlag stets durchs Filter. Wäscht man mit salzhaltigem, am besten mit merkurinitrathaltigem Wasser aus, so gelingt es, ein klares Filtrat zu erhalten. Immerhin ist diese Operation sehr lästig und man versucht sie zu umgehen, indem man die Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendiert ist, vor der Filtration auf ein bekanntes Volumen bringt, durch ein trockenes Filter filtriert und von dem Filtrat einen beliebigen Teil abmißt, worin das Cyan, nach Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid, als Cyansilber (S. 249) bestimmt und auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet wird. Hierbei begeht man einen Fehler, der unter Umständen recht erheblich sein kann. Angenommen, man hätte die Zersetzung des Berlinerblaus in einem 100 *ccm*-Kolben vorgenommen, die Flüssigkeit nach beendeter Zersetzung bis zur Marke aufgefüllt und in 50 *ccm* des klaren Filtrats *p g* Cyan gefunden.¹⁾

Die abgewogene Menge Berlinerblau enthält nun aber nicht 2 *p g* Cyan, sondern weniger, weil wir nicht 100 *ccm* Flüssigkeit, sondern (100—*v*) *ccm* haben, wobei *v* das Volum der suspendierten Oxyde bedeutet. Das Volum *v* läßt sich nur annähernd ermitteln, so daß die Cyanbestimmungen nach dieser Methode nie ganz scharf sind. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, bedient man sich daher des ersteren Verfahrens, oder noch besser, man ermittelt den Cyangehalt durch Elementaranalyse.

Recht gut lassen sich lösliche Ferrocyanide durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmen (vgl. II. Teil, Oxydations- und Reduktionsmethoden). Zur Bestimmung des Eisens und der Metalle raucht man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure ab, löst den Rückstand in Wasser und verfährt, wie bei den betreffenden Metallen angegeben.

¹⁾ Vergl. auch Drehschmidt, Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 u. 268.

Fericyanwasserstoffsäure = $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$; Mol.-Gew.
= 214·984.

Die Bestimmung der Ferricyanide geschieht genau so wie die der Ferrocyanide.

Unterchlorige Säure = HOCl ; Mol.-Gew. 52·458.

Die Bestimmung der unterchlorigen Säure geschieht immer auf maßanalytischem Wege und wird daher bei den Oxydationsanalysen im II. Teile näher besprochen.

Gruppe II.

Salpetrige Säure, Schwefelwasserstoffsäure, Essigsäure, Cyansäure und Unterphosphorige Säure.

Salpetrige Säure = HNO_2 ; Mol.-Gew. = 47·018.

Die salpetrige Säure wird entweder auf maßanalytischem, gasvolumetrischem oder kolorimetrischem Wege bestimmt. Die beiden ersten Verfahren werden im II. und III. Teile ausführlich besprochen.

Kolorimetrische Bestimmung nach Peter Grieb.

Diese Methode, welche nur zur Bestimmung von äußerst geringen Mengen salpetriger Säure dient (z. B. in Trinkwässern), beruht auf der Bildung von intensiv gefärbten Azofarbstoffen.

Da die Azoverbindungen nur bei Gegenwart von salpetriger Säure erzeugt werden können, so sind sie ganz spezifische, wenn auch nicht alle gleich empfindliche Erkennungsmittel für diese Säure. So kann man durch Erzeugung von Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) nicht unter $\frac{2}{1000}$ mg salpetrige Säure pro Liter nachweisen, während nach der folgenden Methode $\frac{1}{10000}$ mg pro Liter noch mit Sicherheit bestimmt werden kann. Zur Ausführung der Bestimmung bedürfen wir zweier Lösungen, nämlich einer von Sulfanilsäure, einer anderen von α -Naphthylamin, beide in Essigsäure ¹⁾ gelöst, die nach der Vorschrift von Hovsay (Bull chim. [2] 2, S. 317) wie folgt bereitet werden:

1. 0·5 g Sulfanilsäure wird in 150 ccm verdünnter Essigsäure gelöst.
2. 0·1 g festes α -Naphthylamin kocht man mit 20 ccm Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab,

¹⁾ P. Grieb wandte verdünnte Schwefelsäure zur Freisetzung der salpetrigen Säure an. Hovsay zeigte, daß bei Anwendung von Essigsäure die Reaktion viel empfindlicher ist.

versetzt sie mit 150 *ccm* verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 23) zusammen. Die Lösung braucht nicht vor Licht geschützt zu werden, dagegen ist Fernhalten von unreiner Luft wesentlich. Solange die Lösung farblos ist, ist sie fertig zum Gebrauche. Bei Gegenwart von salpetriger Säure, welche oft in der Luft enthalten ist, färbt sich das Reagens rot und ist dann selbstverständlich nicht zur Prüfung auf salpetrige Säure zu verwenden. In diesem Falle schüttelt man das Reagens mit Zinkstaub und filtriert, um es wieder farblos und brauchbar zu machen.

Außer des obigen Reagens bedarf man noch einer Natriumnitritlösung von genau bekannter Stärke, deren Bereitung wie folgt geschieht:

Man versetzt eine konzentrierte klare Lösung von käuflichem Kaliumnitrit mit Silbernitratlösung, filtriert das ausgefällte Silbernitrit und wäscht einigemal mit kaltem Wasser. Um das Silbernitrit völlig rein zu erhalten, löst man es in möglichst wenig kochendem destillierten Wasser, kühlt rasch ab, bringt den Kristallbrei auf einen mit Platinkonus versehenen Trichter, saugt die Mutterlauge völlig ab und wäscht hierauf noch einigemal mit geringen Mengen destillierten Wassers. Das so gewaschene Silbernitrit stellt man im Dunkeln in einen Chlorkalziumexsikkator zum Trocknen hin. Sobald es trocken ist, was leicht an dem Konstantwerden des Gewichtes erkannt wird, wägt man genau 0.4050 *g* davon ab, löst in einem Literkolben in heißem destillierten Wasser, fügt ca. 0.2—0.3 *g* reines Natriumchlorid hinzu, also etwas mehr, als erforderlich, um das Silbernitrat in Chlorsilber und Natriumnitrit umzusetzen, verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser, schüttelt gehörig durch und läßt stehen, bis sich das Silberchlorid vollständig abgesetzt hat. Nun pipettiert man 100 *ccm* der klaren Lösung in einen zweiten Literkolben ab und verdünnt bis zur Marke mit von salpetriger Säure freiem Wasser. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.01 *mg* N_2O_3 .

Ausführung der Bestimmung: Man bringt 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in einen mit Marke versehenen Zylinder, wie sie auf Seite 53 geschildert sind, versetzt mit 5 *ccm* des Ilosvayschen Reagens, mischt mit der Kugelhöhre (vgl. S. 53, Fig. 25) und stellt in Wasser von 70 bis 80 ° C. Bei einem Gehalte von $\frac{1}{1000}$ *mg* pro Liter tritt die Rotfärbung schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, ca. 2 *mg* pro Liter, färbt sich die Lösung nur gelb, wenn man nicht eine konzentriertere Naphthylaminlösung anwendet. Gleichzeitig mit diesem Versuche bringt man in drei weitere Zylinder 0.1 *ccm*, 0.5 *ccm* und 1 *ccm* der bekannten Natrium-

nitritlösung, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und behandelt sie in gleicher Weise wie die Probelösung. Sobald eine deutliche Rotfärbung eingetreten ist, vergleicht man die Farbe der Probelösung mit derjenigen der Normallösungen. Liegt die Farbe der Probelösung zwischen derjenigen der mit 0.1 *ccm* und 0.5 *ccm* Normallösung beschickten Gläser, so wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 0.2 *ccm*, 0.3 *ccm* und 0.4 *ccm* der Normallösung. Bei gleichem Gehalte der Lösungen an salpetriger Säure erhält man selbstverständlich gleiche Färbung.

Enthält das untersuchte Wasser viel salpetrige Säure, z. B. über 0.3 *mg* pro Liter, so wird die Rotfärbung so dunkel, daß die kolorimetrische Bestimmung nicht mehr sicher ausgeführt werden kann. In diesem Falle verdünnt man ein abgemessenes Volum des Probewassers mit destilliertem Wasser, führt die Bestimmung mit dem verdünnten Wasser aus und multipliziert das Resultat mit dem Verdünnungskoeffizienten.

Tromsdorff empfahl zur Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwässern Zinkjodidstärke anzuwenden und an Hand der entstehenden Blaufärbung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 278) die kolorimetrische Bestimmung auszuführen. Bei Gegenwart von $\frac{1}{10}$ *mg* pro Liter ist die Blaufärbung noch deutlich zu sehen; bei $\frac{4}{10}$ *mg* pro Liter ist sie jedoch so intensiv, daß die kolorimetrische Bestimmung unsicher wird. Diese Methode ist überhaupt nicht zu empfehlen, weil sie erstens lange nicht so empfindlich ist wie die Methode von Grieb und zweitens leicht zu groben Irrtümern führen kann, indem oft bei völliger Abwesenheit von salpetriger Säure Blaufärbung auftritt. Geringe Spuren von Wasserstoffperoxyd oder Ferrisalzen, die häufig in Trinkwässern vorkommen, bewirken ebenfalls Blaufärbung der Zinkjodidstärkelösung.

Schwefelwasserstoffsäure = H_2S ; Mol.-Gew. = 34.076.

Bestimmungsformen: Baryumsulfat ($BaSO_4$), Schwefelwasserstoff (H_2S), kolorimetrisch.

Wir haben vier Fälle zu berücksichtigen:

1. Die Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff.
2. Die Bestimmung des Schwefels in wasserlöslichen Sulfiden.
3. Die Bestimmung des Schwefels in wasserunlöslichen, aber durch verdünnte Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzbaren Sulfiden.
4. Die Bestimmung von Schwefel in unlöslichen Sulfiden.

1. Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff.

a) Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasgemengen.

Es soll hierbei der Prozentgehalt des Gasgemisches an Schwefelwasserstoff bestimmt werden, was am besten auf maßanalytischem Wege geschieht (vgl. II. Teil, Jodometrie), aber auch gravimetrisch wie folgt gelöst werden kann.

Man verbindet die Gasquelle mittels eines Schlauches mit der Birne eines Zehnkugelrohres¹⁾ (vgl. S. 268, Fig. 48), beschickt letzteres mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem, ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd und verbindet das Ausgangsende des Zehnkugelrohres mit einem Aspirator, d. h. mit einer großen Flasche von ca. 4—5 l Inhalt, welche mit Wasser gefüllt und mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche dicht unterhalb des Stopfens abgeschnitten und mittels eines Schlauches mit der Zehnkugelröhre verbunden ist. Durch die andere Bohrung geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Glasröhre. Diese Röhre ist oben umgebogen und mit einem als Heberrohr dienenden Schlauch, der am untersten Ende mit einem Schraubenquetschhahne versehen ist, verbunden.

Ehe man mit dem Versuche beginnt, saugt man längere Zeit das zu untersuchende Gas durch den mit der Birne der Zehnkugelröhre verbundenen Schlauch, um die Luft aus diesem zu verdrängen, und verbindet erst dann mit der Birne der mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickten Zehnkugelröhre. Nun läßt man das Wasser ganz langsam aus dem Aspirator in ein in Liter eingeteiltes Gefäß fließen. Nachdem 2—5 l Wasser ausgeflossen sind, schließt man den Aspirator durch Zuschrauben des am Heberschlauch befindlichen Hahnes, gießt den Inhalt der Zehnkugelröhre in ein Becherglas, erhitzt langsam zum Sieden und erhält 5—10 Minuten bei dieser Temperatur. Dann verdampft man die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volum, fügt etwas Salzsäure hinzu, filtriert, wenn nötig, und fällt die gebildete Schwefelsäure bei Siedehitze mit einer kochenden Lösung von Baryumchlorid. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man, verbrennt naß im Platintiegel und wägt das Baryumsulfat.

Zu Anfang und zu Ende des Versuches beobachtet man die Temperatur des Zimmers und den Barometerstand und nimmt das Mittel dieser Zahlen.

¹⁾ Meistens kuppelt man zwei Zehnkugelröhren zusammen, um sicher zu sein, daß kein Schwefelwasserstoff entweicht.

Die Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Gases geschieht wie folgt:

Das aus dem Aspirator ausgeflossene Wasser gibt das Volum des durchgesogenen Gases, weniger den absorbierten Schwefelwasserstoff, an. Es seien V l Wasser ausgeflossen und p g Baryumsulfat gefunden worden.

Da ein Grammolekül Baryumsulfat einem Grammolekül Schwefelwasserstoff entspricht und letzteres bei 0° und 760 mm Barometerstand $22 \cdot 159$ l einnimmt,¹⁾ so haben wir:

$$\text{BaSO}_4 : 22 \cdot 159 = p : V_1$$

$$V_1 = \frac{22 \cdot 159 \cdot p}{\text{BaSO}_4}, \text{ gleich}$$

dem Volum des absorbierten Schwefelwasserstoffes.

Das Volum des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers betrug V l , gleich dem Volum des durchgesogenen Gases, weniger dem Schwefelwasserstoffe gemessen (V_1).

Das Volum V war aber bei t° und B mm , während V_1 bei 0° und 760 mm Druck gedacht ist.

Man reduziert daher V auf 0° und 760 mm :

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Das durchgesogene Gasvolum beträgt daher

$$V_0 + V_1$$

und wir haben:

$$(V_0 + V_1) : V_1 = 100 : x$$

$$x = \frac{V_1 \cdot 100}{(V_0 + V_1)}, \text{ gleich}$$

Volumprozent des Gases an Schwefelwasserstoff.

b) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Schwefelwasserstoffwassers.

Man mißt mittels einer Pipette ein bestimmtes Volum des Schwefelwasserstoffwassers ab und läßt es unter beständigem Umrühren in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd fließen, indem man die Pipettenspitze in die Wasserstoffperoxydlösung tauchen läßt. Hierauf erhitzt man zum Sieden, säuert mit Salzsäure an und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat.

¹⁾ Nach Leduc, C. R. 125, S. 571 (1897), beträgt die Dichte des H_2S (bezogen auf Luft = 1) 1.1895, woraus sich das Molekularvolum $22 \cdot 159$ l berechnet.

2. Die Bestimmung des Schwefels in wasserlöslichen Sulfiden.

α) Man versetzt die Lösung mit überschüssigem ammoniakalischen Wasserstoffperoxyd, erwärmt langsam zum Sieden und erhält im Sieden bis zur völligen Zerstörung des Wasserstoffperoxyds, säuert mit Salzsäure an und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid als Baryumsulfat.

β) Man versetzt die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung, erwärmt, säuert mit Salzsäure an und bestimmt die Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Enthält die Lösung Thiosulfat, Sulfite und Sulfate, wie dies immer nach einigem Stehen an der Luft der Fall ist, so fällt man den Sulfidschwefel mittels Kadmiurnazetat aus, filtriert und bestimmt im Niederschlage den Schwefel nach 3, oder man oxydiert das Kadmiumsulfid mit Bromwasser oder rauchender Salpetersäure und scheidet die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat ab.

Die Bestimmung des Thiosulfat-, Sulfid- und Sulfit Schwefels werden wir im II. Teile unter Jodometrie erörtern.

3. Die Bestimmung des Schwefels in durch verdünnte Säuren zersetzbaren Sulfiden.

Prinzip: Man entwickelt durch Behandeln mit verdünnten Säuren den Schwefelwasserstoff, fängt diesen in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung auf und verfährt im weiteren nach 1, oder man fängt den Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf und verfährt nach 2, oder endlich man fängt ihn in einer gewogenen Kupfervitriolbimssteinröhre auf, wobei die Gewichtszunahme die Menge des Schwefelwasserstoffes angibt.

Austreiben und Absorbieren des Schwefelwasserstoffes.

Von schwefelreichen Sulfiden müssen 0.25–0.5 *g*, von schwefelarmen entsprechend mehr angewendet werden. Man bringt die Substanz in den Erlenmeyerkolben (Fig. 46 *a*) unterbricht die Verbindung des Gasentbindungsrohres mit der Vorlage und verdrängt die Luft aus *K* durch Einleiten von Wasserstoff, den man durch die Gasentbindungsrohre ein- und nach dem Öffnen von Hahn *T* durch die Trichterröhre hinausleitet. Nachdem der Wasserstoff ca. 5 Minuten im raschen Strome durch den Apparat gestrichen ist, beschickt man die Vorlagen *V* und *P* mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung¹⁾ (ca. 3–4% ig), *V* mit 100 *ccm* und *P* mit 10–20 *ccm*.

¹⁾ Ist man nicht im Besitze von Wasserstoffperoxyd, so beschickt man die Vorlagen mit 100 *ccm* verdünnter Natronlauge (250 *g* auf 1 *l*). Nach der Zersetzung spült man den Inhalt in ein Becherglas, fügt 30–50 *ccm* Brom-

Hierauf verbindet man die Vorlage mit der Gasentbindungsröhre, wie in der Figur angegeben, und leitet von der Trichterröhre *T* aus noch 5 Minuten lang Wasserstoff durch den ganzen Apparat, um die Luft möglichst vollständig aus der Vorlage *V* zu verdrängen. Nun läßt man aus der Trichterröhre *T* ca. 20 *ccm* ausgekochtes

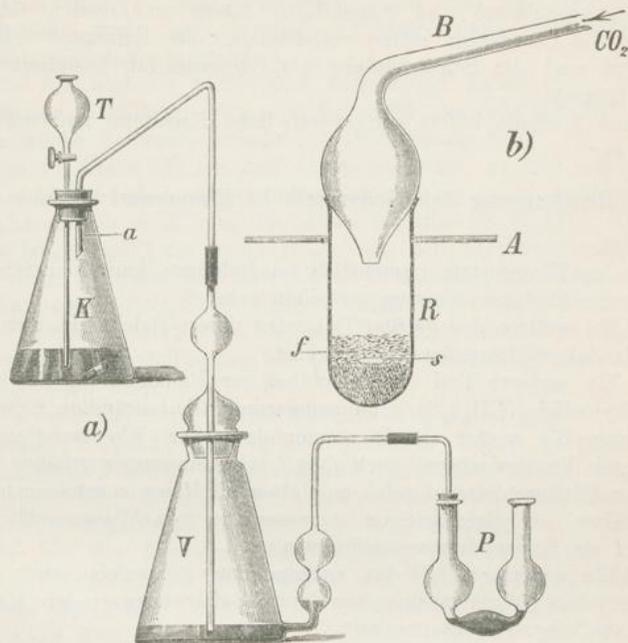


Fig. 46.

Wasser in den Zersetzungskolben *K* fließen, so daß die Substanz vollständig bedeckt wird, hierauf allmählich verdünnte Salzsäure (1 vol. konzentrierter Säure + 1 vol. ausgekochtes Wasser) und unterstützt die Zersetzung durch mäßiges Erhitzen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so erhitzt man zu gelindem Sieden und leitet von *T* aus 20 Minuten lang einen langsamen Wasserstoffstrom ¹⁾ durch,

wasser hinzu, säuert mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) an, kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das Brom vertrieben ist, und fällt dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Anstatt das Natriumsulfid zu Natriumsulfat zu oxydieren, kann man es auf jodometrischem Wege titrieren (vgl. Jodometrie).

¹⁾ Den Wasserstoff entwickelt man aus Zink und Schwefelsäure in einem Kippischen Apparat, wäscht ihn zuerst mit einer alkalischen Bleilösung, um etwa beigemengten Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, und hierauf mit Wasser.

löscht die Flamme aus und läßt noch $\frac{1}{4}$ Stunde Wasserstoff durch den Apparat streichen. Nach dieser Zeit ist sicher aller Schwefelwasserstoff in die Vorlage V getrieben worden.¹⁾

Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun in ein Becherglas gespült, langsam zum Sieden erhitzt, um die vollständige Oxydation der Thioschwefelsäure und schwefligen Säure zu erzielen (in der Kälte ist die Oxydation selten vollständig), mit Salzsäure schwach angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt (vgl. Schwefelsäure).

Diese Methode liefert ganz vorzügliche Resultate und wird mit Vorteil zur

Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl

verwendet.

In den Eisensorten, namentlich im Roheisen, kann der Schwefel in vier verschiedenen Formen enthalten sein:²⁾

1. Bei weitem der größte Teil wird durch Behandeln mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff entwickelt.

2. Ein anderer Teil entweicht bei der Behandlung mit Säuren als Methylsulfid $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$, eine außerordentlich beständige Schwefelverbindung, die weder durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd noch durch Bromsalzsäure, noch durch Königswasser verändert wird, aber beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre von schwerschmelzbarem Glase, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff, allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abspaltet.

3. Ein weiterer Teil des vorhandenen Schwefels wird durch Salzsäure nicht ausgetrieben, aber durch Salpetersäure oder Königswasser zu Schwefelsäure oxydiert.

4. Ein sehr geringer Teil des Schwefels kann als unlöslicher Sulfidschwefel vorhanden sein, der weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser oxydiert wird und nur durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Lösung zu bringen ist.

Ausführung: Da die hier in Betracht kommenden Schwefelmengen gering sind, so muß zur Bestimmung derselben eine größere Menge Substanz angewendet werden. Für Roheisen genügen 2—5 g, für Stahle 5 g, für Fluß- und Schweißisen 10 g.

¹⁾ Bei der Absorption des Schwefelwasserstoffes durch das ammoniakalische Wasserstoffperoxyd färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem stets Ammoniumdisulfid entsteht. Die Gelbfärbung ist in der Einleitungsröhre der Vorlage V besonders deutlich zu sehen und verschwindet wieder bei fortschreitender Oxydation



Das Ausbleiben derselben in der Einleitungsröhre ist ein Zeichen, daß der größte Teil des Schwefelwasserstoffes übergetrieben ist.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897), S. 114.

Für die Betriebskontrolle verfährt man genau wie oben geschildert, nur wird die Zersetzung mit einer stärkeren Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.12) bewirkt, die man auf einmal zur Substanz fließen läßt und das Kochen noch mindestens 20 Minuten nach dem Aufhören der Gasentwicklung fortsetzt.

Bemerkung: Nach dieser Methode wird der Schwefel aus Thomasstahl und den meisten Thomasroheisen vollständig als Schwefelwasserstoff ausgetrieben.¹⁾

Bei den anderen Stahl- und Eisensorten liefert diese Methode zu niedrige Resultate, denn der Schwefel des Methylsulfids sowie der unlösliche Schwefel entgeht der Bestimmung.²⁾

Um in diesen Fällen den Gesamtschwefel zu bestimmen, verfährt man wie oben angegeben, nur schaltet man zwischen den Entwicklungskolben *K* und die Absorptionsflasche *V* (Fig. 46) eine 30 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwerschmelzbarem Glase ein, welche, nachdem die Luft durch Wasserstoff aus dem Apparat vertrieben ist, mittels eines kleinen Ofens von 4 bis 6 Brennern auf dunkle Rotglut erhitzt wird, wodurch der Schwefel des Methylsulfids als Schwefelwasserstoff in die Vorlage *V* gelangt und dort zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Bei der Anwendung dieser Methode muß darauf geachtet werden, daß keine Wassertropfen in die glühende Röhre gelangen, was durch mäßiges Kochen der Flüssigkeit im Kolben *K* und langsames Durchleiten von Wasserstoff, besser noch durch Aufsetzen eines kleinen Rückflußkühlers erreicht wird (vgl. S. 286).

Der bei der Zersetzung des Eisens, namentlich der schwerlöslichen siliziumreichen Eisensorten mit Salzsäure zurückbleibende unlösliche Rückstand enthält oft beträchtliche Mengen Schwefel. Man filtriert diesen ab, wäscht, trocknet, schmelzt mit Soda und Salpeter (vgl. S. 266), laugt die Schmelze mit Wasser aus, verdampft mit Salzsäure, behufs Abscheidung der Kieselsäure, und bestimmt im Filtrat der Kieselsäure die Schwefelsäure wie gewöhnlich als Baryumsulfat.

Kolorimetrische Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen nach J. Wiborgh.³⁾

Prinzip: Man läßt den aus einer gewogenen Menge Eisen entwickelten Schwefelwasserstoff auf eine mit Kadmiumazetat versetzte Fläche einwirken, wodurch die letztere infolge der Bildung von Kadmiumsulfid gelb gefärbt wird, und zwar um so intensiver, je mehr Schwefelwasserstoff vorhanden ist.

¹⁾ Frank, Eisen und Stahl 19 (1899), S. 326.

²⁾ Rollet, Campredon, Stahl und Eisen 17 (1897), S. 486.

³⁾ Stahl und Eisen 6 (1886), S. 230.

Ist bei Anwendung von a g Substanz eine bestimmte Nuance erzeugt worden, so würde bei Anwendung von $2 a$ g Substanz mit halb so viel Schwefel dieselbe Nuance hervorgerufen werden, oder es gilt allgemein die Beziehung: $a's = a's'$, wobei a und a' die Einwage und s und s' den Prozentgehalt an Schwefel bedeuten. Man muß sich vor allen Dingen eine Skala von verschiedenen Nuancen herstellen. Wiborgh benützt dazu den Apparat Fig. 47. Derselbe

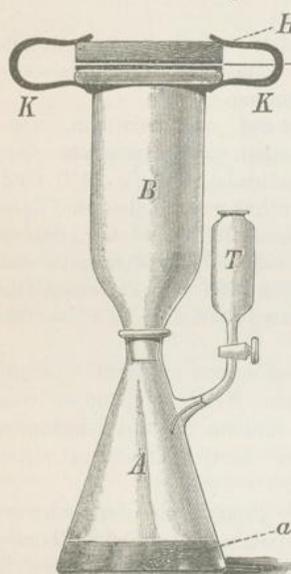


Fig. 47.

besteht aus einem ca. 250—300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben A mit seitlichem Trichterrohre T und eingeschlif-fenem Zylinderrohr B . Letzteres ist ca. 20—21 cm lang und hat im oberen Teile 5·5—6·0 cm , unten 8 mm lichte Weite. Der obere Rand dieses Rohres ist umgebogen und eben geschliffen. Auf dem umgebogenen Rande liegen zwei dünne Gummiringe, vom gleichen inneren Durchmesser wie der umgebogene Rand. Zwischen diesen Ringen liegt ein kreisförmiger, mit Kadmiuzetat getränkter Tuchlappen (C) und auf dem obersten Gummiringe ein Holzring (H), der mittels drei Klammern K (in der Abbildung sind nur zwei sichtbar) fest gegen die umgebogenen Ränder des Zylinders gepreßt wird.

Man füllt den Kolben A nicht ganz bis zur Hälfte mit destil-liertem Wasser, erhitzt einige Mi-nuten zum Sieden, um die Luft

zu vertreiben, entfernt hierauf die Flamme und wirft die im Glas-röhrchen abgewogene Substanz (a g) von bekanntem Schwefel-gehalte (s) rasch hinein, setzt das mit dem Kadmiuzetatlappen ver-sehene Zylinderrohr B auf und setzt das Kochen ganz gelinde fort, so daß das Tuch von den Wasserdämpfen gleichmäßig durchfeuchtet wird und man durch dasselbe Wasserdämpfe entweichen sieht. Zu starkes Kochen ist zu vermeiden, das Tuch darf sich nicht auf-blähen, weil es sich sonst verzieht und man eine ungleichmäßig ge-färbte Fläche erhält. Nachdem das Sieden 3—4 Minuten gedauert hat, läßt man aus dem kleinen Trichter T für je 0·1 g Eisen nach und nach 3 ccm Schwefelsäure (1:5) vorsichtig zu der siedenden Flüssigkeit tropfen. Die Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt sofort und ist an der Gelbfärbung des Kadmiuzetatlappens er-kennbar. Nach Zusatz der Gesamtsäuremenge setzt man das Er-hitzen bis zum Aufhören jeglicher Gasentwicklung fort und von da

an noch ca. 10 Minuten länger, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben.

Nun entfernt man den Tuchlappen, legt ihn auf weißes Fließpapier, so daß die zuvor untere Seite jetzt oben liegt, und bereitet sich so eine Skala von sechs verschiedenen Nuancen, passend zu folgender Tabelle:

Farbnummer 1		Farbnummer 2	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·0025	0·8	0·005
0·4	0·005	0·4	0·010
0·2	0·010	0·2	0·020
0·1	0·020	0·1	0·040
0·08	0·025	0·08	0·050
0·04	0·050	0·04	0·100
0·02	0·100	0·02	0·200

Farbnummer 3		Farbnummer 4	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·01	0·8	0·015
0·4	0·02	0·4	0·030
0·2	0·04	0·2	0·060
0·1	0·08	0·1	0·120
0·08	0·10	0·08	0·150
0·04	0·20	0·04	0·300
0·02	0·40	0·02	0·600

Farbnummer 5		Farbnummer 6	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0·8	0·025	0·8	0·035
0·4	0·050	0·4	0·070
0·2	0·100	0·2	0·140
0·1	0·200	0·1	0·280
0·08	0·250	0·08	0·350
0·04	0·500	0·04	0·700
0·02	1·000	0·02	1·400

Um die nötigen Einwägen zur Herstellung dieser Skala zu ermitteln, diene folgende Überlegung. Es stehe eine Eisensorte von genau 0·17% Schwefel zur Verfügung. Wieviel müßte man abwägen, um Farbnummer 1 zu erhalten?

Da Farbnummer 1 hergestellt wird durch die Einwäge von 0·8 g Eisen mit 0·0025% Schwefel, so haben wir, wie oben auseinandergesetzt, die Beziehung:

$$0·8 \cdot 0·0025 = x \cdot 0·17$$

$$x = \frac{0·8 \cdot 0·0025}{0·17} = 0·0118 \text{ g}$$

Wir müßten 0·0118 *g* von unserer Eisenprobe mit 0·17⁰/₁₀ Schwefel abwägen, um Farbennummer 1 zu erhalten.

In ähnlicher Weise berechnet sich die zur Erzeugung von Farbennummer 2 nötige Einwage zu 0·0235 *g* etc. Um die eigentliche Bestimmung auszuführen, wägt man je nach dem mutmaßlichen Schwefelgehalte 0·1—0·8 *g* Substanz ab und verfährt wie oben angegeben. Haben wir bei einer Einwage von 0·2 *g* eine der Farbennummer 5 gleiche Nuance erhalten, so ist die untersuchte Probe 0·1⁰/₁₀ig.

Bemerkung: Die Wiborgh'sche Methode gibt nur dann wirklich genaue Resultate, wenn aller Schwefel des Eisens in Form von Schwefelwasserstoff entwickelt wird; in allen anderen Fällen fallen die Resultate zu niedrig aus, genügen aber für die Betriebskontrolle.

4. Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden.

Zur Ausführung derselben oxydiert man entweder den Schwefel zu Schwefelsäure und bestimmt als Baryumsulfat, oder man behandelt das Sulfid in geeigneten Apparaten mit naszierendem Wasserstoffe, wodurch der Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und nach den oben besprochenen Methoden bestimmt wird. Die Oxydation der Sulfide kann geschehen:

- a) auf trockenem Wege,
- b) auf nassem Wege.

a) Oxydation auf trockenem Wege.

α) Methode von Fresenius (Schmelzen mit Soda und Salpeter).¹⁾

Das äußerst fein pulverisierte Sulfid (ca. 0·5 *g*) mischt man in einem geräumigen Nickeltiegel innig mit der zwölffachen Menge einer Mischung von 2 *g* Natriumkarbonat und 0·5 *g* Salpeter, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Sodasalpetermischung, erhitzt anfangs ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zum Schmelzen und erhält ca. $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, kocht den Rückstand mit reiner Sodalösung und wäscht schließlich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Nun übersättigt man das Filtrat im bedeckten Becherglase mit Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, und verdampft zur Trockene. Um nun die Salpetersäure vollständig zu entfernen, versetzt man die trockene Masse mit 10 *ccm*

¹⁾ Statt Salpeter kann man oft mit Vorteil Natriumperoxyd anwenden. [Vgl. C. Glaser, Chem. Ztg. 18, S. 1448. — Z. f. analyt. Ch. 64, S. 594 (1895).] Da aber Platin durch ein Gemisch von Soda und Natriumperoxyd stark angegriffen wird, so empfiehlt es sich, das Schmelzen in einem Nickeltiegel vorzunehmen.

konzentrierter Salzsäure und verdampft abermals zur Trockene. Nun befeuchtet man den Salzrückstand mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert, wenn nötig. Das Filtrat verdünnt man auf 350 *ccm*, erhitzt zum Sieden und fällt die Flüssigkeit mit 20 *ccm* $\frac{1}{4}$ n. Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und ebenfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Baryumchloridlösung unter beständigem Umrühren möglichst rasch in einem Gusse zusetzt (vgl. Schwefelsäure).

Bemerkung: Von allen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels in unlöslichen Sulfiden ist diese die zuverlässigste und dient zur Kontrolle von Schwefelbestimmungen nach anderen Methoden.

Wichtig ist, die Aufschließung so zu leiten, daß keine Verbrennungsprodukte des Schwefels von der Leuchtgasflamme in den Tiegel gelangen. Dies wird erreicht, indem man nach Löwe¹⁾ den Tiegel in das Loch einer schräg gestellten Asbestscheibe stellt und erhitzt. Die Verbrennungsgase gleiten alsdann an der schrägen Asbestwand ab und gelangen nicht in den Tiegel. Noch besser ist es, das Erhitzen im elektrischen Ofen vorzunehmen.

β) Methode von Böckmann.

Um die zeitraubende Zerstörung der Nitate zu vermeiden, welche die Freseniusche Methode erfordert, bringt Böckmann 0.5 *g* des feinst gepulverten Sulfids mit 25 *g*, einer Mischung, bestehend aus 6 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Kaliumchlorat, allmählich zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr auftritt. Nach dem Erkalten zieht er mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an, verdampft zur Trockene, befeuchtet die Salzmasse mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, löst das Salz in 100 *ccm* Wasser, filtriert wenn nötig, verdünnt das Filtrat auf 350 *ccm* und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid wie sub *α* angegeben.

Diese Methode gilt als weniger genau wie die von Fresenius. Nach meiner Erfahrung ist sie dieser jedoch völlig gleichwertig.

γ) Oxydation durch Chlor nach Rose.

Diese sehr wichtige Methode wird weniger benützt, um den Schwefel in unlöslichen Sulfiden zu bestimmen, als vielmehr, um die unlöslichen Sulfide aufzuschließen, behufs Bestimmung und Trennung der Metalle. Als Beispiel einer derartigen Aufschließung diene die

Fahlerzanalyse.

Die Fahlerze sind Sulfosalze von der allgemeinen Formel: $4 MS \cdot R_2S_3$, in welcher $M = Cu_2, Ag_2, Hg_2, Fe, Zn$ und $R = As, Sb, Bi$ sein kann.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch., XX (1881), S. 224.

0·5—1 *g* feinst gepulverte Substanz bringt man mittels einer langen Wägeröhre in die Kugel der 30 *cm* langen und 1½ *cm* weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase *R*, Fig. 48.

Die Vorlagen *V* und *Z* beschickt man mit ca. 100 *ccm* Salzsäure (1 : 4), der man 3·5 *g* Weinsäure zusetzt und leitet in der Kälte einen langsamen, aber regelmäßigen Chlorstrom¹⁾ durch den Apparat.

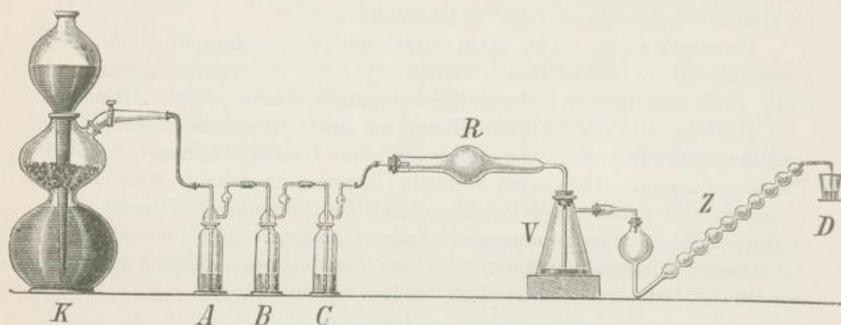


Fig. 48.

Sobald das Chlor die Substanz in *R* erreicht, beginnt sofort die Zersetzung. Die Kugel erhitzt sich und die flüchtigen Chloride gelangen in den vorderen Teil der Röhre. Läßt die Einwirkung in der Kälte nach, so unterstützt man die weitere Zersetzung durch Erhitzen über sehr kleiner Flamme, welche man beständig langsam hin- und herbewegt. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis nur noch braune Dämpfe von Ferrichlorid entweichen, doch ist es nicht nötig, alles Eisenchlorid zu verflüchtigen; es soll nur möglichst wenig davon in die Vorlage gelangen. Die leicht flüchtigen Chloride aber treibt man durch sorgfältiges Erhitzen mit der Flamme möglichst in die Vorlage *V* hinein. Man läßt im Chlorstrome erkalten, sprengt dann die Röhre *R* nahe an dem ausgezogenen Teile ab (durch Feilenschnitt und Berühren desselben mit einem heißen Glasstabe), schiebt über beide offenen Enden der Röhre ein reines, feuchtes Reagensglas, damit das Sublimat Wasser anzieht und sich später leicht herauspülen läßt, und läßt so über Nacht stehen. Hierauf gießt man den Inhalt der Vorlagen *V* und *Z* in ein Becherglas und spült das ausgezogene Röhrenstück von *R* mit weinsäurehaltiger Salzsäure aus.

¹⁾ Das Chlor entwickelt man in dem Kipp'schen Apparat aus Chlorkalk und Salzsäure. Um es zu reinigen, wird es durch die Waschflaschen *A*, *B* und *C* geleitet, wovon die erste mit Wasser, die zwei letzten mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt sind. Es ist ferner zu empfehlen, zwischen der Waschflasche *C* und dem Zersetzungsrohre *R* noch ein mit Kalzitstücken gefülltes Chlorkalziumrohr einzuschalten, um Spuren von Säure zurückzuhalten.

Der Rückstand *A*

enthält Silber-, Blei- und Kupferchlorid, fast alles Zink, Blei, viel Eisen und die Gangart.

Die Lösung *B*

enthält allen Schwefel als Schwefelsäure, das Wismut als Chlorid, Arsen und Antimon als Pentoxydverbindungen, das Quecksilber als Chlorid, ferner einen Teil des Eisens und Zinks und oft geringe Mengen Blei.

Behandlung des Rückstands *A*

Man erwärmt denselben längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, läßt absitzen und filtriert den aus Chlorsilber und Gangart bestehenden Rückstand, wäscht gründlich mit heißem Wasser aus; um sicher alles Bleichlorid zu entfernen, behandelt dann mit verdünntem Ammoniak auf dem Filter und fällt aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure das Silber als Chlorid aus, filtriert und wägt. Die im Filter zurückbleibende Gangart wird naß im Platintiegel verbrannt und gewogen.

In des Filtrat des Chlorsilbers und Gangart leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert den aus Kupfer- und Bleisulfid bestehenden Niederschlag, löst in Salpetersäure und trennt das Blei vom Kupfer als Sulfat nach Seite 148. Das Filtrat vom Blei- und Kupfersulfidniederschlag vereinigt man mit dem bei der Verarbeitung von Lösung *B* erhaltenen Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage.

Behandlung der Lösung *B*.

Man leitet zunächst eine Zeitlang einen Strom von Kohlensäure durch die Lösung, um den großen Überschuß an Chlor zu vertreiben, und hierauf mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff bei Wasserbadtemperatur. Den Niederschlag, bestehend aus Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, eventuell Wismutsulfid, filtriert man nach zwölfstündigem Stehen und trennt Arsen und Antimon vom Quecksilber und Wismut mittels Schwefelammon nach Seite 170. Aus der Schwefelammoniumlösung scheidet man das Arsen und Antimon durch Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aus, filtriert und trennt das Arsen vom Antimon nach Seite 174 ff.

Den in Schwefelammonium unlöslichen Rückstand, der meistens nur aus Quecksilbersulfid und Schwefel besteht, wäscht man zuerst mit Alkohol, dann einigemal mit Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Alkohol, trocknet bei 110° , am besten im Paulschen Trockenschranke und wägt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wismut behandelt man den Niederschlag beider Sulfide mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2—1.3, kocht, fügt ein gleiches Volum Wasser hinzu, filtriert und bestimmt im Filtrat das Wismut nach Seite 131 und das Quecksilber, wie soeben angegeben.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, welches Eisen und Zink enthält, vereinigt man mit dem Eisen und Zink enthaltenden Filtrat vom Rückstand *A*, füllt mit Ammoniak und Schwefelammonium, filtriert, löst in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und trennt das Eisen vom Zink, am besten nach der Baryumkarbonatmethode (vgl. S. 112).

Die Bestimmung des Schwefels führt man am besten in einer besonderen Probe aus, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nach Seite 266.

Die Bestimmung des Schwefels in einem aliquoten Teil von Lösung *B* ist wegen des Gehaltes an fremden Metallen, die leicht mit dem Baryumsulfat ausfallen, nicht zu empfehlen.

δ) Oxydation durch Brom.

Anstatt die Oxydation des Schwefels mittels Chlor auf trockenem Wege vorzunehmen, kann man sie in vielen Fällen mittels Brom auf nassem Wege ausführen.

Beispiel:

Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl nach Noyes und Helmer.¹⁾

Man bringt in einen Erlenmeyerkolben 200 *ccm* Wasser und 8 *ccm* schwefelfreies Brom und fügt 5 *g* Eisen oder Stahl, in Form von feinen Bohrspänen, nach und nach unter Abkühlung hinzu. Sobald alles Eisen gelöst ist, was sehr rasch geschieht, erhitzt man zum Sieden, um den geringen Überschuß an Brom zu vertreiben und filtriert einen etwa bleibenden Rückstand ab. Da letzterer oft noch geringe Mengen Schwefel enthalten kann, so bringt man ihn nach dem Trocknen in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, mischt mit 2 *g* Soda, stellt den Tiegel in die Öffnung einer schräg gestellten Asbestscheibe (vgl. S. 266) und erhitzt zum Schmelzen, läßt dann etwas erkalten, fügt einige Kristalle von Kaliumnitrat hinzu und erhitzt wieder. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht und fällt die Schwefelsäure durch tropfenweises Zusetzen von 5 *ccm* Baryumchloridlösung, filtriert und wägt das Baryumsulfat (p).

Das erste, den größten Teil des Eisens und Schwefels enthaltende Filtrat, gießt man unter beständigem Umrühren zu 130 *ccm* 10⁰/₀iger Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem 500 *ccm* Kolben befindet, schüttelt kräftig durch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt durch Ausgießen in ein trockenes Becherglas und Zurück-

¹⁾ Journ. Americ. Ch. Soc. 23 (1901), S. 675.

gießen in den Kolben, filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem stark ammoniakalischen Filtrat, pipettiert man 300 *ccm* in ein Becherglas ab, verdampft auf 100 *ccm* ab,¹⁾ fügt 5—6 Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu, fällt mit 5 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. Baryumchloridlösung, filtriert und wägt (p_1).

Der Schwefelgehalt des Eisens berechnet sich zu:

$$S. \frac{\left(\frac{5}{3} p_1 + p\right) \cdot 100}{BaSO_4 \cdot a} = 13 \cdot 733 \cdot \frac{\frac{5}{3} p_1 + p}{a} = \% \text{ Schwefel.}$$

In dieser Gleichung ist a gleich dem Gewichte der angewandten Substanz.

Bemerkung: Diese Methode ist genau und rasch ausführbar. Man gewinnt dabei allen Schwefel, mit Ausnahme des organischen, der stets nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Der große Vorteil besteht darin, daß man das Auswaschen des voluminösen Niederschlages von $Fe(OH)_3$ umgeht. Indem man das Volum des Niederschlages vernachlässigt, begeht man einen Fehler, der aber, in Anbetracht der geringen Schwefelmenge, außer acht gelassen werden kann. Das Eisen muß in kleinen Portionen in das Bromwasser eingetragen werden, um die durch die heftige Reaktion bedingte starke Erwärmung zu vermeiden, da sich sonst leicht basisches Salz ausscheidet, das nur sehr schwer wieder gelöst wird.

b) Oxydation des Schwefels auf nassem Wege.

Man wendet hiezu Königswasser, rauchende Salpetersäure, Salzsäure und Kaliumchlorat und in einigen vereinzelt Fällen alkalisches Wasserstoffperoxyd an.

Die allgemeinste Verwendung findet wohl das Königswasser, und zwar in dem zuerst von J. Lefort²⁾ angegebenen Mischungsverhältnis von 3 Volum Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·4, und 1 Volum rauchender Salzsäure.

Als Beispiel sei die

Bestimmung des Schwefels im Pyrit nach G. Lunge

angeführt:

0·5 *g* des feinstgepulverten und gebeutelten Pyrites übergießt man in einem 300 *ccm* fassenden und mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas mit 10 *ccm* Salpetersalzsäure (3 Vol. konzen-

¹⁾ Beim Verdampfen der Flüssigkeit Sorge man dafür, daß die Gase der Flamme nicht in das Glas gelangen.

²⁾ Journ. de pharm. et de chimie [IV], Bd. 9, S. 99, und Zeitschr. für anal. Ch. IX, S. 81 (1870).

trierte Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.42 und 1 Vol. rauchende Salzsäure).

Meistens beginnt sofort unter starker Entwicklung von braunen Stickstoffdioxyddämpfen die Zersetzung. Sollte sie aber auf sich warten lassen, so erwärmt man gelinde und entfernt dann die Flamme. In der Regel löst sich das Sulfid rasch, ohne Abscheidung von Schwefel. Scheidet sich dennoch Schwefel ab (was nur bei Anwendung von zu grobem Pulver zutrifft), so bringt man diesen durch sorgfältigen Zusatz einer Messerspitze voll Kaliumchlorat in Lösung. Hat sich alles bis auf die meist weißgefärbte Gangart gelöst, so erhitzt man zum Sieden, spült die Lösung samt Rückstand in eine Porzellansehale, verdampft im Wasserbade zur Trockene, setzt 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockene (um die Salpetersäure vollständig zu zerstören). Jetzt befeuchtet man die Masse mit 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert die Gangart, bestehend aus Quarz, Silikaten und manchmal geringen Mengen Baryumsulfat und Bleisulfat, ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser. Ist die Menge der Gangart klein, so ist das Abfiltrieren unnötig und man schreitet sofort zur Fällung mit Ammoniak.

Das Filtrat mit den Waschwässern darf nicht sofort mit Baryumchlorid gefällt werden (vgl. Schwefelsäure, S. 353); man befreit es zunächst durch Fällen mit Ammoniak von Eisen und nimmt erst dann die Fällung der Schwefelsäure in dem eisenfreien Filtrat vor.

Zur Abscheidung des Eisens versetzt man nach Pattinson¹⁾ die noch warme Lösung, die ca. 150 *ccm* beträgt, mit Ammoniak, bis der Geruch desselben eben bleibend auftritt, dann fügt man, um die Bildung von basischem Salz zu verhindern, noch 45 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Ammoniak hinzu und erhitzt 15 Minuten auf ca. 70°. Man läßt den Niederschlag von Eisenhydroxyd sich absetzen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter von 10 *cm* Durchmesser, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht durch Aufspritzen von heißem Wasser, so daß der Niederschlag gehörig aufgewirbelt wird. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis 1 *ccm* des Waschwassers bei Zusatz von Baryumchlorid auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird, was fast nie eintritt, wenn das Volum des Filtrats 350—400 *ccm* beträgt.²⁾ Nun

¹⁾ H. S. Pattinson, Journ. Soc. Ch. Ind. 24, S. 7 (1905).

²⁾ Um sicher zu sein, daß das Eisenhydroxyd kein basisches Sulfat enthält, löst man es in verdünnter Salzsäure und scheidet es nochmals, wie oben angegeben, mit Ammoniak im Überschusse ab und prüft das Filtrat mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure, wie oben angegeben. Oder man trocknet den Niederschlag, schließt mit der vierfachen Sodamenge auf, zieht die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure.

versetzt man das noch warme Filtrat mit Methylorange und hierauf sorgfältig mit Salzsäure, bis die Flüssigkeit gerade neutral geworden ist, fügt dann noch 1 *ccm* konzentrierter Salzsäure im Überschusse hinzu und erhitzt zum Sieden. Man fällt nun die siedend heiße Flüssigkeit mit 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und ebenfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Baryumchloridlösung unter beständigem Umrühren möglichst rasch in einem Guss ¹⁾ zusetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen, am besten im Wasserbade, gießt man die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Rückstand dreimal durch Dekantation mit je 100 *ccm* heißem Wasser, bringt den Niederschlag auf das Filter, wäscht so lange mit heißem Wasser, bis 5 *ccm* des Filtrats mit Schwefelsäure keine Trübung mehr geben, verbrennt naß im Platintiegel und wägt.

Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel zu filtrieren. Nach dem Auswaschen saugt man den Niederschlag möglichst trocken, stellt den Tiegel in einen größeren gewöhnlichen Platin- oder Porzellantiegel, trocknet, glüht schwach und wägt.

Bemerkung: Die erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich habe diese Methode mit fast allen vorgeschlagenen verglichen und sie eben so genau, in vielen Fällen genauer und, was nicht zu unterschätzen ist, meist rascher ausführbar gefunden. In einigen wenigen Fällen fand ich nach Lunges Methode weniger Schwefel als nach Fresenius' Soda-Salpeter-Schmelzmethode, aber nur bei Gegenwart von Baryum und beträchtlichen Mengen Blei. In diesen Fällen bleibt das Baryum als Sulfat, das Blei zum Teile als Sulfat bei der Gangart und entgeht der Bestimmung nach Lunge; aber gerade diesen Schwefel will man bei einer technischen Analyse nicht bestimmen, denn er ist unverwertbar. Nach der Fresenius'schen Methode wird selbstverständlich aller Schwefel, der verwertbare und unverwertbare, bestimmt, ein Vorteil bei wissenschaftlichen, ein Nachteil bei technischen Analysen.

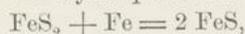
Trotz der enorm oxydierenden Wirkung der Salpetersalzsäure eignet sie sich nicht, um in den gerösteten Pyriten (Kiesabbränden) den noch vorhandenen Schwefel zu bestimmen, weil ein Teil desselben als Schwefelwasserstoff entweicht. Man schlägt daher den trockenen Weg ein (vgl. Lunges Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. S. 143).

¹⁾ E. Hintz und H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45, (1906) S. 31. — Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 149. Lunge und Stierlin, Bericht der Internationalen Analysenkommission in Rom 1906, S. 381 ff.

c) Austreiben des Schwefels aus unlöslichen Sulfiden als Schwefelwasserstoff.

α) Die Eisenmethode.¹⁾

1881 zeigte M. Gröger, daß durch Erhitzen von Pyrit mit Eisen bei Luftabschluß der Pyrit quantitativ in Eisensulfür übergeht,



das durch Behandlung mit Salzsäure allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abgibt. 1891 kam ich unabhängig von Gröger auf dieselbe Idee und arbeitete eine Methode aus, welche nicht nur gestattet, den Schwefel des Pyrits, sondern den aller anderen unlöslichen Sulfide leicht und schnell zu bestimmen.

Ausführung: Zunächst wird das feingepulverte Sulfid bei Luftabschluß mit einem Überschusse von Eisenpulver aufgeschlossen. Dabei geben die hochgeschwefelten Verbindungen einen Teil ihres Schwefels unter Bildung von Eisensulfür an das Eisen ab und werden zu niedrigeren Schwefelstufen reduziert, welche aber beim Behandeln mit Salzsäure, infolge des sich bildenden naszierenden Wasserstoffes, schließlich allen Schwefel als Schwefelwasserstoff abgeben, der nach Seite 258 in ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen und als Baryumsulfat bestimmt wird. Das Aufschließen des Sulfids führt man in kleinen Glastiegeln von 30 mm Länge und 10 mm Durchmesser aus, die man leicht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsrohre herstellt (Fig. 45 b). Man bringt ca. 3 g Eisenpulver (*Ferrum pulveratum*), welches man zuvor in einem Wasserstoffstrome ausgeglüht hat, in den Tiegel, wägt ca. 0.3—0.5 g des Sulfids ab und fügt es hinzu, mischt gehörig mit einem Platindraht und bedeckt schließlich mit einer dünnen Schicht Eisenpulver. Nun stellt man den Tiegel in die Öffnung der durchbohrten Asbestscheibe A, setzt die aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Gaseinleitungsrohre B auf, leitet einige Minuten einen trockenen Kohlendioxidstrom²⁾ hindurch und erhitzt sehr gelinde über der Flamme eines klein geschraubten Bunsenbrenners. Meistens tritt eine deutliche Glüherscheinung ein; es verflüchtigt sich jedoch keine Spur von Schwefel. Sobald die Glüherscheinung nachgelassen hat, steigert man die Hitze bis zur angedehnten dunklen Rotglut und erhält 10 Minuten bei dieser Temperatur.

¹⁾ B. B. XXIV, S. 1937.

²⁾ Das Kohlendioxid wird aus Marmor und Salzsäure in einem Kippchen Apparat entwickelt und, um es zu reinigen, zunächst durch eine mit Wasser beschickte Flasche, hierauf durch Kaliumpermanganatlösung, dann durch eine Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und schließlich durch eine Chloralkaliumröhre geleitet. Kaliumpermanganat und Kupfervitriolbimsstein dienen dazu, um Spuren von Schwefelwasserstoff, die in der Kohlensäure enthalten sein könnten, zurückzuhalten.

Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrome wird das Tiegelchen samt Inhalt in den ca. 400 *ccm* fassenden Zersetzungskolben *K* (Fig. 46 *a*) gebracht und, wie in der Figur ersichtlich, mit den Absorptionsgefäßen *V* und *P* verbunden. Im weiteren verfährt man genau nach Seite 260.

Bemerkung: Da das Eisenpulver des Handels schwefelhaltig ist, so führe man stets einen blinden Versuch mit einer gewogenen Menge desselben aus, wende zum eigentlichen Versuche ebenfalls eine genau gewogene Menge des Eisens an und ziehe den darin enthaltenen Schwefel von dem im eigentlichen Versuche gefundenen ab.

Ich glaubte diese Methode dazu benützen zu können, um in unlöslichen Sulfiden neben dem oft vorhandenen Sulfatschwefel den Sulfidschwefel zu bestimmen, wurde aber hierin getäuscht, da Sulfate (Baryumsulfat) durch das Eisen beim Erhitzen zu Sulfid reduziert werden. Ist die Menge des Sulfats klein, so findet vollständige, ist sie groß, nur teilweise Reduktion statt. Da nun die Menge des Baryumsulfats¹⁾ in den unlöslichen Sulfiden meist gering ist, so eignet sich diese Methode, um den Gesamtschwefel zu bestimmen.

β) Die Zinnmethode.²⁾

Prinzip: Fast alle unlöslichen Sulfide geben durch Behandeln mit metallischem Zinn und konzentrierter Salzsäure allen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab. Harding³⁾, welcher dieses Verhalten zuerst studierte, wendete Zinn und Bromwasserstoffsäure an.

Ausführung: In das Entwicklungsgefäß (Fig. 49), welches eine Länge von 20 *cm* und eine Weite von 2.5 *cm* besitzt, bringt man zuerst eine 0.5 *cm* dicke Schicht von feinem Zinnpulver (*g*), hierauf die Substanz in Stanniol (*s*) verpackt, dann eine ca. 6 *cm* hohe Schicht von reinstem, wie Gewehrschrot granuliertem Zinn (*Z*). Es wird nun bei offenem Hahn ein reiner Wasserstoffstrom 3—5 Minuten durchgeleitet, dann der Hahn geschlossen und der Zersetzungsapparat, wie in der Figur angegeben, mit den Vorlagen *P* und *V*, wovon *V* mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickt ist, verbunden. Die kleine Péligotröhre *P* enthält 2—3 *ccm* Wasser, um mitgeführtes Zinnchlorür zurückzuhalten. Nun läßt man konzentrierte Salzsäure durch das Trichterrohr zufließen, bis die Zinnschicht höchstens bis zur Hälfte damit bedeckt wird, und erwärmt sofort, am besten durch Einstellen in ein kleines Paraffinbad. In wenigen Minuten löst sich die Zinnkapsel auf und man sieht die Sub-

¹⁾ Nur das Baryumsulfat ist schwer reduzierbar, die Sulfate der schweren Metalle leicht.

²⁾ B. B. XXV, S. 2377.

³⁾ B. B. XIV, S. 2085.

stanz in der Säure schwimmen. Nach 10—20 Minuten ist die Substanz gelöst und die Säure wird vollständig klar. Man setzt nun das Erhitzen so lange fort, bis in dem Einleitungsrohr der Vorlage *V* keine Gelbfärbung mehr zu sehen ist. Dann gießt man noch Säure hinzu, bis die Zinnschicht völlig bedeckt ist, setzt das Erhitzen $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort und leitet gleichzeitig einen Wasserstoffstrom durch, nachdem

man zuvor die Flüssigkeit in der Röhre *P* zum Sieden erhitzt hat. In der Vorlage¹⁾ befindet sich nun aller Schwefel als Ammoniumsulfat, das nach Seite 260 bestimmt wird.

Bemerkung:

Diese Methode gestattet, mit Sicherheit in unlöslichen Sulfiden den Sulfidschwefel neben Sulfatschwefel zu bestimmen, so z. B. den Pyritgehalt in gipshaltigem Dachschiefer. Meistens bestimmt man den Pyritgehalt von Dachschiefern durch Oxydation mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter. In beiden Fällen aber bestimmt man Sulfat + Sulfidschwefel. Richtigere Zahlen erhält man durch Zersetzen des Schiefers

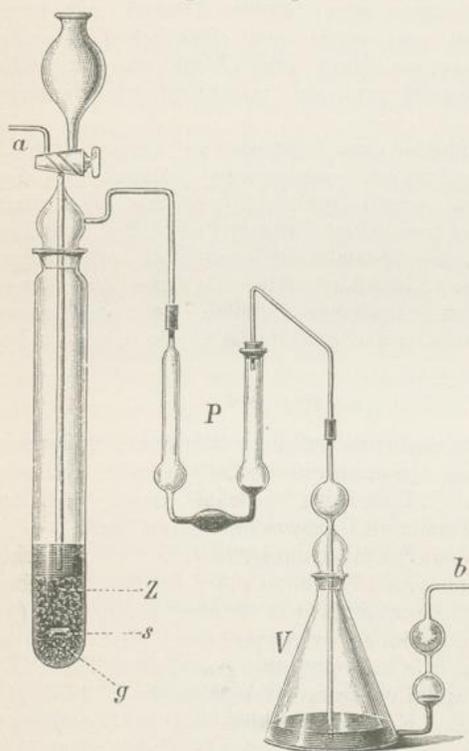


Fig. 49.

im Chlorstrom nach Rose (s. S. 266), wobei nur Sulfidschwefel bestimmt wird.

Endlich möchte ich erwähnen, daß Arsensulfid nach dieser Methode wohl zersetzt wird, die Dauer der Zersetzung aber ungleichlich länger ist als bei Pyrit, Kupferkies, Galenit, Zinnober etc. Der Mispickel wird nach dieser Methode entweder gar nicht oder nur äußerst schwer zersetzt, nach der Eisenmethode dagegen spielend leicht.

¹⁾ Bei größeren Schwefelmengen genügt eine Vorlage nicht. In solchen Fällen verbindet man die Ableitungsrohre *b* mit einer mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd beschickten Péligrötröhre, wie in Fig. 46, S. 261. ersichtlich.

Bestimmung des Schwefels in Nichtelektronen.

Um den Schwefel in organischen Substanzen zu bestimmen, oxydiert man ihn zu Schwefelsäure und bestimmt als Baryumsulfat.

Die Oxydation geschieht

- a) auf nassem Wege,
- b) auf trockenem Wege.

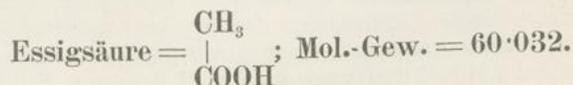
a) Die Oxydation auf nassem Wege nach Carius.

Die Operation wird genau nach der auf Seite 238 beschriebenen Vorschrift zur Bestimmung der Halogene ausgeführt, nur bleibt der Zusatz von Silbernitrat weg. Man verdampft den Röhreninhalt nach Zusatz von Salzsäure mehrmals auf ein kleines Volum, um die Salpetersäure völlig zu vertreiben, verdünnt mit Wasser auf ca. 200 *ccm*, fällt siedend mit siedender Baryumchloridlösung und wägt das Baryumsulfat.

b) Die Oxydation auf trockenem Wege nach Liebig.

In einem geräumigen Sielbertiegel schmilzt man ein Gemisch von acht Teilen schwefelsäurefreien Kaliumhydroxyds und einen Teil Kaliumnitrat unter Zusatz von wenig Wasser. Nach dem Erkalten fügt man die abgewogene Substanz hinzu und erhitzt wieder ganz allmählich, indem man mit einem Silberdraht öfters umrührt, bis die organische Substanz völlig oxydiert ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden und bestimmt.

Diese Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung des Schwefels in schwerflüchtigen Verbindungen, z. B. in Holzementen etc.



Die freie Essigsäure wird stets auf maÑanalytischem Wege bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung der Essigsäure in Azetaten, so destilliert man diese nach Zusatz von Phosphorsäure, wobei die Essigsäure überdestilliert und titriert wird. Vgl. II. Teil, Azidimetrie. Den Kohlenstoff und Wasserstoff der Azetate bestimmt man durch Elementaranalyse (siehe diese).



Die einzige Art, Cyanate zu untersuchen, besteht in der Bestimmung des Kohlenstoffes und Stickstoffes durch Verbrennungsanalyse (Elementaranalyse, siehe diese).

Bestimmung der Cyansäure neben Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure in einem Gemisch der Kaliumsalze.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem man in einer Probe der Substanz die Kohlensäure bei Gegenwart von Ammoniak durch Zusatz von Chlorkalzium als Kalziumkarbonat abscheidet, das entstehende Kalziumkarbonat glüht, das zurückbleibende Kalziumoxyd wägt und daraus das Kaliumkarbonat berechnet.

Aus einer zweiten Portion bestimmt man das Cyan des Cyanids als Cyansilber, indem man die wässrige Lösung mit einem Überschusse von Silbernitrat versetzt, dann mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, filtriert, das Gewicht des Cyansilbers nach Seite 248 bestimmt und daraus die Menge des Cyankaliums berechnet.

In einer dritten Portion bestimmt man die Summe des Kaliums durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Wägen des Kaliumsulfats nach Seite 35. Zieht man von der Summe des Kaliums die dem gefundenen Cyankalium und Kaliumkarbonat entsprechende Menge Kalium ab, so berechnet sich die Menge des Kaliumcyanats aus der Differenz.

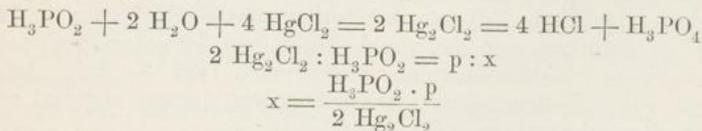
Unterphosphorige Säure = H_3PO_2 ;

Mol.-Gew. = 66.024.

Bestimmungsformen: Merkurochlorid (Hg_2Cl_2), Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$).

a) Bestimmung als Merkurochlorid.

Man versetzt die schwach salzsaure Lösung des Salzes mit überschüssigem Merkurichlorid, wodurch sich unlösliches Merkurochlorid abscheidet. Nach 24stündigem Stehen, bei mäßiger Wärme im Dunkeln, filtriert man durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, trocknet bei $110^{\circ} C$ und wägt das Hg_2Cl_2 , woraus die Menge der unterphosphorigen Säure berechnet wird:



wobei p die gewogene Menge des Merkurochlorids bedeutet.

b) Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Zunächst führt man die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure über, indem man die abgewogene Probe, ca. 0.5–1 g, mit

ca. 100 *ccm* Wasser¹⁾ und 5 *ccm* konzentrierter Salpetersäure versetzt, im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum verdampft, einige Tropfen roter rauchender Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt. Dann fällt man, wie unter Phosphorsäure angegeben, mit Magnesiamixtur, filtriert, führt das erhaltene Magnesiumammoniumphosphat durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über und wägt.

Gruppe III.

Schweflige Säure, selenige Säure, tellurige Säure, phosphorige Säure, Kohlensäure, Oxalsäure, Jodsäure, Borsäure, Molybdänsäure, Weinsäure, Meta- und Pyrophosphorsäure.

Schweflige Säure = H_2SO_3 ; Mol.-Gew. 82·076.

Bestimmungsform: Baryumsulfat ($BaSO_4$).

Man oxydiert das Sulfit oder die freie schweflige Säure zunächst zu Schwefelsäure und fällt dann mit Baryumchlorid.

Die Oxydation kann ausgeführt werden mit Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd, Kaliumperkarbonat etc.

Oxydation mit Chlor oder Brom.

Die wässrige Lösung der schwefligen Säure oder eines Sulfits läßt man zu Chlor- oder Bromwasser fließen, vertreibt den Überschuß des Halogens durch Kochen und fällt mit Baryumchlorid (vgl. Schwefelsäure).

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.²⁾

Man versetzt die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits mit einem Überschusse von ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, erhitzt zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören und fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid.

Mit Kaliumperkarbonat verfährt man ganz ähnlich. Man versetzt die alkalisch gemachte Lösung des Sulfits in der Kälte mit festem Kaliumperkarbonat, erwärmt gelinde, dann allmählich zum Sieden, säuert sorgfältig mit Salzsäure an und fällt mit Baryumchlorid. (vgl. Schwefelsäure).

Sehr genau läßt sich die schweflige Säure auf maÑanalytischem Wege durch Titration mit Jod bestimmen (vgl. II. Teil, Jodometrie).

¹⁾ Würde man das Hypophosphit sofort mit Salpetersäure behandeln, so bekäme man nicht Ortho-, sondern Metaphosphorsäure; durch den Zusatz des Wassers erhält man die Orthosäure.

²⁾ Man prüfe stets das Wasserstoffperoxyd auf Schwefelsäure; ist solche vorhanden, so bestimmt man den Gehalt derselben, verwendet zur Oxydation eine gemessene Probe und zieht deren Schwefelsäuregehalt von dem gefundenen ab.

Selenige und tellurige Säure.

Beide Säuren sind bei Selen und Tellur behandelt worden (s. S. 205 und 207 ff).

Phosphorige Säure = H_3PO_3 ; Mol.-Gew. = 82.024.

Bestimmungsformen: Merkurochlorid (Hg_2Cl_2) und Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$).

Die Bestimmung ist die gleiche wie bei der unterphosphorigen Säure angegeben (vgl. S. 278).

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß 1 Mol. Hg_2Cl_2 1 Mol. H_3PO_3 entspricht:



Bestimmung der phosphorigen neben unterphosphoriger Säure.

Es handelt sich hierbei um eine indirekte Analyse. Man bestimmt in einer Probe, nach Oxydation zu Phosphorsäure, die Summe beider Säuren als Magnesiumpyrophosphat; eine zweite Probe läßt man auf Mercurichlorid einwirken und bestimmt die Menge des erzeugten Kalomels.

Es liege eine Lösung beider Säuren vor. Bezeichnen wir die Menge der in *V ccm* Lösung enthaltenen unterphosphorigen Säure mit *x*, das dadurch erzeugte Merkurochlorid mit *ox* und das daraus gewonnene Magnesiumpyrophosphat mit *mx*. Ferner bezeichnen wir die Menge der phosphorigen Säure mit *y*, die entsprechende Menge Kalomel mit *vy* und die entsprechende Menge Magnesiumpyrophosphat mit *ny*. Die Gesamtmenge des gefundenen Merkurochlorids sei gleich *q* und die Gesamtmenge des Magnesiumpyrophosphats gleich *p*, so haben wir:

$$1. \quad mx + ny = p$$

$$2. \quad ox + vy = q$$

woraus folgt:

$$x = q \frac{n}{on - mv} - p \frac{v}{on - mv} = q \cdot 0.1402 - p \cdot 0.5929$$

$$\text{und } y = p \frac{o}{on - mv} - q \frac{m}{on - mv} = p \cdot 1.4731 - q \cdot 0.1742.$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

$$m = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_3} = 1.6867, \quad n = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_3} = 1.3576.$$

$$o = \frac{2 Hg_2Cl_2}{H_3PO_3} = 14.2645, \quad v = \frac{Hg_2Cl_2}{H_3PO_3} = 5.7410.$$

Kohlensäure = H_2CO_3 ; Mol.-Gew. = 62.016.

Die Kohlensäure wird auf gravimetrischem Wege als Kohlendioxyd (CO_2) bestimmt; mit noch größerer Genauigkeit aber auf gasvolumetrischem Wege durch Austreiben des Kohlendioxyds und Messen seines Volums. Ferner durch Maßanalyse (vgl. II. Teil, Acidimetrie).

1. Die gravimetrische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Wir können hiebei auf zweierlei Art verfahren. Erstens wir wägen die Substanz, verdrängen daraus das Kohlendioxyd, wägen den CO_2 -freien Rückstand und ermitteln das Kohlendioxyd aus der Differenz. Zweitens wir wägen die Substanz, verdrängen daraus das Kohlendioxyd, fangen dasselbe in geeigneten Apparaten auf und wägen es direkt.

Bestimmung der Kohlensäure nach der Differenzmethode.

a) Bestimmung auf trockenem Wege.

Liegt ein Karbonat oder ein Gemenge von Karbonaten ¹⁾ vor, welches außer Kohlendioxyd keine anderen flüchtigen Bestandteile enthält, so wägt man ca. 1 g der Substanz in einem Platintiegel ab, erhitzt ganz langsam zum Glühen und, falls Kalzium, Strontium oder Magnesium vorhanden ist, schließlich vor dem Gebläse bis zu konstantem Gewichte. Bei den übrigen Karbonaten genügt die Flamme eines guten Teclubrenners; sogar das schwer zersetzbare Kadmiumkarbonat wird bei dieser Temperatur vollständig zersetzt. Die Gewichts-differenz gibt das Kohlendioxyd an. ²⁾

Enthält die Substanz außer Kohlendioxyd noch Wasser als flüchtigen Bestandteil, so bestimmt man durch Glühen die Summe des Wassers + Kohlendioxyd und in einer zweiten Probe das Kohlendioxyd nach b.

b) Bestimmung auf nassem Wege.

Prinzip: Das gewogene Karbonat wird in einen mit Säure beschickten Apparat gebracht, jedoch so, daß die Säure anfangs nicht mit der Substanz in Berührung kommt. Man wägt nun den ganzen Apparat und bringt erst dann die Säure mit der Substanz zusammen, worauf das Kohlendioxyd ausgetrieben wird und aus dem Apparat entweicht. (Man hat nur zu sorgen, daß kein Wasser-

¹⁾ Alkali- und Baryumkarbonat verlieren durch Glühen ihre Kohlensäure nicht, können also auf diesem Wege nicht analysiert werden.

²⁾ Das Kohlendioxyd kann nach dieser Methode nicht bestimmt werden, wenn das rückständige Oxyd beim Glühen eine Gewichtsänderung erleidet, z. B. im FeCO_3 und MnCO_3 .

dampf mit fortgeführt wird.) Durch Wägung des Apparats nach der Zersetzung und Abziehen seines Gewichtes von dem vor der Zersetzung erhält man das Gewicht des ausgetriebenen Kohlendioxyds.

Ausführung: Zur Ausführung dieser Bestimmung sind eine Menge Apparate vorgeschlagen worden, die alle recht gut den Zweck erfüllen. Ich werde hier aber nur den Bunsenschen näher beschreiben. Derselbe ist in Fig: 50 auf einem Tuche liegend abgebildet. Er besteht aus einem kleinen ca. 50 *ccm* fassenden langhalsigen Kolben mit kugelförmigem Ansatzrohre,* in welches ein

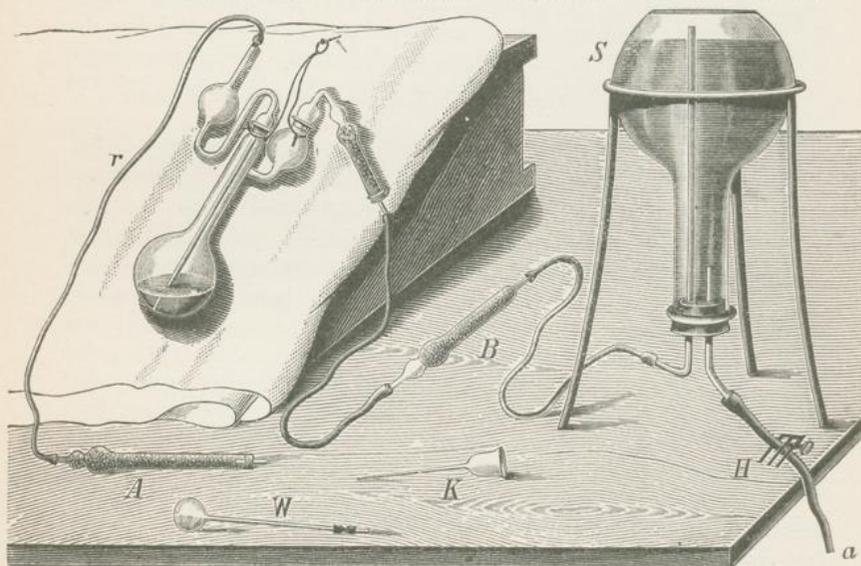


Fig. 50.

Chlorkalziumrohr entweder eingeschliffen oder mit Gummiringen gedichtet ist. Durch den Hals des Kolbens geht ein U-förmig gebogenes Kugelrohr, dessen langes, in den Kolben ragendes Ende kapillar ausgezogen ist. Dieses Rohr ist ebenfalls eingeschliffen oder wird mittels kurzer Gummischlauchstücke dichtschießend gemacht. Ehe man zur Kohlensäurebestimmung schreitet, wird der Apparat tadellos gereinigt und getrocknet, nicht mit Alkohol und Äther, sondern durch sorgfältiges Erwärmen, unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft. Nun füllt man sowohl die eingeschliffene Chlorkalziumröhre wie die Röhren *A* und *B* wie folgt mit Chlorkalzium. Man bringt in die größere Kugel einen lockeren Bausch Watte,

schiebt dann ein zu einem Zylinder zusammengerolltes Stück Glanzpapier etwa 3 cm weit durch den Hals des Rohres ein und läßt durch diesen Zylinder mäßig feinkörniges Chlorkalzium hineingleiten, das vorher mittels Sieben durch ein Drahtnetz von staubförmigem Chlorkalzium befreit worden ist. Man füllt das Rohr nur bis zu $\frac{2}{3}$ mit Chlorkalzium an und entfernt den papierenen Zylinder, trägt aber Sorge, daß keine Chlorkalziumteilchen an der Wandung des Chlorkalziumrohres oberhalb des gefüllten Teiles desselben hängen bleiben. Dann schiebt man rasch einen Bausch Watte über das Chlorkalzium und verschließt sofort mit vorher zu bereitlegenden, weich gepreßten Korken, die mit kleinen, beiderseits abgerundeten und trockenen Glasröhren von ca. 4 cm Länge versehen sind. Das äußere Ende des Glasröhrchens verschließt man mittels eines übergeschobenen Stückes Gummischlauch, das mit einem beiderseits abgerundeten Glasstabe verschlossen ist, und drückt den mit dem Glasröhrchen versehenen Kork so in das Chlorkalziumrohr hinein, daß die Ränder des letzteren um ca. 2—3 mm über den Kork hinaus ragen. Nun füllt man diesen Raum mit feinstem Siegelack aus und erhält so einen tadellosen, luftdichten Verschuß.¹⁾ In der Figur ragt der Kork unrichtigerweise über die Ränder des Glases hervor.

Ist nun der Apparat gereinigt, getrocknet und die drei Chlorkalziumröhren gefüllt, so schreitet man zur Bestimmung.

Die feinpulverisierte und bei 100° getrocknete Substanz wird, nach dem Erkalten im Exsikkator, in das Wägerohr *W* gebracht und ohne den in der Figur angegebenen Verschuß, also offen, gewogen. Dann schiebt man den Stiel des Wägerohres durch den Hals des Zersetzungskolbens bis in den Bauch des letzteren hinein und bewirkt durch geschicktes Drehen und Neigen des Rohres, daß ca. 1—1.5 g Substanz in den Kolben gelangt, ohne daß eine Spur der Substanz an der Wandung des Kolbenhalses hängen bleibt. Durch Zurückwägen des Wägerohres erfährt man die Menge der im Zersetzungskolben befindlichen Substanz. Nun füllt man die Kugel des J -Rohres (in der Figur zwischen dem Schlauche *r* und dem Zersetzungskolben), nachdem man den trockenen Kapillartrichter *K* so eingeschoben hat, daß das Ende desselben in der Kugel, nicht im Rohre, mündet, mit Salzsäure (1 Teil konzentrierter Salzsäure und 4 Teile Wasser) $\frac{2}{3}$ voll. Die Füllung dieses Kugelrohres geschieht vor der Einführung desselben in den Zersetzungskolben. Beim Entfernen des Kapillartrichters trage

¹⁾ Da das Chlorkalzium stets Kalk enthält, so würde das in der kleinen am Zersetzungsapparat befestigten Chlorkalziumröhre befindliche kalkhaltige Chlorkalzium Kohlendioxyd zurückhalten und man fände zu wenig. Um dies zu vermeiden, sättigt man das Chlorkalzium, wie auf Seite 286, Fußnote, angegeben, mit Kohlendioxyd.

man Sorge, daß keine Salzsäure in dem Röhrenstücke oberhalb der Kugel verbleibt. Jetzt setzt man das kleine Chlorkalziumrohr ohne Verschuß auf und hierauf die mit Salzsäure beschickte Kugelhöhre und wägt den Apparat,¹⁾ den man mittels eines Aluminiumdrahtes an der Wage aufhängt. Man verschließt hierauf zuerst das Chlorkalziumrohr und dann die mit Salzsäure beschickte Kugelhöhre, stellt den Apparat in ein Becherglas, in welchem sich etwas Watte befindet, und trägt ihn an den Arbeitstisch.

Hier legt man den Apparat, wie in der Figur ersichtlich, auf ein ungelegtes und mit einem reinen Tuch bedecktes Reagenzglasgestell,²⁾ entfernt den Schlauchverschluß zuerst von der Kugelhöhre und verbindet sofort mit dem trockenen Schlauche *r*. Dann erst entfernt man den Schlauchverschluß vom Chlorkalziumrohr und verbindet, wie in der Figur ersichtlich, mit dem Aspirator *S* (einer umgekippten Spritzflasche von ca. 1 bis $1\frac{1}{2}$ l Inhalt). Durch sorgfältiges Öffnen von Hahn *H* fließt Wasser aus und bewirkt, daß die Salzsäure aus dem Kugelrohre in den Zersetzungskolben zur Substanz gelangt.

Sobald das Kugelrohr leer geworden ist, klemmt man den Schlauch *r* mit den Fingern dicht über dem Kugelrohre zusammen, schneidet ihn mit einer Schere durch und verschließt ihn sofort mit einem abgerundeten Glasstabe. Hierauf entfernt man den Aspiratorschlauch von der Chlorkalziumröhre *B*, läßt diese aber mit dem Zersetzungsapparat in Verbindung. Man hält jetzt den Zersetzungsapparat in der Hand nicht senkrecht, sondern schräg über einem sehr kleinen Flämmchen und erhitzt, bis alles Karbonat gelöst ist und die Flüssigkeit eben siedet. Es darf sich hierbei in der Kugel des Ansatzrohres nur ganz wenig Wasserdampf kondensieren, unter keinen Umständen aber darf diese Kugel heiß werden. Hat das Wasser gekocht, so verbindet man den Apparat wieder, wie in der Figur angegeben, mit dem Chlorkalziumrohr *A* und dem Aspirator *S* und läßt durch die warme Flüssigkeit einen langsamen Luftstrom (3—4 Blasen pro Sekunde) so lange streichen, bis der Apparat kalt ist, worauf er gewogen wird. Die Gewichts-differenz gibt die Menge Kohlendioxyd an.

Bemerkung: Diese Methode liefert sehr exakte Resultate, wenn es sich um die Bestimmung größerer Mengen Kohlendioxyds handelt, ist aber ganz unzuverlässig bei sehr kleinen Kohlendioxydmengen, wie z. B. in Zementen etc. In diesen Fällen verfährt man viel sicherer nach Fresenius-Classen oder Lunge-Marchlewski (vgl. S. 286 und 292).

¹⁾ Die Einführung der Salzsäure geschieht an der Wage unmittelbar nach dem Abwägen der Substanz, so daß die Abwägung des gefüllten Apparats sofort vorgenommen werden kann, ohne ihn weit zu transportieren. Dies ist wichtig, weil bei ungeschickter Bewegung die Säure zu frühzeitig in das Zersetzungsgefäß gelangen könnte.

²⁾ Oder auf irgend eine andere passende Unterlage.

Direkte Bestimmung des Kohlendioxyds.

Wie bei der Differenzmethode kann man hier die Zersetzung des Karbonats auf trockenem oder auf nassem Wege vornehmen.

a) Bestimmung auf trockenem Wege.

Man wägt ca. 1–2 g Substanz in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in die Mitte einer 20 cm langen und ca. 1–1.5 cm breiten, horizontal gehaltenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase und versieht beide Enden des Rohres mit gutschließenden, einfach durchbohrten und mit Chlorkalziumröhren versehenen Kautschukstößeln. Durch das eine Chlorkalziumrohr leitet man einen langsamen kohlendioxydfreien Luftstrom,¹⁾ das andere verbindet man mit zwei gewogenen Natronkalkröhren (vgl. S. 286). Nun erhitzt man die Substanz allmählich zum starken Glühen, unter beständigem, aber langsamem Durchleiten von Luft, bis keine Erwärmung der Natronkalkröhren mehr konstatiert werden kann, läßt im Luftstrom erkalten und wägt die Natronkalkröhren wiederum. Die Gewichtszunahme gibt die Menge Kohlendioxyd an.

Bemerkung: Diese Methode läßt sich bei allen Karbonaten, ausgenommen denen der Alkalien und des Baryums,²⁾ anwenden. Selbstverständlich dürfen neben den Karbonaten keine säureabgebenden Substanzen vorhanden sein. Wasser wird von der vorgelegten Chlorkalziumröhre zurückgehalten.

Beispiel: Analyse von Bleiweiß.

Bleiweiß läßt sich, vorausgesetzt, daß es frei von Bleiazetat ist, wovon man sich durch eine qualitative Prüfung überzeugt, sicher und rasch nach der eben geschilderten Methode analysieren. Das Bleiweiß ist basisches Bleikarbonat, enthält also Bleioxyd, Kohlendioxyd und Wasser und ist häufig mit Sand verunreinigt.

Bei der Analyse verfährt man, wie oben angegeben, mit dem Unterschiede, daß man das vor den Natronkalkröhren eingeschaltete Chlorkalziumrohr ebenfalls wägt. Die Gewichtszunahme des letzteren gibt die Menge des Wassers an, die der Natronkalkröhren das Kohlendioxyd, und das Gewicht des Rückstands im Schiffchen die Menge Bleioxyd. Nach dem Wägen des Bleioxyds behandelt man es mit verdünnter warmer Salpetersäure, worin es sich, wenn es rein ist, klar löst, während etwa darin enthaltener Sand ungelöst zurückbleibt. Derselbe wird abfiltriert und nach dem Glühen gewogen.

¹⁾ Man läßt die Luft durch zwei mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge beschickte Waschflaschen streichen.

²⁾ Auch die Karbonate der Alkalien und des Baryums lassen sich auf trockenem Wege zersetzen, wenn man sie mit Kaliumbichromat mischt und erhitzt.

Zieht man das Gewicht des Sandes vom Gewichte des Rückstands im Schiffchen ab, so erhält man das Gewicht des reinen Bleioxyds.

b) Bestimmung auf nassem Wege nach Fresenius-
Classen.

Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist in Fig. 51 abgebildet; er besteht aus dem mit Kühler versehenen Zersetzungskolben von ca. 350 bis 400 *ccm* Inhalt, den Trockenröhren *a*, *b* und *c*

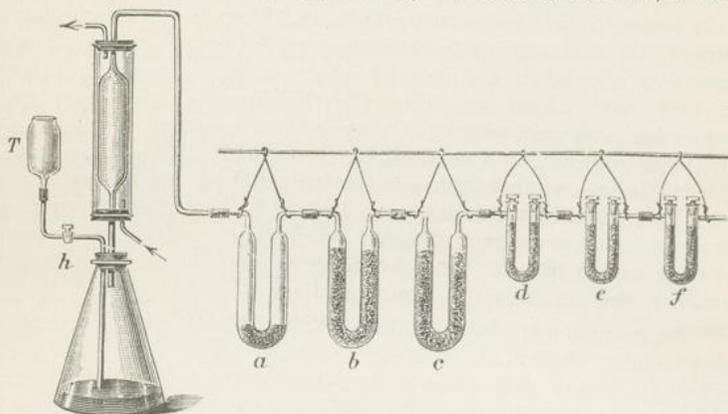


Fig. 51.

und den gewogenen Natronkalkröhren *d* und *e*; ¹⁾ *f* ist eine Schutz-
röhre, deren linker Schenkel mit Chlorkalzium, der rechte mit
Natronkalk gefüllt ist. Das erste Trockenrohr *a* enthält mit kon-
zentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, die Röhren *b* und *c*
körniges Chlorkalzium. ²⁾

Ausführung: Man bringt die abgewogene Substanz in den
trockenen Zersetzungskolben, übergießt mit ganz wenig Wasser, um
ein Verstäuben der Substanz zu verhüten, und leitet einen langsamen,

¹⁾ Der rechte Schenkel des letzten Natronkalkrohres ist $\frac{1}{3}$ mit Chlor-
kalzium gefüllt, um das bei der Absorption des CO_2 freigewordene Wasser
($2 \text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) zurückzuhalten.

²⁾ Da das käufliche Chlorkalzium stets Kalk enthält, der Kohlendioxyd
zurückhalten würde, so muß das Chlorkalzium vor dem Gebrauche mit Kohlen-
dioxyd gesättigt werden. Zu diesem Zwecke leitet man 1—2 Minuten lang
einen trockenen Strom dieses Gases hindurch, verschließt das äußere Ende
des Rohres mittels Schlauch und Glasstab, läßt aber das andere Ende des
Rohres 12 Stunden lang mit dem Kippschen Kohlendioxydapparat in Verbin-
dung. Hierauf verdrängt man das Kohlendioxyd durch kohlendioxydfreie,
trockene Luft, indem man 20 Minuten lang einen Luftstrom, der zuerst zwei
mit konzentrierter Kalilauge beschickte Waschflaschen und hierauf ein langes
Chlorkalziumrohr passiert hat, durchleitet.

kohlendioxydfreien Luftstrom durch, um etwa vorhandene Spuren von Kohlendioxyd aus dem Zersetzungskolben und den drei Trockenröhren zu verdrängen. Während die Luft durch den Apparat streicht, wägt man die sorgfältig mit einem leinenen Tuche gereinigten Natronkalkröhren. Nun unterbricht man den Luftstrom, verbindet die Natronkalkröhren einerseits mit dem Trockenrohre *c*, anderseits mit dem Schutzrohre *f* und läßt langsam Salzsäure (1 : 3) aus dem Trichterrohre *T* zur Substanz fließen, worauf sofort die Kohlendioxydentwicklung beginnt. Man reguliert den Zufluß der Säure so, daß 3—4 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Ist alle Säure eingetragen, so erhitzt man langsam zum Sieden und leitet während des gelinden Siedens einen langsamen Luftstrom durch, so aber, daß höchstens 2—3 Blasen pro Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Während der ganzen Operation läßt man kaltes Wasser durch die kleine Kühlröhre fließen, wodurch sich der mitgeführte Wasserdampf kondensiert und in den Kolben zurückfließt, anstatt in die Schwefelsäure des Rohres *a* zu gelangen, die infolgedessen selten erneuert werden muß. Fast alle Kohlensäure wird vom ersten Natronkalkrohre *d* absorbiert, was man an der Erwärmung desselben erkennen kann. Das zweite Rohr *e* bleibt immer kalt, vorausgesetzt, daß man nicht mehr als 0.5—1 g reines Karbonat zur Analyse verwendet hat. Ist alles Kohlendioxyd aus dem Apparat ausgetrieben, so kühlt sich das Rohr *d* rasch ab. Sobald dies geschehen ist, dreht man die Flamme aus und leitet noch 20 Minuten lang in etwas rascherem Tempo Luft hindurch, nimmt die Natronkalkröhren ab und läßt sie weitere 20 Minuten an der Wage stehen, damit sie die Temperatur des Wagezimmers annehmen, und wägt.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Zur Analyse von Substanzen mit geringem Kohlendioxydgehalte verwendet man entsprechend mehr Substanz (3—10 g).

Enthält die Substanz neben Karbonaten noch durch Säuren zersetzbare Sulfide, so schaltet man zwischen *a* und *b* noch eine Kupfervitriolbimssteinröhre ein,¹⁾ welche den Schwefelwasserstoff vollständig zurückhält.

Die Fresenius-Classensche Methode eignet sich nicht nur zur Bestimmung des Kohlendioxyds in festen Substanzen, sondern auch

¹⁾ Den Kupfervitriolbimsstein bereitet man nach Fresenius wie folgt: 60 g Bimsstein, in erbsengroßen Stücken, übergießt man mit einer konzentrierten Lösung von 30 bis 35 g Kupfervitriol in einer Porzellanschale, verdampft unter beständigem Umrühren zur Trockene und erhitzt dann 4—5 Stunden lang im Trockenschranke auf 150—160° C. Bei dieser Temperatur wird das Kupfervitriol teilweise entwässert und in diesem Zustand absorbiert es den Schwefelwasserstoff bedeutend leichter als das wasserhaltige Salz. Stärker darf das Kupfervitriol nicht entwässert werden, weil sonst Schwefeldioxyd entsteht, das in die Natronkalkröhren gelangen und falsche Resultate verursachen würde.

zur Bestimmung von Karbonaten in Lösung, vorausgesetzt, daß die Lösung keine oder nur wenig freie Kohlensäure enthält. Bei Gegenwart von viel freier Kohlensäure, z. B. bei der Gesamtkohlensäurebestimmung in Mineralwässern, verfährt man wie folgt:

Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Mineralwässern.

4—6 Erlenmeyerkolben, welche später als Zersetzungskolben des Fresenius-Classenschen Apparats (Fig. 51) dienen sollen, die alle gleiche Halsweite haben und zu obigem Apparat passen müssen, beschickt man mit 3—4 g frisch ausgeglühtem Kalk¹⁾ und ebensoviel kristallisiertem Kalziumchlorid,²⁾ verschließt mit einem dicht passenden Gummistopfen und wägt genau. Außer diesen so vorbereiteten Kolben bedarf man noch eines doppelt durchbohrten Gummipropfens, durch dessen eine Bohrung eine Glasröhre geht, die ca. 3 cm unterhalb und ebensoviel oberhalb des Propfens hervorragt. Durch die zweite Bohrung geht eine ca. 50 cm lange Glasröhre, welche ebenfalls ca. 3 cm unterhalb des Gummipropfens mündet. Zur Füllung der mit Kalk beschickten Kolben vertauscht man an der Quelle den massiven Pfropfen rasch mit dem soeben geschilderten, mit Glasröhren versehenen, doppelt durchbohrten Pfropfen, verschließt die kurze Glasröhre mit dem Daumen und taucht den Kolben möglichst tief unter den Wasserspiegel der Quelle, so aber, daß das lange Rohr oberhalb des Quellniveaus bleibt. Nun entfernt man den Daumen von dem kurzen Rohre, wobei das Quellwasser durch dieses in den Kolben strömt und die Luft durch die lange Röhre verdrängt. Sobald der Kolben fast voll ist, verschließt man das kurze Rohr wieder mit dem Daumen, zieht den Kolben aus dem Wasser, entfernt den doppelt durchbohrten Kork und ersetzt ihn so rasch als möglich durch den

¹⁾ Den hiezu nötigen Kalk erhält man kohlenstofffrei durch Ausglühen in Röhren von schwer schmelzbarem Glase in einem kleinen Verbrennungsofen, bei gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen, kohlenstofffreien Luftstromes. 4 g käuflichen Kalkes lassen sich so in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde vollkommen von Kohlendioxyd befreien. Daß die Kohlensäure wirklich vertrieben ist, erkennt man leicht daran, daß die entweichende Luft keine Trübung in klarem Barytwasser erzeugt. Stets überzeuge man sich durch einen blinden Versuch von der völligen Abwesenheit des Kohlendioxyds. Will man den käuflichen kohlenstoffhaltigen Kalk ohne weitere Reinigung verwenden, so bestimmt man dessen Kohlenstoffgehalt, beschickt die Kolben mit einer genau gewogenen Menge des Kalkes und zieht den Kohlenstoffgehalt desselben vom Gesamtergebnis ab.

²⁾ Der Zusatz des Kalziumchlorids hat den Zweck, etwa vorhandene Alkalikarbonate zu zersetzen. Letztere werden durch Kalk allein unter Bildung von unlöslichem Kalziumkarbonat zersetzt. Die Zersetzung wird aber, namentlich bei Gegenwart von Magnesiumkarbonat, erst auf Zusatz von Kalziumchlorid quantitativ. (Vergl. Anleitung zu hygienischen Untersuchungen von R. Emmerich und H. Trillich. 2. Aufl. S. 117 (1892).)

massiven Stopfen. Damit dieser während des Transports nicht herausgetrieben wird, versieht man ihn mit einer Pergamentpapierdecke, die am Halse des Kolbens mittels einer Schnur festgebunden wird. Man läßt nun die Kolben unter häufigem Schütteln mehrere Tage stehen und den Niederschlag, welcher die Gesamtkohlensäure als Kalziumkarbonat enthält, vollständig absitzen und wägt. Die Gewichts Differenz gibt die Menge des Quellwassers an. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter und wirft dasselbe nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit sofort in den Kolben zurück, befestigt diesen an dem Apparat, wie in Fig. 51 ersichtlich, und bestimmt die Kohlensäure, wie oben geschildert.

Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, vorausgesetzt, daß die Kolben durch Untertauchen gefüllt werden können. Oft ist die Quelle nicht zugänglich; dann ist man genötigt, die Kolben von einem Hahne aus zu füllen, wobei meistens ein geringer Verlust an Kohlensäure eintritt. Weit schneller, in ca. 1 Stunde und in allen Fällen sicher läßt sich die Bestimmung der Gesamtkohlensäure in Mineralwässern auf gasvolumetrischem Wege an Ort und Stelle ausführen (vgl. Seite 296 die von mir modifizierte O. Petterssonsche Methode).

2. Gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung.

a) Methode von O. Pettersson¹⁾.

Diese prächtige Methode, aus welcher sich die beiden folgenden entwickelt haben, beruht darauf, daß man das Karbonat mit Säure zersetzt, das entwickelte Kohlendioxyd über Quecksilber auffängt und aus dem Volum das Gewicht desselben berechnet. Petterssons Apparat ist in Fig. 52, S. 290 abgebildet und diente dem Erfinder zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Meerwasser (Skagerrak), und in Karbonaten und des Kohlenstoffgehaltes in Eisensorten. Ich will nun die Bestimmung der Kohlensäure eines Wassers, das wenig freie Kohlensäure, aber bedeutende Mengen Karbonate enthält und gleichzeitig die Handhabung des Pettersson'schen Apparats schildern.

Den Zersetzungskolben *K* füllt man zunächst mit destilliertem Wasser bis zu der dicht unterhalb des seitlichen Ansatzrohres angebrachten Marke²⁾, wägt und ermittelt so das Volum des Zersetzungsgefäßes bis zu der erwähnten Marke. Nun wird der Kolben mit dem zu untersuchenden Wasser genau bis zur Marke gefüllt, ein kleines Stückchen Aluminiumdraht hineingeworfen, der Helm aufgesetzt und, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Meßgefäße in

¹⁾ B. B. 23 (1890), S. 1402.

²⁾ In der Figur ist diese Marke nicht vorhanden.

Verbindung gebracht. Alle Schlauchverbindungen müssen mit Drahtligaturen versehen werden. Man schließt die Hähne *a*, *b* und *d*, öffnet *c* und entfernt die in der Meßröhre befindliche Luft durch Heben des Niveaurohres *M*, bis das Quecksilber den Kreuzungspunkt der Kapillare erreicht. Nun schließt man *c*, öffnet *a*, senkt das Niveaurohr *M* sehr tief und öffnet vorsichtig den Schraubenquetschhahn *d*. Dabei dringt die in *N* befindliche verdünnte Salzsäure in den Zersetzungskolben *K*. Man läßt sie bis in den unteren Teil des Helmes steigen, schließt hierauf den Hahn *d* und dann *a*. Die im Meßrohr befindliche Luft, die keine meßbaren Mengen Kohlendioxyd enthält, treibt man durch Heben von *M* und Öffnen von *c* heraus, worauf *c* geschlossen wird. Nun öffnet man *a*, senkt das Niveaurohr *M* und erhitzt die im Zersetzungsgefäße befindliche Flüssigkeit mit einer Flamme.

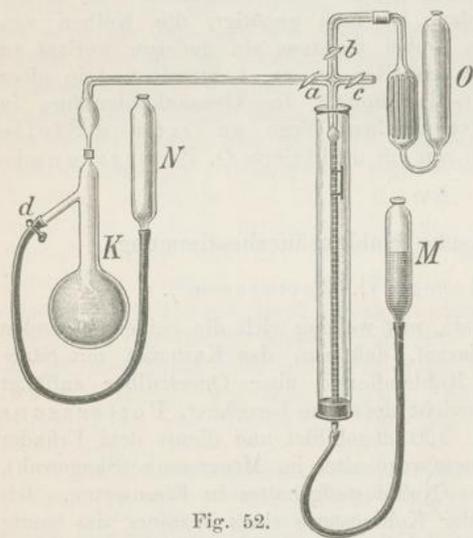


Fig. 52.

Sogleich beginnt eine lebhaft Gasentwicklung. Sobald das Meßgefäß mit dem Gase fast angefüllt ist, schließt man *a*, entfernt die Flamme vom Kolben *K*, hebt das Rohr *M*, bis das Quecksilber in den Röhren auf gleiches Niveau zu stehen kommt, und liest ab. Man beobachtet außerdem den Barometerstand und den Stand des Thermometers in dem Kühlwasser. Hierauf öffnet man den Hahn *b* und treibt durch Heben von *M* das Gas in die mit Kalilauge (1:2) be-

schickte Orsatröhre (*O*). Sobald das Quecksilber den Kreuzungspunkt der Kapillare erreicht, schließt man Hahn *b* und läßt das Gas 3 Minuten in der Orsatröhre verweilen. Alsdann saugt man den nicht absorbierten Gasrest in das Meßgefäß zurück, trägt aber Sorge, daß keine Lauge in dieses gelangt. Die Lauge darf den Hahn *b* nicht ganz erreichen. Nachdem der nun in *B* befindliche, von der Kalilauge nicht absorbierte Gasrest auf Atmosphärendruck gebracht worden ist, wird dessen Volum, sowie Barometerstand und Temperatur notiert. Meistens bleiben Temperatur und Barometerstand konstant, wenn nicht, so müssen die abgelesenen Gasvolumina durch

Rechnung auf 0° und 760 mm reduziert werden. Die Differenz vor und nach der Behandlung mit Kalilauge gibt die Menge Kohlendioxyd in dem abgemessenen Gasvolumen an. Nach Entfernung des Gasrestes durch *c* öffnet man Hahn *a* und wiederholt das Auskochen der Flüssigkeit in *K*, das Abmessen des Gases und die Absorption des Kohlendioxyds etc., bis schließlich kein Gas mehr entwickelt wird.

Handelt es sich um die Kohlendioxydbestimmung einer festen Substanz, so benützt Pettersson einen viel kleineren Zersetzungskolben, fügt etwas Aluminiumdraht zu der abgewogenen Substanz, evakuiert durch mehrmaliges Senken des Niveauröhres *M*, Schließen von *a*, Öffnen von *c* und Heben von *M*. Schließlich läßt er die Säure zuffießen und verfährt genau wie oben geschildert.

Berechnung des Resultats.

Angenommen, man habe aus *a g* Substanz *V ccm* Kohlendioxyd, feucht gemessen, bei *t°* und *B mm* Barometerstand erhalten, so berechnet sich das auf 0° und 760 mm reduzierte Volum, in trockenem Zustand, nach folgender Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B-w) \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

In dieser Formel bedeutet *w* die Wassertension, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber.

Um aus diesem Volum das Gewicht des Kohlendioxyds zu berechnen, gehen wir aus von der experimentell gefundenen Dichte des Kohlendioxyds; sie beträgt (bezogen auf Luft = 1) 1.52909.¹⁾ Da nun 1 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck 0.0012928 *g*²⁾ wiegen, so wiegt 1 ccm Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm Druck:

$$0.0012928 \cdot 1.52909 = 0.001977 \text{ g}$$

und somit wiegen die gefundenen *V₀ ccm* Kohlendioxyd:

$$V_0 \cdot 0.001977 \text{ g}$$

Der Prozentgehalt der Substanz an Kohlendioxyd ist, wenn *a* die angewandte Substanz bedeutet:

$$\frac{V_0 \cdot 0.001977}{a} = \% \text{ CO}_2.$$

Bemerkung: Der Zusatz von Aluminium ist zur Erlangung von brauchbaren Resultaten absolut notwendig. Durch Auskochen der sauren Flüssigkeit läßt sich nicht alles Kohlendioxyd vertreiben; dies gelingt nur, wenn gleichzeitig ein heterogenes Gas durch die Flüssigkeit streicht. Bisher

¹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 62 (1897), S. 204.

²⁾ Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 13.

leitete man immer Luft durch die Flüssigkeit. Pettersson dagegen erreicht den Zweck durch Entwicklung von Wasserstoff in der Flüssigkeit selber.

b) Methode von Lunge und Marchlewski.¹⁾

Lunge und Marchlewski führen die Bestimmung nach dem von Pettersson angegebenen Prinzip aus, also durch Auskochen der kohlendioxdhaltigen Flüssigkeit bei gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff (Aluminium und Salzsäure), Abmessen des Gases und Absorption des Kohlendioxds mittels Kalilauge in der Orsatröhre.

Der hierzu erforderliche Apparat findet sich in der Fig. 53 b, S. 294 abgebildet. Derselbe besteht aus dem ca. 40 ccm fassenden Zersetzungskolben *N*, dem 150 ccm fassenden Meßgefäße *A*, dem Kompensationsrohre *C* und dem Niveauröhre *B*, welche, wie aus der Figur ersichtlich, miteinander in Verbindung stehen.

Bei allen gasvolumetrischen Bestimmungen muß das Volum des gemessenen Gases auf 0° und 760 mm reduziert werden, wozu die Kenntnis der Temperatur und des Barometerstands erforderlich ist. Bei Lunge und Marchlewskis Methode geschieht die Reduktion, ohne daß man Temperatur und Barometerstand kennt, mittels des Kompensationsrohres *C*, welches ein bekanntes Volumen Luft enthält, das bei 0° und 760 mm im trockenen Zustand genau 100 ccm einnimmt. Nimmt also dieses Volum bei t^0 und Atmosphärendruck P' (bei gleichem Niveau des Quecksilbers in *B* und *C*) ein Volumen von V' ccm ein, so wissen wir, daß dieses Volum bei 0° und 760 mm 100 ccm einnehmen würde. Heben wir das Niveauröhr *B* so weit, daß die V' ccm auf 100 ccm komprimiert werden, so haben wir diese Reduktion auf mechanischem Wege erreicht. Befindet sich aber in dem Meßgefäße *A* ein Gasvolum V'' , unter demselben Druck wie das im Kompensationsrohre befindliche Volum (das Quecksilber steht in beiden Röhren *A* und *C* gleich hoch), so reduzieren wir es auf 0° und 760 mm durch Heben des Niveauröhres *B*, bis das Volum in *C* genau 100 ccm beträgt, und sorgen dafür, daß das Quecksilber in *A* und *C* gleich hoch zu stehen kommt. Das nun abgelesene Volum ist das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolum (V_0''), denn wir haben es im gleichen Verhältnisse zusammengedrückt, wie das im Kompensationsrohre *C* befindliche bekannte Volum. Dies ist einleuchtend, weil nach den Gasgesetzen bei gleichbleibender Temperatur das Produkt aus Volum und Druck konstant ist.

Im Kompensationsrohre haben wir bei Atmosphärendruck (P') das Volum V' und nach der Kompression das Volum $V'_0 = 100$ ccm und den Druck P_0 , woraus folgt:

$$1. V' \cdot P' = V'_0 \cdot P_0$$

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1891, S. 229.

Im Meßgefäße haben wir bei Atmosphärendruck (P') das Volum V'' und nach der Kompression das Volum V_0'' und den Druck P_0 , daher ist:

$$2. V'' \cdot P' = V_0'' \cdot P_0.$$

Durch Division von Gleichung 1 durch Gleichung 2 erhält man:

$$\frac{V' \cdot P'}{V'' \cdot P'} = \frac{V'_0 \cdot P_0}{V_0'' \cdot P_0};$$

oder:

$$V' : V'' = V'_0 : V_0''$$

und V_0'' ist das gesuchte reduzierte Gasvolum.

Vor dem Arbeiten mit diesem Apparat handelt es sich zunächst um die Füllung des Kompensationsrohres, die wie folgt geschieht:

Man berechnet zunächst das Volumen, welches 100 *ccm* trockene Luft von 0^0 und 760 *mm*, bei gegebener Zimmertemperatur t und dem herrschenden Barometerstand B , mit Dampf gesättigt, einnehmen würden. Z. B. wenn

$$t = 17.5^0 \text{ C}; B = 731 \text{ mm}; w = 14.9 \text{ (Wassertension)}$$

so ist:

$$V = \frac{100 \cdot 760 \cdot 290.5}{273 \cdot (731 - 14.9)} = 112.9 \text{ ccm.}$$

Nun bringt man 112.9 *ccm* Luft in das Kompensationsrohr C , indem man die Stöpsel entfernt und das Niveauröhr senkt, bis das Quecksilber in dem Kompensationsrohre genau auf 112.9 *ccm* zu stehen kommt, fügt dann mittels einer Pipette einen Tropfen Wasser hinzu, verschließt sofort mit dem Glasstöpsel, dichtet durch Aufgießen von Quecksilber und drückt hierauf den Gummistopfen bis zu dem Glasstöpsel fest ein. Temperatur und Druck mögen sich nun ändern, wie sie wollen, das auf 0^0 und 760 *mm* reduzierte Volumen ist stets gleich 100 *ccm*.

Ausführung der Kohlendioxydbestimmung.

Man wägt eine gewisse Menge Aluminiumdraht ab, die beim Lösen in Salzsäure ca. 100 *ccm* Wasserstoff entwickelt, also ca. 0.08 *g* und bringt sie in den Zersetzungskolben. Dann bringt man dazu eine bestimmte Menge Karbonat, die höchstens 30 *ccm* Kohlendioxyd entwickelt, setzt den mit Trichterröhre M und Kapillare n versehenen Stopfen luftdicht auf und verbindet mit der Meßröhre A , nachdem man diese bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt hat, was durch Heben von B geschieht. Hierauf evakuiert man N , indem man B tief stellt, bei offenem Hahn b , wie in der Figur ersichtlich, schließt

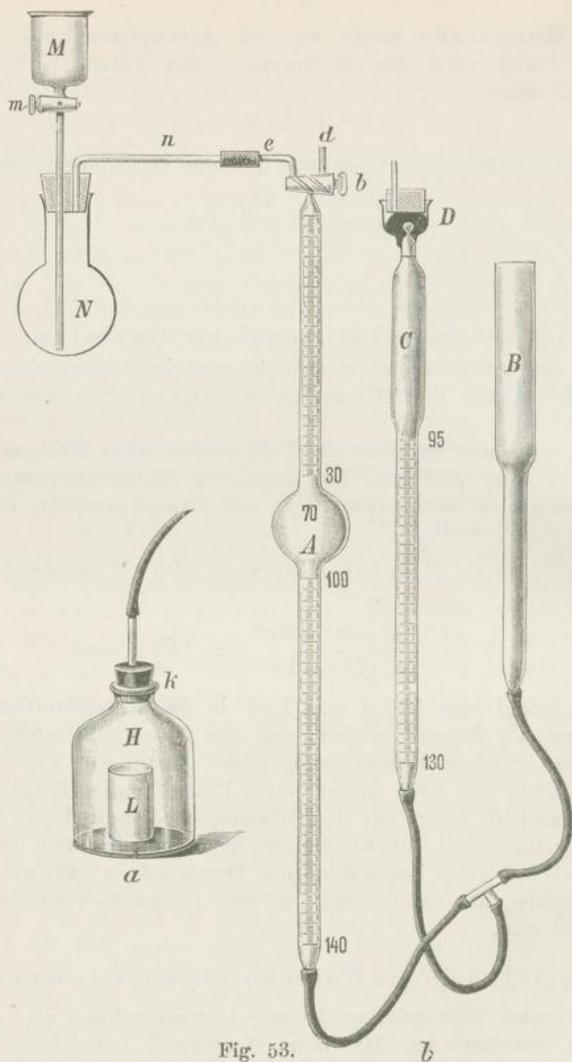


Fig. 53.

Hahn *b* durch Drehung um 90° , hebt *B* sorgfältig, bis das Quecksilber in *A* und *B* gleiches Niveau erreicht hat, dreht *b*, so daß *A* mit der Kapillare *d*, also mit der äußeren Luft in Verbindung kommt, und treibt die in *A* befindliche Luft durch *d* hinaus. Nach 3—4maligem Evakuieren, wobei nur 2—3 *ccm* Gas in *A* verbleiben, senkt man *B*, gießt in *M* Salzsäure (1:3), öffnet sorgfältig *b*,

dann *m*, läßt ca. 10 *ccm* der Säure in den Zersetzungskolben fließen und schließt *m*. Die Kohlendioxydentwicklung beginnt sofort und das Quecksilber in *A* fällt rasch. Nun erhitzt man den Kolben *N* über freier Flamme zum Sieden und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis auch das Aluminium vollständig gelöst ist. Während der ganzen Zeit sorgt man stets dafür, daß das Quecksilberniveau in *B* tiefer steht als in *A*. Um nun den im Zersetzungskolben verbleibenden Gasrest in das Meßrohr *A* zu bringen, füllt man *M* mit destilliertem Wasser, öffnet *m* ganz langsam und läßt das Wasser nachfließen, bis es Hahn *b* erreicht, der dann sofort geschlossen wird. Jetzt komprimiert man das Gas durch Heben von *B*, so daß das Niveau in *A* und *C* gleich, in letzterem aber genau auf 100 *ccm* zu stehen kommt, und liest das reduzierte Volum in *A* ab. Hierauf verbindet man die Kapillare *d* mit einer mit Kalilauge (1 : 2) gefüllten Orsatröhre (Fig. 54), treibt das Gas hinein, läßt drei Minuten darin verweilen, bringt es wieder in *A*, reduziert, wie vorhin angegeben, auf 0° und 760 *mm* und liest ab. Die Differenz vor und nach der Absorption gibt das Volum des Kohlendioxyds bei 0° und 760 *mm* an, woraus der Prozentgehalt an Kohlendioxyd nach der Formel:

$$\% \text{ CO}_2 = 0.1977 \cdot \frac{V}{a}$$

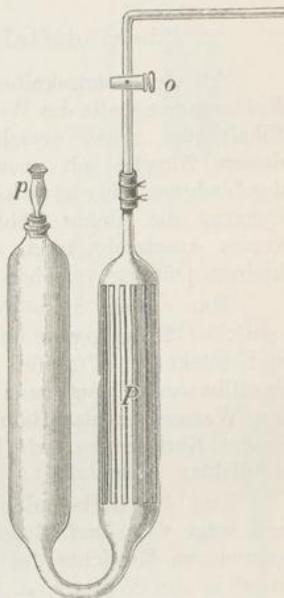


Fig. 54.

berechnet wird, wobei *V* die absorbierte Kohlendioxydmenge und *a* die angewandte Substanz bedeutet.

Bemerkung: Von allen Methoden zur Bestimmung des Kohlendioxyds in festen Substanzen ist diese die exakteste und führt am raschesten zum Ziele. Sie ist besonders dort zu empfehlen, wo täglich Kohlendioxydbestimmungen auszuführen sind, z. B. in den Zementfabriken. Es ist unerlässlich, von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, ob das bei 0° und 760 *mm* in der Kompensationsröhre *C* abgesperrte Luftvolumen wirklich noch 100 *ccm* beträgt.

Für einzelne Bestimmungen ziehe ich vor, ohne Kompensationsrohr zu arbeiten; das Meßgefäß muß dann aber, wie beim Pettersonschen Apparat, mit Wasserkühlung versehen sein. Temperatur und Barometerstand müssen beobachtet werden, was man auch bei

Anwendung des Kompensationsrohres ohnehin tun müßte, um sich zu überzeugen, ob das darin abgefaßte Luftvolumen wirklich 100 *ccm* bei 0° und 760 *mm* entspricht.

Zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Mineralwässern eignet sich der eben beschriebene Apparat nicht; ich habe für diesen Zweck den Petterssonschen Apparat, wie in Fig. 55, S. 297 ersichtlich, abgeändert.

c) Die modifizierte Methode von Pettersson.

Als Zersetzungskolben wählt man je nach dem zu vermutenden Kohlensäuregehalte des Wassers Erlenmeyerkolben von 70 bis 200 *ccm* Inhalt, die genau geeicht werden müssen. Man versieht sie zu diesem Zwecke mit neuen, weichen grauen (nicht roten) einfach durchbohrten, dichtschießenden Gummipfropfen, durch deren Bohrung die kleine Röhre *R*, Fig. 55 *a* geht, welche seitlich ein kurzes Ansatzrohr trägt, unten zugeschmolzen und seitlich mit einer kleinen Öffnung versehen ist.

Man schiebt diese Röhre *R* so weit in den Pfropfen ein, daß die seitliche Öffnung gerade unterhalb des Pfropfens zum Vorschein kommt, und drückt den Pfropfen so weit als möglich in den Hals des mit destilliertem Wasser ganz gefüllten Kolbens. Hierbei wird ein Teil des Wassers in das Rohr *R* gepreßt. Nun zieht man das Rohr *R* in den Kork empor, wie in Fig. 55 *b* dargestellt, und erzielt dadurch luftdichten Abschluß.

Das in *R* befindliche Wasser entfernt man mit Fließpapier und wägt dann auf Zentigramme genau. Zieht man von dem so gefundenen Gewichte das des leeren Gefäßes ab, so erhält man das Gewicht des Wassers, d. h. das Volumen des Gefäßes. Nun markiert man den Stand der unteren Stopfenfläche durch Aufkleben eines Streifens gummierten Papiers rings um den Hals des Kolbens, entleert den Kolben, trocknet und überzieht den Kolbenhals samt Papierstreifen mit einer dünnen Wachsschicht. Längs des Papierrandes zieht man mit einem scharfen Messer einen Strich, schreibt den Inhalt des Kolbens mit einer zugespitzten Feile ebenfalls auf die Wachsschicht und fixiert diese Schriftzüge durch Betupfen mit einigen Tropfen Flußsäure. Nach 2 Minuten ist die Ätzung fertig. Man wäscht die Flußsäure rasch ab, trocknet und erwärmt bis zum Schmelzen des Waxes, das man dann mittels Fließpapier abwischt. Nach dem Eichen des Zersetzungskolbens schreitet man zur eigentlichen Bestimmung.

Man beschickt den Kolben zunächst mit 0.08 *g* Aluminium und füllt ihn bis zum obersten Rande durch Eintauchen in die Quelle oder, wenn dies nicht tunlich ist, läßt man das Wasser mittels eines

Nun erst drückt man das Rohr *R* so in den Kolben hinein, daß die seitliche Öffnung unterhalb des Pfropfens eben zum Vorschein kommt.

Meistens beginnt sofort eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung und das Quecksilber in *B* sinkt langsam. Man unterstützt die Entwicklung durch Erwärmung. Sobald das Meßgefäß fast ganz mit Gas angefüllt ist, entfernt man die Flamme, schließt Hahn *M*, bringt das Gas in *B* auf Atmosphärendruck durch Heben von *N* und liest ab. Außerdem notiert man die Temperatur an dem Thermometer *T* und den Barometerstand, ¹⁾ treibt das Gas in die Orsatröhre hinüber und läßt es darin. Das Auskochen, Abmessen und Übertreiben des Gases setzt man so lange fort, bis nur noch wenig Gas entwickelt wird. Man hat so die freie und einen Teil der Bikarbonatkohlensäure ausgetrieben, die gebundene und der Rest der Bikarbonatkohlensäure befindet sich noch in dem Zersetzungskolben; die Flüssigkeit in letzterem ist meist, infolge von ausgeschiedenen Erdalkalibikarbonaten, stark getrübt. Nun füllt man das Reservoir *N'* mit Salzsäure (1 : 2), entfernt die Luft aus dem Schlauche durch Hochheben von *N'* und Pressen des Schlauches mit den Fingern. Man stellt das Niveauröhr *N* tief, läßt durch Öffnen von *H* zuerst nur ganz wenig Säure nach *K* fließen und schließt *H* sofort. Sobald die Säure nach *K* gelangt, beginnt von neuem eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung, die man ebenfalls durch schwaches Erwärmen unterstützt. Hat sich das Meßgefäß *B* fast mit Gas angefüllt, so treibt man es nach dem Messen desselben etc. in die Orsatröhre hinüber und fährt nun fort, Salzsäure zuzulassen und auszukochen, bis die Flüssigkeit in *K* sich geklärt hat und das Aluminium anfängt, lebhaft Wasserstoff zu entwickeln. Dann läßt man den Inhalt von *K* stark kochen, trägt aber Sorge, daß keine Flüssigkeit nach dem Meßgefäße hinüber getrieben wird. Sobald das Aluminium gelöst ist, senkt man *N* und öffnet *H*, wobei Salzsäure nachströmt und das restierende Gas vollständig in das Meßgefäß *B* hinüber treibt. Sobald die Säure den Hahn *M* erreicht, schließt man diesen, treibt das Gas nach dem Ablesen des Volums etc. in die Orsatröhre und läßt ca. 3 Minuten darin verweilen. Nun saugt man den Gasrest in das Meßgefäß zurück und ermittelt das Volumen desselben, welches, von der Summe des ausgekochten Gases abgezogen, die Menge des Kohlendioxyds angibt. Bei richtiger Regulierung des Kühlwassers bleibt die Temperatur während des ganzen Versuches konstant.

Aus dem Volum des gefundenen Kohlendioxyds berechnet sich das Gewicht desselben, wie bei der Pettersson'schen Methode angegeben.

¹⁾ Da man selten an der Quelle ein zuverlässiges Barometer zur Verfügung hat, so versieht man sich stets mit einem empfindlichen Aneroidbarometer.

Bemerkung: Nach dieser Methode ist die Gesamtkohlensäure einer großen Zahl der wichtigsten schweizerischen Mineralwässer an Ort und Stelle mit bestem Erfolg bestimmt worden. Zu einer Bestimmung braucht man selten mehr als eine Stunde. Der Apparat¹⁾ läßt sich leicht transportieren und ich benütze seit vielen Jahren einen solchen, der mehrmals bei den ungünstigsten Witterungsverhältnissen in Sommer und Winter die Reise über die höchsten Gebirgspässe mitgemacht hat, ohne irgendwie Schaden zu leiden. Zur bequemen Haltung des Niveaurohres *N* in jeder gewünschten Lage verwende ich einen am Stativ befestigten Zahnstab.

Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.

Vgl. II. Teil, Acidimetrie.

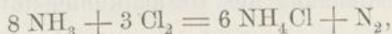
Bestimmung der Kohlensäure neben anderen durch Säuren austreibbaren flüchtigen Verbindungen.

a) Bestimmung der Kohlensäure neben Chlor.

Will man in dem käuflichen Chlorkalk die Kohlensäure bestimmen, so geht beim Behandeln desselben mit Salzsäure stets Chlor mit der Kohlensäure fort, so daß weder die Differenzmethode noch die direkte brauchbare Resultate liefern. Leicht aber gelingt die Bestimmung wie folgt.

Man zersetzt den Chlorkalk mit Salzsäure, leitet die entweichenden Gase ($\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$) in eine ammoniakalische Chlorkalziumlösung,²⁾ läßt mehrere Stunden bei mäßiger Wärme stehen, filtriert rasch, wäscht mit heißem Wasser und bestimmt die Kohlensäure wie üblich, in dem abfiltrierten Kalziumkarbonat.

Bemerkung: Beim Einleiten des Chlors und Kohlendioxyds in die ammoniakalische Chlorkalziumlösung wird das Chlor unter Entwicklung von Stickstoff in Ammonchlorid verwandelt:



während das Kohlendioxyd durch das Ammoniak, unter Bildung von Ammonkarbonat, absorbiert wird und letzteres sich mit dem Kalziumchlorid zu Kalziumkarbonat umsetzt.

b) Bestimmung von Kohlensäure neben Alkalisulfid, Alkalisulfid oder Thiosulfat.

Man behandelt die fragliche Lösung mit kohlensäurefreier, kalilaugehaltiger Wasserstoffperoxydlösung im Überschusse, erhitzt zum

¹⁾ Der Apparat wird in vorzüglicher Ausführung von Dr. Bender und Hobein in Zürich geliefert.

²⁾ 1 Teil kristallisiertes Chlorkalzium löst man in 5 Teilen Wasser, fügt 10 Teile Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0.96 hinzu und läßt mindestens vier Wochen vor dem Gebrauche stehen.

Sieden bis zur völligen Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds, konzentriert und bestimmt die Kohlensäure am besten nach der Methode von Fresenius-Classen (S. 286).

Bestimmung des Kohlenstoffes.

A. in Stahl und Eisen;

B. in organischen Verbindungen.

A. Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl und Eisen.

Der im Eisen und Stahl vorkommende Kohlenstoff tritt in zwei Formen auf;

als Karbidkohlenstoff;

als Graphit.

Durch Behandeln von karbidhaltigem Eisen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht nur ein Teil des Karbidkohlenstoffes in Form von charakteristisch riechenden Kohlenwasserstoffen. Diesen Kohlenstoff nennt Ledebur¹⁾ „Härtungskohle“ zum Unterschied von der „gewöhnlichen Karbidkohle“, die beim Behandeln des dieselbe enthaltenden Eisens mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure als braune oder graue Masse ungelöst zurückbleibt, dagegen durch Kochen mit starker Salzsäure ebenfalls als Kohlenwasserstoff entweicht.

Der Graphit bleibt unter allen Umständen von Säuren unangegriffen.

Bei Eisenanalysen pflegt man:

den Gesamtkohlenstoff und

den Graphit

direkt zu bestimmen. Der Karbidkohlenstoff ergibt sich aus der Differenz.

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes.

Prinzip: Der Kohlenstoff wird zu Kohlendioxyd oxydiert, in geeigneten Apparaten aufgefangen und gewogen oder dem Volumen nach gemessen.

Die Chromschwefelsäuremethode.²⁾

Nach dieser Methode behandelt man die möglichst feinen entfetteten³⁾ Bohr- oder Drehspäne mit einem Gemische von Chromsäure und Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Dabei geht das

¹⁾ Stahl und Eisen 1888, S. 742 ff.

²⁾ Empfohlen von Ledebur in einer vom „Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes“ preisgekrönten Arbeit. Vgl. Stahl und Eisen 1894, S. 394.

³⁾ Vgl. S. 171 (Fußnote).

Eisen in Lösung und der Kohlenstoff wird größtenteils zu Kohlendioxyd oxydiert. Ein ganz erheblicher Teil des Kohlenstoffes aber entweicht, trotz des großen Überschusses an Chromtrioxyd, je nach der verwendeten Eisensorte in Form von Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd, und entgeht daher der Bestimmung.¹⁾ Um auch den in den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenoxyd enthaltenen Kohlenstoff zu bestimmen, leitet Särnström die Gase zunächst durch eine 80 cm lange, mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsröhre,²⁾ die in einem Verbrennungssofen zum Glühen erhitzt wird und erst dann in die Absorptionsgefäße. Wie viele Versuche dargetan haben, liefert die Verbrennung des Kohlenstoffes nach der Modifikation von Särnström ganz exakte Resultate. Die Methode ist aber wegen des erforderlichen Verbrennungssofens umständlich.

Corleis hat dieselbe bedeutend vereinfacht. Er zeigte, daß durch Verkupfern der zu untersuchenden Eisenprobe die Entwicklung der Kohlenwasserstoffe so herabgemindert wird, daß eine ganz kurze mit Kupferoxyd gefüllte Röhre, die nur durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird, genügt, um die geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, die beim Lösen von Ferromangan entwickelt werden, vollständig zu verbrennen. Bei Stahlanalysen kann man sogar das Kupferoxydrohr ganz weglassen, da nur 2% des Gesamtkohlenstoffes verloren gehen.

Nach Ledebur³⁾ erhält man beim Verkupfern des Eisens, namentlich bei graphitreichem Eisen zu hohe Resultate, vermutlich infolge der Bildung von Schwefeldioxyd. Dieser Fehler läßt sich leicht beseitigen, wenn man die Gase, vor dem Passieren des Kupferoxydrohres, über Chromtrioxyd streichen läßt.

Der hierzu dienende Apparat Fig. 56, S. 302 besteht aus dem Corleisschen Zersetzungskolben *A* mit eingeschlifftem Kühler.

Der Kolben ist, wie aus der Figur ersichtlich, einerseits mit dem Natronkalkturm *W*, auf dessen Boden sich ein wenig konzentrierte Kalilauge befindet, andererseits mit einem Röhrensystem verbunden. Das ca. 10 cm lange Rohr *B* enthält zwischen Asbestpfropfen festes Chromtrioxyd. Das 15 cm lange Rohr *C* aus schwerschmelzbarem Glas ist mit grobkörnigem Kupferoxyd beschickt und befindet sich in einem Häuschen von Asbestpappe. Die nun folgenden Röhren

¹⁾ Särnström, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1885, S. 52 und Corleis, Eisen und Stahl 1894, S. 581. Bei Ferromangan beträgt nach Corleis der Verlust 22,5%, bei Stahl 9% des Gesamtkohlenstoffes. Bei der Verbrennung von Ferromangan enthalten die Verbrennungsgase, außer Kohlendioxyd und Spuren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, noch: 18% Methan, 76% Wasserstoff, 3% Sauerstoff und 2% Kohlenoxyd.

²⁾ Oder auch durch eine kleine zum Glühen erhitzte Platinröhre; vgl. Drehschmidts Platinkapillare.

³⁾ Leitfaden für Eisenhütten-Laborat. 6. Aufl., S. 77 (Fußnote).

a, b, c, d, e, f sind genau so beschickt, wie auf Seite 286 angegeben.

a, b und *c* sind also Trockenröhren, *a* enthält mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, *b* und *c* sind Chlorkalziumröhren, *d* und *e* Classensche Natronkalkröhren; der rechte Schenkel des Rohres *e* ist zu einem Drittel mit Chlorkalzium gefüllt. Das Rohr *f* ist eine Sicherheitsröhre, deren linke Hälfte mit Chlorkalzium, die rechte mit Natronkalk gefüllt ist.

Reagenzien:

1. Eine gesättigte Lösung von ungereinigtem, schwefelsäurehaltigem Chromtrioxyd. Das „chemisch reine“ Chromtrioxyd ist

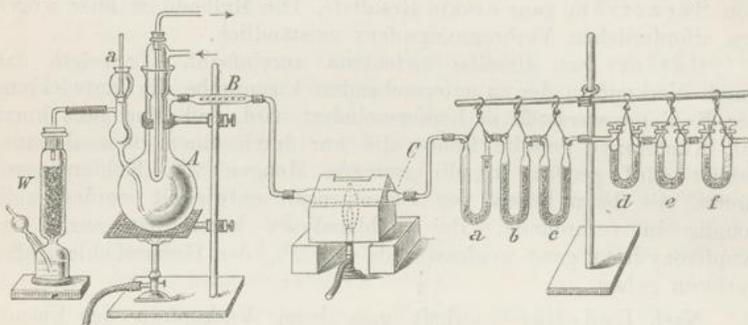


Fig. 56.

nicht empfehlenswert, weil es oft durch organische Substanzen verunreinigt ist.

2. Eine Kupfersulfatlösung, erhalten durch Lösen von 200 g des reinen Salzes zu 1 l.

Ausführung der Verbrennung.

Man entfernt den eingeschliffenen Glasstab *a* und gießt 25 ccm Chromsäurelösung, 150 ccm Kupfersulfatlösung und 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure durch den seitlichen Trichter in den Zersetzungskolben *A*, mischt, erhitzt und erhält 10 Minuten lang im Sieden. Dann entfernt man die Flamme und aspiriert 10 Minuten lang einen kohlenstofffreien Luftstrom in mäßigem Tempo (ca. sechs Blasen pro Sekunde) durch den Apparat. Hierauf verbindet man das Rohr *B*, das kleine, zum Glühen erhitzte Kupferoxydrohr *C* sowie die U-Röhren¹⁾ mit dem Zersetzungskolben und leitet wiederum 5 Minuten lang Luft durch, entfernt die zwei Natronkalkröhren *d* und *e*, haucht sie an, reibt sie sorgfältig mit Hirschleder ab und läßt sie 15 bis 20

¹⁾ Als Trockenmaterial wendet Corleis nicht Chlorkalzium, sondern Phosphorpenoxyd an. Ich habe bei Anwendung von gutem Chlorkalzium tadellose Resultate erhalten.

Minuten in der Wage stehen. Nun öffnet man rasch die Hähne, schließt sie wieder und wägt.

Durch das soeben geschilderte Auskochen der Lösung werden etwa vorhandene Spuren von organischer Substanz verbrannt und das gebildete Kohlendioxyd entfernt.

Nach dem Wägen der Natronkalkröhren schaltet man sie in den Apparat ein, öffnet den Zersetzungskolben und läßt die abgewogene Substanz (je nach dem Kohlenstoffgehalt 0.5—5 g)¹⁾, welche sich in einem kleinen, ca. 1 cm weiten und ca. 3 cm langen Eimer von dünnem Glas (man verwende hiezu zweckmäßig ein abgesprengtes dünnwandiges Reagenzglaschen) befindet, in den schräg gehaltenen Kolben längs der Wandung in die warme Flüssigkeit hinunter gleiten, verschließt sofort, erhitzt den Kolben, so daß dessen Inhalt nach 15—20 Minuten zu sieden beginnt, und erhält so 1—2 Stunden, während welcher Zeit ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesogen wird. Hierauf löscht man die Flamme und leitet noch etwa 2 l Luft durch den Apparat.

Die Natronkalkröhren werden nun wie oben angegeben gewogen.

Da bei Anwendung von Kupfersulfat nur ca. 2% des Gesamtkohlenstoffes in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht, so kann man nach Corleis für technische Zwecke ganz gut das Kupferoxydrohr weglassen und dafür das gefundene Resultat um 2% erhöhen.

Verbrennung des Kohlenstoffes auf nassem Wege und gasvolumetrische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Diese Operation läßt sich am besten nach Lunge und L. Marchlewskis Methode ausführen.

Der hiezu zu verwendende Apparat ist in Fig. 53, S. 294 abgebildet, mit dem Unterschiede, daß der Zersetzungskolben größer und mit eingeschliffenem Kühlrohre versehen ist. Außerdem ist in dem Hals des Kolbens ein Trichterrohr eingeschmolzen, das nach innen längs der Kolbenwandung geht und in einer ziemlich feinen Spitze über dem Boden des Kolbens endet. Das obere Ende des Kühlrohres ist mit dem Meßgefäße mittels eines 36 cm langen eingeschliffenen Kapillarrohrs verbunden.

Reagenzien:

1. gesättigte neutrale Kupfervitriollösung;
2. Chromsäurelösung (100 g CrO_3 in 100 ccm Wasser);
3. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.65 mit Chromsäure gesättigt;
4. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.71 mit Chromsäure gesättigt;

¹⁾ Bei Roheisen verwende man 0.5 g, bei Stahl 1—2 g und bei Schweiß- und Flußeisen 5 g.

5. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·10, rein;
6. Wasserstoffperoxyd des Handels.

Ausführung des Versuches.

Die abzuwägende Menge des Eisens richtet sich nach dessen Kohlenstoffgehalt und ergibt sich aus folgender Tabelle:

C%	Einwage <i>g</i>	Kupferlösung <i>ccm</i>	Chromsäure- lösung <i>ccm</i>	Säure von 1·65 <i>ccm</i>	Säure von 1·71 <i>ccm</i>	Säure von 1·10 <i>ccm</i>	H ₂ O ₂ <i>ccm</i>
über 1·5	0·4—0·5	5	5	135	—	30	1
0·8 —1·5	1	10	10	130	—	25	2
0·5 —0·7	2	20	20	130	—	6	2
0·25—0·5	3	50	45	—	75	5	2
unter 0·25	5	50	50	—	70	5	2

Man bringt die abgewogene Substanz mit der vorgeschriebenen Menge Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur in den Zersetzungskolben und läßt für schmiedbares Eisen mindestens 1 Stunde, für Roheisen mindestens 6 Stunden stehen. Dann verbindet man den Kolben mit der ganz mit Quecksilber ausgefüllten Meßröhre und evakuiert die in *A* befindliche Luft, wie auf Seite 293 angegeben, läßt bei tief gesenktem Niveaurohre die vorgeschriebene Menge Chromsäurelösung mittels des Trichterrohres zufließen, dann die starke Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1·65 oder 1·71) und zuletzt die schwache Säure, worauf der Hahn des Trichterrohres geschlossen wird. Die Kommunikation zwischen Zersetzungskolben und Meßgefäß bleibt bestehen. Nun wird der Kolbeninhalt, bei tiefgestelltem Niveaurohre, sorgfältig erhitzt, wobei die Zersetzung sehr bald beginnt. Wird die Reaktion zu stürmisch, so entfernt man die Flamme und erhitzt erst weiter, wenn die Reaktion nachläßt. Schließlich erhitzt man zum gelinden Sieden, erhält so eine volle Stunde und entfernt dann die Flamme. Um nun die letzten Spuren von Kohlendioxyd aus der Flüssigkeit zu entfernen, läßt man die vorgeschriebene Menge Wasserstoffperoxyd zufließen, wobei der sich noch entwickelnde Sauerstoff das noch absorbierte Kohlendioxyd austreibt und durch das Trichterrohr des Zersetzungskolbens heißes Wasser zufließen, bis alles Gas durch dieses in das Meßgefäß getrieben ist. Der Hahn *b* des Meßgefäßes wird geschlossen und das Gasvolumen auf 0° und 760 mm reduziert (vgl. S. 291) und abgelesen. Hierauf wird das Gas in die Orsatröhre hinübergetrieben und der nicht absorbierte Gasrest, nach Reduktion

auf 0° und 760 mm , abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen gibt die Menge des Kohlendioxyds, gemessen bei 0° und 760 mm , an, welches mit 0.000539 multipliziert die gesuchte Menge Kohlenstoff gibt.

Nach dem eigentlichen Versuche muß stets ein blinder Versuch mit denselben Mengen der Reagenzien ausgeführt werden, um die geringen Mengen Kohlendioxyd, welche durch Verbrennung etwa in den Reagentien vorhandener Spuren organischer Substanzen entstehen könnten, zu ermitteln und vom eigentlichen Resultat abzuziehen.

Methode von Hempel.¹⁾

Hempel hat gegen die Methode von Lunge und Marchlewski eingewendet, daß bei der Lösung des Eisens in dem Chromschwefelsäuregemisch leicht Kohlenwasserstoffe in unverbranntem Zustand entweichen können. Er fand, daß beim Lösen des Eisens in Chromschwefelsäure unter vermindertem Druck, bei Gegenwart von Quecksilber, aller Kohlenstoff glatt zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Fig. 57, S. 306 stellt Hempels Apparat dar.

Reagenzien.

1. Chromsäurelösung. 100 g Chromsäure werden in 300 ccm Wasser gelöst und 30 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.704 hinzugefügt. Die so bereitete Lösung hat ein spezifisches Gewicht von 1.2 .

2. Schwefelsäure. 1000 ccm höchst konzentrierte Schwefelsäure werden mit 500 ccm Wasser und 10 g Chromsäure gemischt und eine Stunde lang in einem geräumigen Kolben im Sandbade zum Sieden erhitzt, um etwa vorhandenen Staub etc. völlig zu zerstören. Nach Entfernung der Flamme leitet man 5 Minuten lang einen Luftstrom durch, um etwa gebildetes CO_2 zu entfernen und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, bis die Lösung ein spezifisches Gewicht von 1.704 erreicht.

Ausführung der Bestimmung.

Man bringt ca 0.5 g Stahl oder Eisen in den Zersetzungskolben *B*, fügt aus einer kleinen Pipette ca. 2.3 g Quecksilber hinzu und stellt den Apparat wie in der Figur ersichtlich zusammen. Nun füllt man durch Heben der Niveaokugel *N* das Meßrohr *M* ganz mit Quecksilber an und schließt den Hahn, verbindet darauf das mit einem Hahne versehene eingeschliffene Ansatzrohr *p* mit einer Wasserstrahlpumpe und evakuiert den Zersetzungskolben

¹⁾ Verhandlg. d. Vereines z. Beförd. d. Gewerbeleißes 1893.

möglichst vollständig. In den Glockenverschluß, worin das Kühlrohr eingeschliffen ist, gießt man etwas Wasser, um einen sicheren Verschluß zu erhalten, und in den Ansatztrichter *C* 30 *ccm* Chromsäurelösung. Nun schließt man den Hahn des Ansatzrohres *p* und läßt durch vorsichtiges Lüften des letzteren die Chromsäure in den Kolben fließen, der sofort über kleinem Flämmchen zum Sieden erhitzt wird. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Sieden führt man durch den Ansatztrichter *C* 120 *ccm* Schwefelsäure ein, öffnet jetzt erst den Hahn des Meßrohres *M* und setzt das Kochen noch eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort. (Im Anfange entwickelt sich nur Kohlendioxyd, in dem

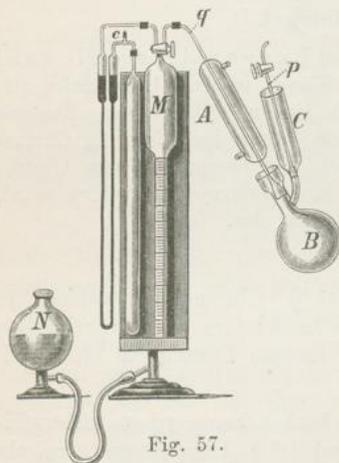


Fig. 57.

Maße aber, wie die Temperatur steigt, findet gegen Ende eine ziemlich lebhafte Sauerstoffentwicklung statt.) Man entfernt nun die Flamme, verdrängt durch Eingießen von Wasser in den Ansatztrichter *C* und Lüften des Hahnenrohres *p* das gesamte Gas aus dem Zersetzungskolben in das Meßgefäß und schließt sofort den Hahn des letzteren. Das Gesamtvolum wird abgelesen, hierauf das Gas behufs Absorption des gebildeten Kohlendioxyds in eine Hempel'sche Kalipipette¹⁾ hinübergeführt und der Gasrest gemessen. Die Differenz gibt das Kohlendioxyd an, woraus der Kohlenstoffgehalt berechnet wird.

Näheres über das Abmessen des Gases in diesem Apparat siehe III. Teil, Gasanalyse.

Weitere Methoden zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl sind die von J. Wiborgh,²⁾ Otto Pettersson und August Smitt.³⁾

Nach den soeben geschilderten Methoden läßt sich der Kohlenstoff in allen durch Chromschwefelsäure zersetzbaren Eisensorten, also im Roheisen, Fluß-, Schweißisen und Stahl, nicht aber in hochprozentigem Ferrosilizium, Ferrochrom und Wolframstahl bestimmen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in diesen Materialien bedient man sich ausschließlich des

¹⁾ Vergl. Kapitel Gasanalyse.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 29 (1890), S. 198.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), S. 385.

Wöhlerschen Chlorverfahrens.¹⁾

Prinzip: Man zersetzt die Eisenprobe in einem Strome von reinem Chlorgas, wobei Eisen, Silizium, Phosphor, Schwefel und andere Bestandteile verflüchtigt werden, während der Kohlenstoff nebst geringen Mengen nichtflüchtiger Chloride zurückbleiben. Diesen Rückstand sammelt man auf ein Asbestfilter, entfernt die Chloride durch Auswaschen mit Wasser, verbrennt den Kohlenstoff mit Chromschwefelsäure und wägt das entstandene Kohlendioxyd.

Hauptbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist die Reinheit des Chlors. Dieses darf weder Sauerstoff, noch Wasser-

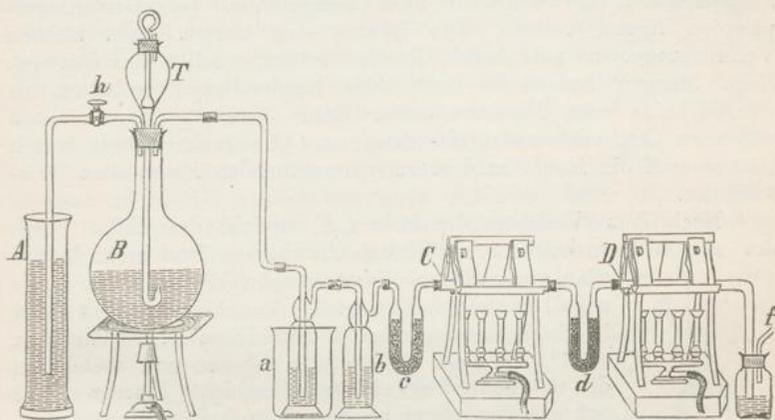


Fig. 58.

dampf, noch Kohlendioxyd enthalten, weil dadurch ein Teil des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd oxydiert wird, wodurch namhafte Verluste entstehen können.

Ausführung: Die Zersetzung des Ferrosiliziums etc. wird in obigem Apparat (Fig. 58.) vorgenommen:

B ist ein Chlorentwicklungskolben von ca. 1 l Inhalt. Zur Entwicklung des Chlors bringt man in den Kolben ca. 200 g Braunstein und 500 ccm konzentrierte Salzsäure. Man erhitzt nun über sehr kleiner Flamme und erhält bald einen regelmässigen Chlorstrom. Sollte die Chlorentwicklung nachlassen, so fehlt es an Salzsäure; man läßt daher aus dem Bulk'schen²⁾ Tropftrichter langsam Salzsäure nachfließen.³⁾ Um den Gasstrom regulieren zu können, ist der Kolben

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 8 (1869), S. 401. Vgl. A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 6. Aufl.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 16 (1892), S. 467.

³⁾ Den Zufluß der Säure reguliert man durch Emporschrauben des eingeschliffenen Glasstabes S, oder in Ermangelung eines solchen, eines konisch ausgezogenen mit Gummischlauch überzogenen Glasstabes. 20*

mit dem rechtwinklig gebogenen Hahnrohre *h* versehen, dessen eines Ende in einen Zylinder (*A*) mit Natronlauge eintaucht. Ist der Chlorstrom zu stark, so mäßigt man ihn durch passendes Öffnen des Hahnes, wobei das überschüssige Chlor von der Natronlauge absorbiert wird.¹⁾ Zur Reinigung des Chlors leitet man es zunächst durch *a*, *b*, *c* und *d*. *a* enthält Wasser, *b* konzentrierte Schwefelsäure, *c* ist eine U-Röhre, welche mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen (oder Bimssteinstücke) enthält. *C* ist eine 40 cm lange, 1 cm weite Röhre von schwer-schmelzbarem Glase, welche eine 15 cm lange Schicht von groben, vorher ausgeglühten und im Exsikkator erkalteten gelassenen Holzkohlenstücken, die zwischen zwei ausgeglühten lockeren Asbestpfropfen liegen, enthält. Die Röhren sind mittels eines kleinen Verbrennungsofens auf dunkle Rotglut erhitzt. Sollte das Gas geringe Mengen Sauerstoff (Luft) oder Kohlendioxyd enthalten, so würden beide beim Passieren dieser Röhre zerstört, der Sauerstoff würde zu CO₂ verbrennen, das dann zu CO reduziert würde, welches letzteres auf die Kohle in dem zu untersuchenden Eisen ohne Wirkung ist.

Nach dem Verlassen des Rohres *C*, streicht das Chlor durch das mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Perlenrohr *d*, wo etwa vorhandener Wasserdampf (von der Kohle stammend) zurückgehalten wird. Von hier tritt das Chlor in die Zersetzungsröhre *d* ein. Diese ist 40 cm lang, ca. 1½ cm weit, rechtwinklig gebogen und mündet in die mit konz. Schwefelsäure beschickte Flasche *e*. Die Schwefelsäure dient als Sperrflüssigkeit und verhindert, daß Luft in die Zersetzungsröhre gelangt. Von *e* gelangt das überschüssige Chlor durch die Röhre *f* in den Abzug.

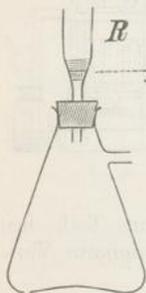


Fig. 59.

Die abgewogene, möglichst fein pulverisierte Probe (von Ferrochrom 0,5 g, von Ferrosilizium 1 g) wird in möglichst dünner Schicht²⁾ in ein vorher ausgeglühtes Porzellanschiffchen gebracht und in die Röhre eingeschoben und man beginnt dann wie oben geschildert mit der Chlorentwicklung. Nachdem das Chlorgas ca. 20 Minuten durch die Röhre gestrichen, ist die Luft aus dieser verdrängt und man beginnt mit dem Erhitzen, indem man die Röhre von rechts nach links ganz allmählich erwärmt. Die Bildung und Verflüchtigung des Ferrichlorids beginnt bei ziemlich niedriger Temperatur.

Sobald keine braunen Dämpfe mehr von der Probe aufsteigen, steigert man die Hitze allmählich zu beginnender Rotglut, um auch

¹⁾ Classen, Handbuch d. quant. chem. Anal. 5. Aufl. (1900), S. 220.

²⁾ Dies ist namentlich wichtig, wenn es sich um die Analyse des Ferrochroms handelt, weil das Chrom in nichtflüchtiges Chlorid verwandelt wird, welches den weiteren Angriff der Substanz durch Chlor verhindert.

die übrigen Chloride möglichst zu entfernen und läßt dann im Chlorstrome erkalten. Hierauf zieht man das Schiffchen aus der Röhre heraus, spült, sofern Ferrosilizium vorliegt, den Inhalt in ein Becherglas mit kaltem Wasser, filtriert durch ein Asbestfilter,¹⁾ wäscht, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann und verbrennt die Kohle mittels Chromschwefelsäure wie folgt: In den Kolben *A* (Fig. 56, S. 302) bringt man 5 *ccm* gesättigte, wässrige Chromtrioxydlösung und 60 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·71, ebenfalls mit Chromtrioxyd gesättigt, und erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden, indem man gleichzeitig einen Kohlendioxidstrom durch den Apparat aspiriert. Nun entfernt man die Flamme, läßt etwas abkühlen, schiebt das Asbestfilter mittels eines Glasstabes aus dem Filterrohre *R* (Fig. 59, S. 308) in den Zersetzungskolben, wischt die Wandung des Filterrohres mit einigen Asbestfasern ab, gibt diese auch in den Kolben und verfährt im übrigen genau wie auf Seite 302 beschrieben.

Lag Ferrochrom vor, so bleibt bei der Zersetzung desselben im Chlorstrome stets unlösliches Chromchlorid im Schiffchen zurück, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Man verfährt daher in diesem Falle wie folgt: Nach dem Zersetzen der Substanz mit Chlorgas erhitzt man das Schiffchen im Wasserstoffstrome, wodurch das Chromchlorid zu löslichem Chromochlorid reduziert wird. Man behandelt nun wie oben angegeben mit Wasser, filtriert den Kohlenstoff durch Asbest und verbrennt mit Chromschwefelsäure.

Bestimmung des Graphits.

Man behandelt 2 *g* Roheisen mit 50 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·20 in einem 300 *ccm* fassenden Becherglas und erhitzt so lange zum gelinden Sieden, bis keine weitere Gasentwicklung auftritt. Durch diese Operation wird die Karbidkohle größtenteils gelöst, während der Graphit nebst der Kieselsäure und Kohlenwasserstoffen ungelöst zurückbleibt. Man filtriert durch ausgeglühten Asbest und wäscht zunächst mit heißem Wasser, das 5% Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·20 enthält, bis Ferrocyankalium keine Eisenreaktion mehr gibt, hierauf zweimal mit heißem Wasser, dann, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen, mit heißer, verdünnter Kalilauge (vom spezifischen Gewichte 1·1) bis die Flüssigkeit vollständig klar durchs Filter fließt. Um nun das Kali, welches stets Karbonat enthält, zu entfernen, wäscht man zweimal mit heißem Wasser, dann dreimal mit heißer, verdünnter Salzsäure und schließ-

¹⁾ Das Asbestfilter wird wie folgt bereitet: In eine ca. 1 *cm* weite, und 5 *cm* lange, ausgezogene Glasröhre *R*, (Fig. 59, S. 308) bringt man einen kleinen Bausch Glaswolle *A* und gießt unter Anwendung von ganz geringem Drucke Wasser, worin ausgeglühte Asbestfasern suspendiert sind, so lange hindurch, bis die Flüssigkeit vollkommen klar durch das Filter fließt.

lich so lange mit heißem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion.

Nun bringt man das Asbestfilter samt Niederschlag in den Corleisschen Kolben, wischt die Wandung des Filterrohres mit ein wenig ausgeglühtem Asbest ab, bringt diesen ebenfalls in den Kolben, verbrennt den Graphit mit Chromsäure nach Seite 300 und wägt das gebildete Kohlendioxyd.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen nach Liebig.

(Elementaranalyse.)

Prinzip: Die organische Substanz wird im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsprodukte über glühendes Kupferoxyd geleitet, wobei der Kohlenstoff quantitativ zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Letzteres fängt man in einem gewogenen Chlorkalziumrohr, ersteres in einem gewogenen Gefäße, das Kalilauge oder Natronkalk enthält, auf.

Die Verbrennungsanalyse läßt sich

- a) im offenen Rohre,
- b) im geschlossenen Rohre

ausführen.

a) Die Verbrennung im offenen Rohre.

Bei weitem die größere Mehrzahl der Verbrennungen wird heutzutage im offenen Rohre ausgeführt.

Erfordernisse:

1. Ein beiderseits offenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase von 12 bis 15 mm Weite. Die Länge richtet sich nach der

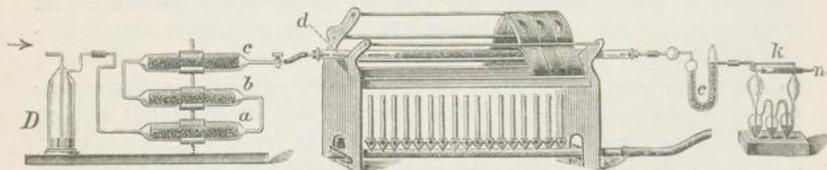


Fig. 60.

- des Verbrennungsofens; das Rohr muß 10 cm länger sein als dieser;
- 2. 350 g grobes und 50 g feines Kupferoxyd;
 - 3. ein Trockenapparat (Fig. 60 links);
 - 4. eine Chlorkalziumröhre (Fig. 62);
 - 5. ein Geißlerscher Kaliapparat (Fig. 61) oder zwei Natronkalkröhren (vgl. S. 286);

6. ein Schraubenquetschhahn;
7. trockener Gummischlauch;
8. zwei Asbestplatten zum Schutze der in den beiden Enden des Verbrennungsrohres befindlichen Gummipfropfen.

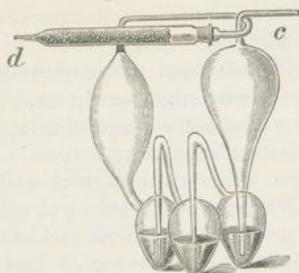


Fig. 61.

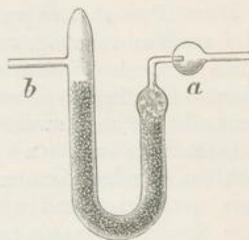


Fig. 62.

Ausführung der Verbrennung bei stickstoff-, halogen-, schwefel- und metallfreien organischen Substanzen.

Vorbereitung und Verbrennung.

1. Das Chlorcalciumrohr (Fig. 62) füllt man von der linken Seite aus, wie auf Seite 282 angegeben, schließt mit einem Bausche Glaswolle ab und schmilzt, wie in der Figur ersichtlich, zu. Noch praktischer ist es, Röhren mit eingeschlifftem Stöpsel anzuwenden. Hierauf wird das Chlorcalcium, wie auf Seite 286 (Fußnote) angegeben, mit Kohlendioxyd gesättigt.

Die so gefüllte Röhre reibt man mit Hirschleder oder mit einem reinen leinenen Lappen ab, verschließt die beiden Enden mittels kurzer Kautschukschlauchstücke mit eingeschobenen, rund geschmolzenen Glasstäben, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde in der Wage stehen und wägt. (Hiebei entfernt man die Kautschukverschlüsse.)



Fig. 63.

2. Der Geißlersche Kaliapparat¹⁾ (Fig. 61) wird mit Kalilauge (2 Teile festes KOH in 3 Teilen Wasser gelöst) wie folgt gefüllt: Man ersetzt das kleine Natronkalkrohr *d* durch einen Gummischlauch, taucht *c* in die in einer Porzellanschale befindliche Kalilauge ein und führt letztere durch Saugen am Schlauche in die Kugeln ein, so daß diese ca. $\frac{2}{3}$ gefüllt werden. Hierauf reinigt man das Rohrende *c* durch Ab- und Auswischen mit Fließpapier, setzt das Natronkalkrohr *d* auf, dessen rechte Hälfte mit Natronkalk, die linke

¹⁾ Außer dem Geißlerschen Kaliapparate, existieren viele andere, wovon der von Bender und Hobein einer der beliebtesten ist.

mit Chlorkalzium gefüllt ist und verschließt mit Gummischläuchen und abgerundeten Glasstäben. Man reinigt nun den Apparat äußerlich durch Abwischen mit Hirschleder und stellt ihn in das Wagemzimmer, in welchem er wenigstens $\frac{1}{4}$ Stunde verbleiben muß vor dem Abwägen. (Vor dem Wägen entfernt man die Kautschukverschlüsse.)

3. Der Trockenapparat (Fig. 60, links), welcher dazu dient, die zur Verbrennung verwendete Luft (und den Sauerstoff) von Kohlendioxyd und Wasserdampf zu befreien, besteht aus einer Waschflasche *D*, die mit konzentrierter Kalilauge beschickt ist, einer Natronkalkröhre *a* und zwei Chlorkalziumröhren *b* und *c*.

4. Die Verbrennungsröhre wird an beiden Enden vor dem Gebläse rundgeschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, getrocknet und wie folgt beschickt: Zuerst schiebt man eine kurze Kupferdrahtnetzspirale *k* (Fig. 63) in das rechte Ende der Röhre so ein, daß 5—6 *cm* leer bleiben. Diese Spirale dient als Pfropfen, muß also fest in die Röhre passen. Hierauf füllt man eine 45 *cm* lange Schicht groben Kupferoxyds (*K*) hinein und schließt durch eine zweite festsitzende Kupferdrahtnetzspirale *k'* ab. Schließlic führt man eine 10 *cm* lange Kupferdrahtnetzspirale *d* so ein, daß rechts ein 10 *cm* langer leerer Raum *s* und links ein solcher von 5 *cm* entsteht. Diese Spirale muß die Röhre ganz ausfüllen, darf aber nicht festsitzen. Die so beschickte Röhre legt man in den Verbrennungsofen, wie in Fig. 60 ersichtlich, so daß auf beiden Seiten des Ofens 5 *cm* hervorragen. Das linke Ende des Rohres schließt man mit einem gut passenden, einfach durchbohrten Gummipfropfen ab, welcher ein beiderseits abgerundetes, reines, trockenes Glasröhrchen von 5 *cm* Länge trägt, und verbindet mit dem Trockenapparat mittels eines kurzen trockenen Gummischlauches, der mit einem Schraubenquetschhahn versehen ist (in der Figur fehlt dieser Hahn). Das rechte Ende des Rohres bleibt vorläufig offen.

Nun leitet man einen langsamen Strom Sauerstoff¹⁾ durch den Apparat und zündet die Flammen des Ofens an. Diese werden zunächst ganz klein geschraubt und die Röhre der ganzen Länge nach gleichmäßig erhitzt. Allmählich steigert man die Hitze, bis, bei aufgelegten Kacheln, das Kupferoxyd eben beginnt dunkel rotglühend zu werden.

Meistens kondensiert sich Wasser in dem rechten offenen Ende des Rohres, welches durch sorgfältiges Erwärmen durch Unterhalten

¹⁾ Der zu diesen Analysen zu verwendende Sauerstoff muß frei von Wasserstoff sein. Der auf elektrolytischem Wege gewonnene Sauerstoff, der in Bomben in den Handel kommt, enthält aber fast immer Wasserstoff. Ich habe solchen in Händen gehabt, der bis zu 5% Wasserstoff enthielt. Der Sauerstoff von Elkan in Berlin oder Linde in München enthält nie Wasserstoff. Man lasse den Sauerstoff nie direkt aus der Bombe in den Apparat strömen, sondern fülle ihn in ein Gasometer und lasse ihn von hier aus in den Apparat eintreten.

einer heißen Kachel vertrieben wird. Ist alles Wasser entfernt und läßt sich Sauerstoff am rechten Ende des Rohres nachweisen (ein glimmendes Holzspänchen entzündet sich), so leitet man solange Luft durch die Röhre, bis der Sauerstoff verdrängt ist. Hierauf verschließt man das rechte Ende der Röhre mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen, in dessen Öffnung eine gerade offene Chlorkalziumröhre geschoben wird. Gleichzeitig dreht man die Flammen unter der linken Hälfte der Röhre aus und stellt den Luftstrom ab. Die unter der rechten Hälfte der Röhre befindlichen Flammen läßt man weiter brennen.

Während die Röhre abkühlt, wägt man das Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat, wobei man die Kautschukverschlüsse entfernt, aber nach erfolgter Wägung wieder aufsetzt. Die Substanz, 0.15—0.2 g, wird in einem kleinen Porzellan- oder Plattinschiffchen abgewogen.

Ist die Substanz ein schwer flüchtiges Öl, so wägt man sie in einer kleinen einerseits zugeschmolzenen Glasröhre ab; ist sie leichtflüchtig, so bläst man eine kleine mit Kapillare versehene Kugel, wägt, erwärmt letztere und taucht die Kapillare in die zu analysierende Flüssigkeit, die beim Abkühlen der Kugel in diese emporsteigt. Nun dreht man die Kugel so, daß die Kapillare horizontal zu liegen kommt, erwärmt sorgfältig, um etwa in derselben befindliche Flüssigkeit zu entfernen, schmilzt zu und wägt. Hierbei trägt man Sorge, daß keine Flüssigkeit in die Kapillare gelangt. Nun schreitet man sofort zur Verbrennung. Man entfernt den Pfropfen vom linken, nun kalt gewordenen Ende des Verbrennungsrohres, zieht die lange Kupferdrahtnetzspirale mittels eines hakenförmig gebogenen Drahtes heraus, schiebt das Schiffchen mit der Substanz in die Röhre ein und gleich darauf die Kupferspirale. Dann stellt man die Verbindung mit dem Trockenapparat wieder her und schaltet das gewogene Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat, wie in Fig. 60 ersichtlich, ein. Bei Flüssigkeiten legt man die Glasröhre so auf das Schiffchen, daß die Mündung nach rechts gerichtet ist. Befindet sich die Flüssigkeit in einem eingeschmolzenen Kügelchen, so faßt man dieses an der Kapillare, nicht an der Kugel an, schneidet die Spitze mit einer Feile ab, legt sie ebenfalls, mit der Öffnung nach vorn gerichtet, in das Schiffchen und führt dieses dann in die Röhre ein, wie soeben angegeben. Nun schließt man den zwischen Trockenapparat und Verbrennungsröhre befindlichen Quetschhahn ganz, verbindet aber mit einem Luftgasometer, öffnet den Glashahn des Trockenapparats vollständig, den Quetschhahn nur wenig, so daß durch die Flüssigkeit im Kaliapparat zwei, höchstens drei Blasen pro Sekunde streichen. Jetzt erst zündet man die zwei äußersten Brenner links an, schraubt sie ganz klein und erhitzt ganz allmählich die Kupferoxydspirale *d* (Fig. 63) bis zur beginnenden Rotglut. Nun schreitet man weiter mit dem Erhitzen von links nach rechts, dabei Sorge tragend, daß die Gasentwicklung nie mehr als höchstens vier

Blasen pro Sekunde beträgt, was leicht mittels des Quetschhahnes und durch Kleinschrauben der Brenner reguliert werden kann. Ist die Röhre schließlich, bei geschlossenen Kacheln, eben dunkelrotglühend geworden und das Schiffchen leer, so ist die Verbrennung in den meisten Fällen beendet. Man wird aber gut tun, während die Röhre noch glüht, Sauerstoff durchzuleiten, bis er am Ausgange des bei n^1) (Fig. 60) angebrachten Chlorkalziumrohres nachgewiesen werden kann. (Ein glimmender Span entzündet sich.) Nun dreht man die Flammen aus und leitet so lange Luft durch den Apparat, bis der Sauerstoff völlig vertrieben ist. Vorn in der Verbrennungsröhre kondensiert sich immer etwas Wasser, welches man durch Unterhalten einer heißen Kachel leicht in das Chlorkalziumrohr hinübertreibt. Hierauf nimmt man das Chlorkalziumrohr und den Kaliapparat ab, verschließt, wischt sie außen mit Hirschleder oder mit einem reinen leinenen Tuche ab, läßt sie 20 Minuten im Wägezimmer stehen, entfernt die Verschlüsse, wägt und berechnet aus dem gefundenen Wasser und Kohlendioxyd den Wasserstoff und Kohlenstoff:

Bedeutet a die Menge der angewandten Substanz, p die des gefundenen Wassers und p' die des Kohlendioxyds, so ist:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = p : x \quad \text{und} \quad \text{CO}_2 : \text{C} = p' : x' \\ 18 \cdot 016 : 2 \cdot 016 = p : x \quad \quad \quad 44 : 12 = p' : x' \\ x = \frac{2 \cdot 016}{18 \cdot 016} p \quad \quad \quad x' = \frac{12}{44} \cdot p' = \frac{3}{11} \cdot p' \end{array}$$

und in Prozenten:

$$\frac{100 \cdot 8}{9 \cdot 008} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ H} \quad \quad \quad \text{und in Prozenten:} \quad \quad \quad \frac{300}{11} \cdot \frac{p'}{a} = \% \text{ C.}$$

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Bei der Verbrennung vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, besonders der Nitroso- und Nitroverbindungen, entstehen Oxyde des Stickstoffes, welche zum Teile vom Wasser in der Chlorkalziumröhre, zum Teile von der Kalilauge absorbiert werden, wodurch sowohl die Wasserstoff- als auch die Kohlenstoffbestimmung zu hohe Werte liefert. Bringt man aber in das vordere (rechte) Ende des Verbrennungsröhres eine blanke Kupferspirale, so werden die Oxyde des Stickstoffes durch diese zu Stickstoff reduziert und man erhält richtige Zahlen.

Die Kupferspirale, hergestellt durch Zusammenrollen eines 10 *cm* breiten Kupferdrahtnetzes, glüht man zunächst in der Flamme eines

¹⁾ Der Sicherheit halber ist n mit einer nichtgewogenen Chlorkalziumröhre verbunden, damit keine Feuchtigkeit von außen in das kleine Röhrechen gelangen kann. In der Figur fehlt diese Röhre.

großen Teclubrenners aus und wirft sie noch heiß in ein langes Reagenzglas, welches 1—2 *ccm* Alkohol (am besten Methylalkohol) enthält, wodurch, unter heftigem Aufkochen des Alkohols, das Kupferoxyd sofort zu metallischem Kupfer reduziert wird. Man trocknet die Spirale, indem man sie mittels einer Zange rasch einigemal durch die Flamme des Teclubrenners zieht und führt



Fig. 64.

sie noch warm in das rechte Ende der Verbrennungsröhre ein, nachdem das Kupferoxyd in derselben, wie oben angegeben, ausgeglüht worden ist.

Zur Ausführung der Verbrennung schließt man den Schraubenquetschhahn zwischen Verbrennungsröhre und Trockenapparat (Fig. 60) vollständig, erhitzt, nachdem die gewogene Substanz in die Röhre eingeführt und die Chlorkalziumröhre und der Kaliapparat eingeschaltet sind, zuerst die Kupferoxydspirale *d* und dann die vorn befindliche Kupferspirale. Hierauf schreitet man mit dem Erhitzen, bei *d* (Fig. 63) beginnend, langsam nach rechts vor, bis die Röhre gleichmäßig dunkelrotglühend geworden ist und keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat streichen. Nun erst öffnet man den Schraubenquetschhahn und leitet in langsamem Tempo Sauerstoff durch, bis er bei *n* (Fig. 60, S. 310) mittels eines glimmenden Holzspänchens nachgewiesen werden kann. Dann dreht man die Flammen langsam aus, verdrängt den Sauerstoff durch Luft und verfährt im übrigen wie bei stickstofffreien Substanzen.

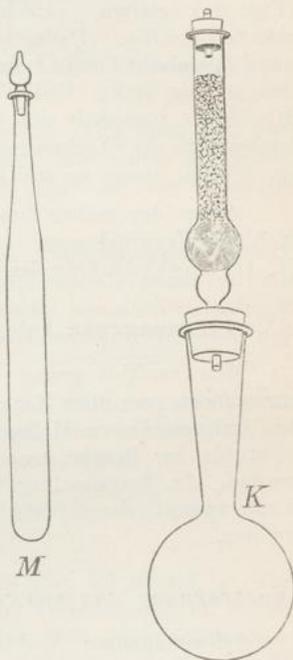


Fig. 65.

Zur Analyse von schwer verbrennlichen Substanzen verfährt man wie folgt: Zunächst beschickt man das linke Ende der Verbrennungsröhre (Fig. 63) mittels des Trichters *T* (Fig. 64) mit feinkörnigem (nicht pulverisiertem) Kupferoxyd und glüht es im Sauerstoffstrome aus, verdrängt hierauf den Sauerstoff durch Luft und läßt die Röhre so weit erkalten, daß man sie mit der Hand anfassen kann. Jetzt bringt man das feinkörnige Kupferoxyd in den kleinen Kolben *K* Fig. 65 und verschließt mit einem mit Stanniol überzogenen und mit

Chlorkalziumröhre versehenen Korke und läßt es hierin völlig erkalten. Inzwischen wägt man die Substanz in einer kleinen Glühröhre ab und schüttet sie in die mit Glasstöpsel versehene Mischröhre *M* Fig. 65 und wägt das Glühröhr zurück. Die Gewichts-differenz gibt die Menge der angewandten Substanz an. Hierauf schiebt man die Mündung der Mischröhre in den konischen Hals des Kupferoxyd-kolbens und läßt etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ des Kupferoxyds in die Mischröhre *M* (Fig. 65) gleiten, verschließt letztere mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Dadurch wird die Substanz innig mit dem Kupferoxyd gemischt und haftet an diesem an. Dieses Gemisch wird nun in das linke Ende der Verbrennungsröhre gebracht und die Mischröhre mehrmals mit feinkörnigem Kupferoxyd ausgeschüttelt und letzteres in die Verbrennungsröhre geschüttet und die Verbrennung im übrigen genau so wie oben angegeben, ausgeführt.

Außer der soeben beschriebenen Methode der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen im offenen Rohre, möchte ich auf die von M. Dennstedt hinweisen.²⁾

Verbrennung von halogenhaltigen organischen Substanzen.

Man verfährt genau so wie bei stickstoffhaltigen Substanzen, nur wendet man statt der Kupfer- eine Silberspirale an, um Spuren von freigewordenem Halogen zurückzuhalten. Die Silberspirale darf nicht bis zur Rotglut, sondern nur auf ca. 180 bis 200° C erhitzt werden. In Ermangelung einer Silberspirale kann man eine längere Kupferspirale, deren eines Ende bis außerhalb des Ofens ragt, anwenden.

Verbrennung von schwefelhaltigen organischen Substanzen.

Schwefelhaltige Verbindungen können nicht mit Kupferoxyd verbrannt werden, weil das hierbei entstehende Schwefeldioxyd entweicht, und zum Teile von dem Wasser im Chlorkalziumrohre, zum Teile von der Kalilauge aufgenommen wird, wodurch ganz unbrauchbare Resultate erhalten werden. Statt der langen Schicht von grobem Kupferoxyd wendet man in diesem Falle gekörntes Bleichromat an. Letzteres oxydiert das Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd, das in Form von schwer flüchtigem Bleisulfat zurückgehalten wird. Die Verbrennung mit Bleichromat muß bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden als bei Verwendung von Kupferoxyd, weil das Bleichromat leicht schmilzt und sich an das Glas ansetzt, wodurch letzteres springt.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 40 (1903), S. 611.

Verbrennung von metallhaltigen organischen Substanzen.

Enthält die Substanz Alkalien, alkalische Erden oder Kadmium, so bleibt ein Teil des Kohlenstoffes im Rohre als Karbonat zurück. In diesem Falle mischt man die Substanz im Schiffchen mit einem Gemenge von 10 Teilen gepulvertem Bleichromat und 1 Teil Kaliumchromat und verfährt im übrigen wie bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen.

Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen nach Dumas.

Diese Bestimmung sollte eigentlich im III. Teil unter den gasvolumetrischen Methoden abgehandelt werden; wir wollen sie jedoch an dieser Stelle besprechen, weil sie einen Teil der Verbrennungsanalyse bildet.

Prinzip: Die Substanz wird in einer luftfreien Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale genau so, wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, verbrannt und der entwickelte Stickstoff aufgefangen und gemessen.

Ausführung: Wie die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, so läßt sich auch die des Stickstoffes im offenen und geschlossenen Rohre ausführen. Wir wollen zunächst die

a) Bestimmung im geschlossenen Rohre

besprechen.

Der hierzu erforderliche Apparat ist in Fig. 66 abgebildet. Das etwa 75 cm lange, einerseits zugeschmolzene Verbrennungrohr enthält bei *M* eine ca. 15 cm lange Schicht von erbsengroßen Magnesitstücken, dann folgt ein ausgeglühter lockerer Asbestpfropf und hierauf eine 10 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd (*S*). Nun folgt das Schiffchen mit der Substanz (*a*), hierauf gepulvertes Kupferoxyd, das mittels eines spiralig gewundenen Drahtes, mit der Substanz gemischt wird, dann eine ca. 40 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd¹⁾ und schließlich die Kupferspirale.²⁾ Das so beschickte Rohr bringt man nun in den Verbrennungsofen und verbindet es, wie in der Figur ersichtlich, mit einem Azotometer,³⁾ das unten, bis etwas oberhalb des Ansatzrohres *r* mit Quecksilber gefüllt ist, auf

¹⁾ Das Kupferoxyd wird vorher, wie auf S. 312 angegeben, ausgeglüht.

²⁾ Die Kupferspirale wird hergestellt, wie auf S. 314 angegeben.

³⁾ Nach H. Schiff. Zeitschr. f. anal. Ch. 7 (1868), S. 430 und B. B. XIII, S. 885.

welches, nach F. W. Henle,¹⁾ 23%ige Kalilauge (300 g KOH in 1 Liter Wasser gelöst) folgt.

Man beginnt den Versuch (bei tiefgestellter Niveaulugel und offenem Azotometer) durch Erhitzen der linken Hälfte der Magnesitschicht *M*, wobei das sich entwickelnde Kohlendioxyd die im Verbrennungsröhre befindliche Luft verdrängt und sich im Azotometer ansammelt. Von Zeit zu Zeit prüft man ob die Luft vollständig verdrängt ist, indem man das Azotometer durch Hochheben der Niveau-

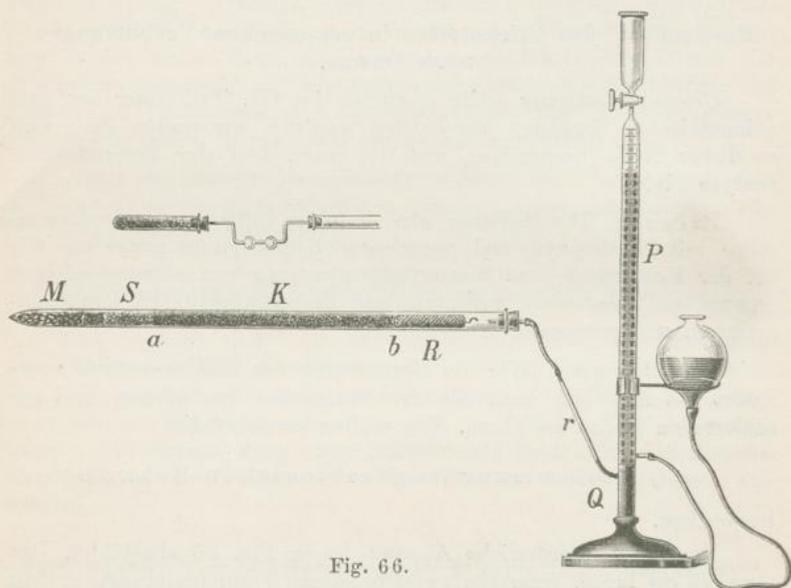


Fig. 66.

kugel mit Kalilauge füllt, den Hahn schließt und beobachtet ob die nachfolgenden Gasblasen vollständig absorbiert werden. Ist dies der Fall, so löscht man die Flammen unter *M*, beginnt bei *R* zu erhitzen und schreitet damit rückwärts, bis ca. $\frac{3}{4}$ der grobkörnigen Kupferoxydschicht dunkelrotglühend geworden ist. Hierauf beginnt man bei *S* zu erhitzen und schreitet damit wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (S. 311) fort, bis die ganze Röhre, ausgenommen die Magnesitschicht, gleichmäßig dunkelrotglühend ist und kein Stickstoff mehr entwickelt wird.

Das Erhitzen muß so geleitet werden, daß eine langsame, gleichmäßige Stickstoffentwicklung eintritt. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man die Magnesitschicht *M*, um von neuem Kohlendioxyd zu entwickeln, wodurch der im Verbrennungsröhre verbliebene Stick-

¹⁾ F. W. Henle, Anleitung zur organischen Elementaranalyse.

stoff in das Azotometer übergetrieben wird. Sobald das Volum im Azotometer konstant bleibt, ist der Versuch beendet und es bleibt nur noch übrig, das Volum des Stickstoffes zu messen.

Zu diesem Zwecke entfernt man das Azotometer samt Schlauch vom Verbrennungsrohre, klemmt den Schlauch mit einem Quetschhahne zu, und läßt den Apparat an einem Orte von gleichmäßiger Temperatur mindestens 30 Minuten stehen, bringt hierauf das innere und äußere Niveau auf genau gleiche Höhe und liest das Volum ab. Gleichzeitig notiert man die Temperatur¹⁾ und den Barometerstand.

Die Berechnung geschieht wie folgt:

Man habe a *g* Substanz zur Analyse verwendet und V *ccm* Stickstoff bei t° C und B *mm* Barometerstand gefunden. Um das Gewicht des Stickstoffes zu erfahren, reduzieren wir das Volum V auf 0° und 760 *mm* Barometerstand:

Wenn das Gas über Wasser abgesperrt wäre, so hätten wir:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Hierin bedeuten B_0 den auf 0° reduzierten Barometerstand und w die Tension des Wasserdampfes gemessen in Millimeter Quecksilber. Da wir aber den Stickstoff nicht über Wasser, sondern über 23⁰/₁₀₀iger Kalilauge abgesperrt haben und die Tension dieser Lauge nicht gleich, sondern kleiner als die des Wassers ist, so müßte man eine besondere Korrektur hierfür einführen. Nun ist aber die Verminderung der Tension der 23⁰/₁₀₀igen Kalilauge fast gleich der Korrektur, die man zur Reduktion des abgelesenen Barometerstands B auf 0° anbringen müßte. Man kann daher mit hinreichender Genauigkeit den abgelesenen Barometerstand B ohne Korrektur und die Tension des reinen Wassers anwenden.

Das reduzierte Stickstoffvolum ist daher:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Da 1 *ccm* Stickstoff unter Normalbedingungen 0.0012506 *g* wiegt,²⁾ so wiegen V_0 *ccm* Stickstoff:

$$0.0012506 \cdot V_0 \text{ g}$$

¹⁾ Zur Messung der Temperatur verwendet man ein empfindliches genau justiertes Thermometer, das man am Azotometer selbst aufhängt.

²⁾ Vgl. Stickstoff unter Gasanalyse.

und in Prozenten, wenn a die angewandte Substanz bedeutet:

$$a : 0.0012506 \cdot V_0 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.12506 \cdot V_0}{a}$$

Setzt man in diese Gleichung den Wert für V_0 ein, so ist:

$$x = \frac{0.12506 \cdot V(B - w) \cdot 273}{760 (273 + t) \cdot a}$$

oder

$$x = 0.04492 \frac{V(B - w)}{(273 + t) \cdot a} = \text{Prozent Stickstoff.}$$

b) Bestimmung des Stickstoffes im offenen Rohre.

Die Bestimmung ist im wesentlichen dieselbe wie im geschlossenen Rohre, nur befindet sich der Kohlensäureentwickler außerhalb der Röhre. Denkt man sich das Stück M in Fig. 66 durch das obenan abgebildete Reagenzglas mit dem Zweikugelhöhre ersetzt, so hat man den hierzu dienlichen Apparat.

Man beschickt das lange Reagenzglas mit Natriumbikarbonat, umwickelt es mit einem Kupferdrahtnetz, um eine bessere Wärmeverteilung zu erzielen und verbindet es mittels einer Zweikugelhöhre mit dem Verbrennungsröhre.

Bei S folgt eine 10 *cm* lange Kupferoxydspirale, dann ein Kupferschiffchen, das die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt enthält, hierauf die lange Schicht von grobem Kupferoxyd und zuletzt die blanke Kupferspirale. Nachdem die Verbindung mit dem Azotometer hergestellt ist, vertreibt man die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd, das durch Erhitzen der Natriumbikarbonatröhre erzeugt wird. Das hiebei entwickelte Wasser sammelt sich größtenteils in der Zweikugelhöhre an. Im übrigen verfährt man wie bei der vorigen Methode.

Bemerkung: Der Vorteil dieser Methode gegenüber der vorigen besteht darin, daß man immer dieselbe Röhre verwenden kann, ohne sie jedesmal neu mit Kupferoxyd zu beschicken.

Sehr gut lassen sich Stickstoffbestimmungen in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre (Fig. 60) ausführen. Man beschickt sie genau wie auf Seite 315 für schwer verbrennliche Substanzen angegeben, verbindet sie dann mit dem Azotometer, verdrängt die Luft durch CO_2 , das man in einem Kippschen Apparat (vergl. S. 160) erzeugt und verfährt im Übrigen wie oben angegeben.

Oxalsäure = $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$; Mol.-Gew. = 90.016.

Bestimmungsformen: Calciumoxyd (CaO) und Kohlendioxyd (CO_2).

Bestimmung als Calciumoxyd.

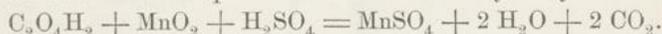
Man versetzt die neutrale Alkalioxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit kochender Chlorkalziumlösung, läßt 12 Stunden stehen, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt das Kalziumoxalat naß im Platintiegel, wägt das Kalziumoxyd p und berechnet daraus die Oxalsäure:

$$\text{CaO} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = p : x$$

$$x = \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{CaO}} \cdot p$$

Bestimmung als Kohlendioxyd.

Prinzip: Die Methode gründet sich darauf, daß die Oxalsäure durch Erwärmen mit karbonatfreiem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert wird:



Ausführung: Man bringt das abgewogene Oxalat mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge karbonatfreien Braunsteines entweder in den Bunsenschen Zersetzungapparat (Fig. 50, S. 282), oder in den Fresenius-Classenschen Apparat (Fig. 51, S. 286) und verfährt im übrigen genau so, wie bei der Kohlendioxydbestimmung angegeben. Hat man p g CO_2 gefunden, so entsprechen diese:

$$p \cdot 1.0229 \text{ g} = \text{Oxalsäure (H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{)}.$$

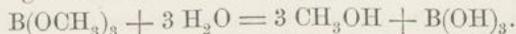
Bemerkung: Beide Methoden liefern recht genaue Resultate. Weit bequemer jedoch als auf gravimetrischem läßt sich die Oxalsäure auf volumetrischem Wege bestimmen (vgl. II. Teil, Maßanalyse).

Borsäure = HBO₂; Mol.-Gew. = 44.01.

Bestimmungsform: Bortrioxyd (B₂O₃).

Bestimmung als Bortrioxyd nach der Methode von Rosenbladt-Gooch.¹⁾

Prinzip: Alkali- und Erdalkaliborate geben bei der Destillation mit azetonfreiem, absolutem Methylalkohol und Essigsäure alles Bor als Borsäuremethylester, eine bei 65° C siedende Flüssigkeit, ab. Fängt man den Borsäuremethylester über einer gewogenen Menge Kalk bei Gegenwart von Wasser auf, so wird er vollständig verseift:



Die entstandene Borsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Kalziumborat. Verdampft man nun zur Trockene, glüht und wägt, so gibt die Gewichtszunahme die Menge des B₂O₃ an.

¹⁾ Zeitschr. f. anml. Ch. XXVI (1887), S. 18 und 364.

Ausführung: Zunächst glüht man ca. 1 g reinsten Kalk in einem geräumigen Platintiegel bis zum konstanten Gewichte vor dem Gebläse aus, bringt so viel wie möglich davon in den als Vorlage dienenden trockenen Erlenmeyerkolben (Fig. 66) und stellt den Tiegel mit dem geringen Rest an Kalk vorläufig bei Seite in den Exsikkator.

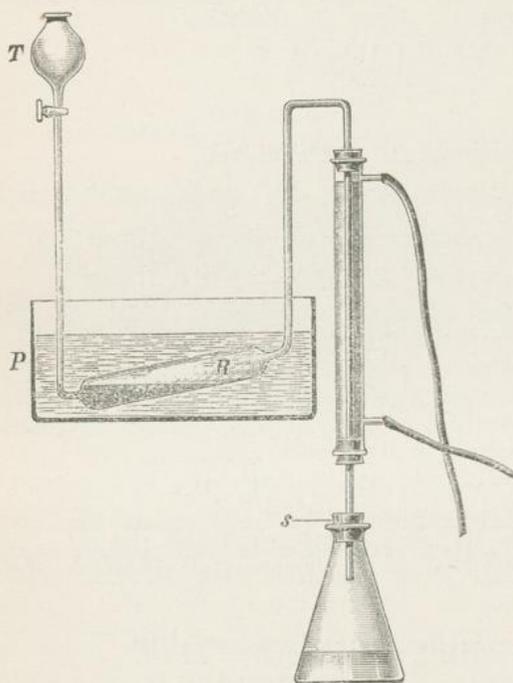


Fig. 66.

Den im Kolben befindlichen Kalk löscht man durch vorsichtigen Zusatz von ca. 10 *ccm* Wasser und verbindet den Kolben dann, wie in der Figur ersichtlich, mit dem Destillationsapparat.¹⁾ Nun wird die wässrige Lösung des Alkaliborats, welche nicht mehr als 0.2 g B_2O_3 enthalten soll, mit Lackmus oder Lackmoldlösung und hierauf tropfenweise mit Salzsäure eben bis zur Rotfärbung versetzt. Hierauf fügt man einen Tropfen verdünnter Natronlauge und dann einige Tropfen Essigsäure hinzu und bringt die so vorbereitete, ganz schwach essigsäure Lösung²⁾ durch das Trichterrohr *T* in die pipettenförmige, 200 *ccm* fassende Retorte *R*, spült das Trichterrohr dreimal mit 2—3 *ccm* Wasser nach und schließt den Hahn. Man destilliert nun die Flüssigkeit, indem man die Retorte in dem kleinen Paraffinbad *P* auf höchstens 140° C erhitzt und fängt die abdestillierende Flüssigkeit in der Vorlage über Kalk auf.

¹⁾ Damit die Luft aus dem Kolben entweichen kann, ist der Kork *s* mit einem seitlichen Einschnitt versehen.

²⁾ Es ist unbedingt notwendig, die Hauptmenge des Alkalis durch Salzsäure zu neutralisieren und hierauf den geringen Rest desselben mit Essigsäure. Würde man alles Alkali durch Essigsäure neutralisieren, so würde keine, oder höchstens nur geringe Spuren von Borsäure bei der nachfolgenden Destillation mit Alkohol in die Vorlage gelangen.

Ist alle Flüssigkeit abdestilliert, so senkt man das Paraffinbad, läßt die Retorte ein wenig abkühlen, gießt 10 *ccm* absoluten, azetonfreien Methylalkohol durch das Trichterrohr hinzu und destilliert ab. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Nach der dritten Destillation fügt man 2—3 *ccm* Wasser und einige Tropfen Eisessig hinzu, bis der Retorteninhalte deutlich rot wird,¹⁾ dann 10 *ccm* Methylalkohol, destilliert wieder und hierauf noch zwei weiteremal mit je 10 *ccm* Methylalkohol. Nun befindet sich alle Borsäure in der Vorlage. Man schüttelt kräftig um und läßt verkorkt 1—2 Stunden stehen, um sicher zu sein, daß der Borsäuremethylester vollständig verseift ist, gießt den Inhalt der Vorlage in eine ca. 200 *ccm* fassende Platinschale und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade zur Trockene. Hierbei darf der Alkohol unter keinen Umständen zum Sieden kommen. Um die kleinen Reste Kalk, welche an der Wandung der Vorlage haften, in die Schale zu bekommen, bringt man einen Tropfen ganz verdünnter Salpetersäure in die Vorlage und benetzt damit, durch geschicktes Neigen und Drehen derselben, die ganze Wandung, spült mehrmals mit Wasser in die Platinschale aus und verdampft zur Trockene, was jetzt im kochenden Wasserbade geschehen kann, weil der Alkohol ganz vertrieben ist. Dann wird die Schale sorgfältig über kleiner Flamme zum Glühen erhitzt, um das vorhandene Kalziumazetat²⁾ zu zerstören, erkalten gelassen, mit wenig Wasser aufgeweicht und ohne Verlust in den Platintiegel, worin der Kalk ausgeglüht wurde, gespült. An der Wandung der Platinschale haften größere Mengen grau- bis schwarzgefärbten Kalkes und Kohle, die man in 1—2 Tropfen ganz verdünnter Salpeter- oder Essigsäure löst und in den Tiegel spült. Der Tiegelinhalt wird im Wasserbade zur Trockene verdampft, dann mit aufgesetztem Deckel schwach, später stark bis zu konstantem Gewicht geglüht. Die Gewichtszunahme ist B_2O_3 .

Bemerkung: Diese Methode liefert tadellose Resultate, auch bei Gegenwart von großen Mengen anderer Salze. Freie Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelsäure dürfen nicht anwesend sein, weil diese mit überdestillieren und mit der Borsäure gewogen würden. Anstatt über Kalk, kann man den Borsäuremethylester über einer ganz verdünnten Ammonkarbonatlösung auffangen und diese sofort nach der Destillation mit dem gelöschten Kalk in der Platinschale verdampfen; ich ziehe aber vor, wie vorher angegeben, zu arbeiten.

Ist man im Besitze eines großen, 80—100 *cm* fassenden Platintiegels, so kann das Eindampfen in diesem direkt vorgenommen

¹⁾ Durch mehrmalige Destillation nimmt der Retorteninhalte eine schwach alkalische Reaktion an, was man an der Blaufärbung des Lackmus erkennt.

²⁾ Herrührend von der überschüssig zugesetzten Essigsäure.

werden, wobei es vorteilhaft ist, den Tiegel in eine ringförmig gewundene Kupfer- oder Zinnröhre zu stellen, durch welche Wasserdampf geleitet wird (vgl. S. 27, Fig. 17). Auf diese Weise kriecht das Kalziumazetat nicht über die Gefäßwandungen, was sonst sehr leicht geschieht; auch findet kein Stoßen statt.

Bestimmung von Borsäure in Silikaten, Email etc.

Die feingepulverte Masse wird mit der vierfachen Menge Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug, der alle Borsäure enthält, auf ein kleines Volum verdampft, die Lösung mit Salzsäure eben angesäuert, hierauf einen Tropfen verdünnte Natronlauge, und dann einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt, und einerlei, ob sich hiebei Kieselsäure ausscheidet oder nicht, direkt in die Goochsche Retorte gebracht und, wie oben angegeben, behandelt.

Bemerkung: Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor kann die Bestimmung der Borsäure getrost wie oben angegeben ausgeführt werden, wenn man Essigsäure zur Freisetzung der Borsäure verwendet, nicht aber bei Verwendung von Salpetersäure, wozu aber auch durchaus keine Veranlassung gegeben ist. Bei Gegenwart von Chloriden wäre es ebensowenig statthaft Salpetersäure zu verwenden.

Bestimmung der Borsäure in Mineralwässern.

Wir müssen hier verschieden verfahren, je nachdem ein an Borsäure reiches oder armes Mineralwasser vorliegt.

Bei borsäurereichen Quellen, solchen, welche im Kilogramm 0.1 und mehr B_2O_3 enthalten,¹⁾ verdampft²⁾ man das eingewogene Quantum (200—300 *ccm*) Wasser auf ein kleines Volum, filtriert vom ausgeschiedenen Kalzium- und Magnesiumkarbonat ab, konzentriert das Filtrat, säuert es ganz schwach mit Salzsäure an, fügt einen Tropfen verdünnter Natronlauge und hierauf einige Tropfen Essigsäure hinzu und verfährt im übrigen wie auf Seite 322 angegeben.

Bei borsäurearmen Quellen,³⁾ und dazu zählt die größte Mehrzahl der Mineralwässer, muß ein sehr großes Wasserquantum zur Bestimmung der Borsäure verwendet werden. Man dampft 10—15 *l* des Wassers in einer großen Berliner Porzellanschale auf ca. 1 *l* ein,⁴⁾ filtriert von den ausgeschiedenen Salzen, die nie Borsäure ent-

¹⁾ Die Tarasper Quellen Lucius und Emerita enthalten z. B. 0.57 und 0.46‰ BO_2 .

²⁾ Reagiert das Wasser alkalisch, so dampft man es ohne weiteres ein; wenn nicht deutlich alkalisch, so setzt man Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und verdampft erst dann.

³⁾ Vgl. auch B. B. 34 (1901), S. 3611.

⁴⁾ Vgl. Fußnote 2.

halten, ab, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser gründlich aus und verdampft Filtrat und Waschwasser zur salzfeuchten Masse im Wasserbade. Bleibt hiebei nur ein geringer, 5—6 g nicht überschreitender Rückstand, so löst man ihn wieder auf, säuert mit Essigsäure an, bringt die Lösung in die Goochsche Retorte und verfährt, wie auf Seite 322 angegeben. Meistens bleibt aber ein so großer Rückstand, daß man ihn nicht bequem in die Retorte bringen und darin weiter verarbeiten kann. In diesem Falle muß die Borsäure vorher extrahiert werden. Zu diesem Zwecke säuert man den salzfeuchten Eindampfrückstand mit etwas Salzsäure an, verreibt ihn mit absolutem Alkohol, spült ihn mit absolutem Alkohol in einen Kolben, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen. Die Borsäure befindet sich nun in der alkoholischen Lösung. Man filtriert, wäscht mit 96^o/₁₀igem Alkohol gehörig aus, verdünnt stark mit Wasser, versetzt mit 1 g Natriumhydroxyd, destilliert den Alkohol ab (vgl. Bemerkung) und dampft den wässerigen Rückstand zur salzfeuchten Masse ein. Diesen Rückstand säuert man wieder mit Salzsäure an und wiederholt das oben geschilderte Extrahieren und Abdestillieren des Alkohols nach Zusatz von Wasser und 1 g Natriumhydroxyd. Ist der nun erhaltene Salzrückstand nicht zu groß, so glüht man ihn schwach, um die organischen Substanzen zu zerstören, laugt mit Wasser aus, filtriert von der Kohle ab, säuert schwach mit Salzsäure an, fügt einige Tropfen Natronlauge, bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann Essigsäure, bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, bringt die so vorbereitete Lösung in die Goochsche Retorte und verfährt, wie auf Seite 322 angegeben.

Bemerkung: Beim Abdestillieren des Alkohols ist es unbedingt notwendig, viel Wasser und Natriumhydroxyd zuzusetzen, weil sonst leicht Borsäure verloren gehen kann. Ich empfehle stets, das alkoholische Destillat mittels der Kurkumareaktion folgendermaßen auf Borsäure zu prüfen. Man extrahiert einige Schnitzel Kurkumawurzel mit Weingeist, bringt 2—3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende alkoholische Lösung nebst einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Bei Gegenwart von $\frac{2}{1000}$ mg Borsäure tritt nach Fr. Henz eine schwache aber deutliche, bei Gegenwart von $\frac{2}{100}$ mg eine sehr starke rotbraune Färbung auf, welche mit Natronlauge charakteristisch blauschwarz wird.

Findet man auf diese Weise Borsäure in dem alkoholischen Destillat, so muß es wiederum mit Wasser und mehr Natronlauge versetzt und destilliert werden.

Molybdänsäure = H_2MoO_4 ; Mol.-Gew. = 162·016.

Die Bestimmung der Molybdänsäure ist Seite 211 bereits besprochen worden.

Weinsäure = $H_6O_6C_4$; Mol.-Gew. = 150·048.

Die Zusammensetzung der freien Weinsäure, sowie die der Tartrate ermittelt man durch Elementaranalyse, siehe Seite 310 ff.

Meta- und Pyrophosphorsäure

oxydiert man stets zu Phosphorsäure, welche, wie unten angegeben, bestimmt wird.

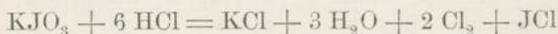
Jodsäure = HJO_3 ; Mol.-Gew. = 175·978.

Bestimmungsform: Jodsilber (AgJ).

Zur Bestimmung der Jodsäure als Silberjodid säuert man die Lösung des Alkalijodats mit Schwefelsäure an und fügt Schwefeldioxydlösung zu, bis die zuerst durch ausgeschiedenes Jod gelb gewordene Lösung wieder farblos ist, fügt alsdann Silbernitrat im Überschusse hinzu und hierauf Salpetersäure in reichlicher Menge, erhitzt zum Sieden und bestimmt das ausgeschiedene Silberjodid nach Seite 243.

Die Jodate durch Glühen in Jodide überzuführen geht nicht an, weil die Umwandlung oberhalb der Verflüchtigungstemperatur des Jodids stattfindet; sie ist daher nicht quantitativ. Ganz speziell gilt dies für das Natriumjodat, welches erst bei Weißglut in Jodid übergeht. Das Kalium- und Silberjodat sind viel leichter zersetzbar, es verflüchtigt sich aber dabei stets etwas Jodid. Weit sicherer als auf gravimetrischem Wege wird die Jodsäure, ebenso die Perjodsäure, auf maÑanalytischem Wege bestimmt (vgl. II. Teil, Jodometrie).

Zur Bestimmung der in einem Jodat vorhandenen Metalle zerstört man das Jodat durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure, wobei unter Entwicklung von Chlor und Chlorjod die Metalle in Chloride übergeführt werden:



die man nach dem Vorhergehenden abscheidet und bestimmt.

IV. Gruppe.

Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Thio-
schwefelsäure, Chromsäure, Vanadinsäure,
Perjodsäure.

Phosphorsäure = H_3PO_4 ; Mol.-Gew. = 98·024.

Bestimmungsformen:

Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$),

Ammoniumphosphormolybdat $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 12 \text{ MoO}_3)$.

Phosphormolybdänsäureanhydrid $(\text{P}_2\text{O}_5, 24 \text{ MoO}_3)$.

1. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach B. Schmitz.

Bis vor kurzem geschah die Fällung der Phosphorsäure immer in der Kälte, aber nach den Versuchen von H. Neubauer¹⁾ und Gooch²⁾ geht hervor, daß es auf diese Weise schwer fällt, das Magnesiumammoniumphosphat rein zu erhalten, bald ist es mit Mg_3PO_4 , bald mit $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ verunreinigt. Nimmt man aber die Fällung nach B. Schmitz³⁾, K. K. Järvinen⁴⁾ und G. Jørgensen⁵⁾ in der Hitze vor, so erhält man stets das Magnesiumammoniumphosphat, $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$, in ganz reinem, grobkristallinischem Zustand.

Ausführung: Man versetzt die Alkaliphosphatlösung mit etwas Salzsäure, fügt einen großen Überschuß Magnesiamixtur⁶⁾ und 10–20 ccm einer gesättigten Ammonchloridlösung hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Nun läßt man $2\frac{1}{2}\frac{0}{0}$ iges Ammoniak unter beständigem Umrühren langsam zuzießen, bis der Niederschlag anfängt sich abzuscheiden und reguliert dann den Ammoniakzufluß, so daß ca. 4 Tropfen pro Minute der Lösung zugesetzt werden. Entsteht eine milchartige Trübung, so muß diese in Salzsäure wieder gelöst werden. Man muß sehr darauf achten, daß der zuerst ausfallende Niederschlag kristallinisch ist. In dem Maße wie der Niederschlag sich ausscheidet, beschleunigt man den Zufluß des Ammoniaks, bis die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht. Nun läßt man erkalten, fügt dann $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolums konzentrierten Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Der Niederschlag wird mit $2\frac{1}{2}\frac{0}{0}$ igem Ammoniak dreimal durch Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, dann bei 100° getrocknet und nach Seite 57 gegläht und gewogen. Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel zu filtrieren und im elektrischen Ofen zu glühen und das zurückbleibende $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu wägen.

Beträgt das Gewicht des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ p g, so berechnet sich die Menge PO_4 nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2 \text{ PO}_4 &= p : s \\ s &= \frac{2 \cdot \text{PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p \end{aligned}$$

¹⁾ H. Neubauer, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439.

²⁾ F. A. Gooch, Zeitschr. f. anorgan. Ch. XX, S. 135.

³⁾ B. Schmitz, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, S. 512.

⁴⁾ K. K. Järvinen, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1905, S. 333.

⁵⁾ G. Jørgensen, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, S. 278.

⁶⁾ Die Magnesiamixtur bereitet man nach Schmitz durch Lösen von 55 g kristallisiertem Magnesiumchlorid und 105 g Ammoniumchlorid zu einem Liter in Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zufügt.

und in Prozenten, wenn a die angewandte Substanz bedeutet:

$$a : \frac{2 \text{ PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{200 \cdot \text{PO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot \frac{p}{a} = \text{Prozent PO}_4.$$

Lösen und Wiederfällen des geglühten Magnesiumpyrophosphats.

Will man das geglühte Magnesiumpyrophosphat lösen und wieder fällen, so legt man den Tiegel samt Deckel in ein Becherglas, fügt Wasser hinzu, so daß der Tiegel ganz damit bedeckt wird, und hierauf etwas überschüssige konzentrierte Salzsäure, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im Wasserbade unter häufigem Umschwenken. Hat sich der Niederschlag gelöst, so setzt man das Erhitzen noch 3—4 Stunden fort, um sicher zu sein, daß die Pyrophosphorsäure vollständig in die Orthosäure übergeführt worden ist, was immer der Fall ist, wenn die Menge des Magnesiumpyrophosphats 0.2 g nicht übersteigt. Die Dauer dieser Umwandlung ist übrigens von der Säuremenge abhängig. Je mehr Säure vorhanden ist, desto rascher geschieht die Umwandlung.

Nachdem die Flüssigkeit lange genug erhitzt worden ist, entfernt man den Tiegel und Deckel, spült beide ab, fügt 2—5 *ccm* Magnesiummischung und 5 *ccm* konzentrierte Ammonchloridlösung hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt wie oben angegeben unter beständigem Umrühren mit 2½%igem Ammoniak etc.

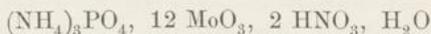
Die auf Seite 327 beschriebene Methode zur Abscheidung der Phosphorsäure ist nicht anwendbar, wenn die Substanz gleichzeitig alkalische Erden oder schwere Metalle enthält. In solchen Fällen scheidet man die Phosphorsäure zuerst als Ammonphosphormolybdat ab und bestimmt hierin nach einer der unten angeführten Methoden die Phosphorsäure.

Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat nach vorangegangener Fällung als Ammonphosphormolybdat.

Diese zuerst von Sonnenschein angegebene Methode hat im Laufe der Zeit eine große Anzahl von Modifikationen erfahren, welche hier alle zu erwähnen unnütz sein würde. Ich begnüge mich damit, das Fällungsverfahren von Woy¹⁾, eines der raschesten und genauesten, zu beschreiben. Zunächst sei erwähnt, daß die Molybdatmethoden immer anwendbar sind, wenn die Phosphorsäure als Orthophosphorsäure vorliegt, auch bei Gegenwart beliebiger Metalle.

¹⁾ Ch. Ztg. 21, (1897) S. 442, 469.

Prinzip: Versetzt man eine Phosphatlösung mit Ammonnitrat, genügend Salpetersäure und einem geringen Überschusse an Ammonmolybdat, so fällt bei beginnender Siedehitze sofort alle Phosphorsäure als gelbes Ammonphosphormolybdat aus. Der gelbe Niederschlag besitzt nach Fr. Hundeshagen die Zusammensetzung:



und erhält immer, wenn genügend Molybdänsäure vorhanden ist, auf 1 Mol. P_2O_5 , 24 Mol. MoO_3 . Mehr Molybdänsäure, als obiger Formel entspricht, enthält der Niederschlag nie, ist aber stets durch geringe Mengen der in der Lösung vorhandenen Metalle etwas verunreinigt, auch wenn nur Alkalien zugegen sind. Löst man aber den Niederschlag, nach Dekantation der überstehenden klaren Lösung, in Ammoniak, fügt noch ein wenig Ammonmolybdat hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden und fällt mit Salpetersäure, so erhält man ihn völlig rein.

Ferner ist zu bemerken, daß die Lösung weder Kieselsäure noch organische Substanzen¹⁾ und nur wenig Chloride (am besten keine) enthalten darf, dagegen muß sie reichlich Salpetersäure enthalten, und zwar erfordert 1 g P_2O_5 11.6 g HNO_3 zur Ausfällung; ein Überschuß bis zu 35.5 g übt keine störende Wirkung aus. Durch mehr Salpetersäure wird der Niederschlag gelöst, aber durch Vermehren des Ammonmolybdats wird die lösende Wirkung der Salpetersäure aufgehoben, und zwar wird durch 1 g Ammonmolybdat 55.7 g Salpetersäure unwirksam gemacht. Der Zusatz von Ammonnitrat begünstigt nicht nur die Bildung des Niederschlages, sondern ist absolut notwendig und in einer Menge von ca. 5% genügend.

Erforderliche Lösungen nach Woy.

1. Eine 3%ige Ammonmolybdatlösung, erhalten durch Lösung von 120 g käuflichen Ammonmolybdats $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ zu 4 l (1 ccm fällt 0.001 g P_2O_5).
2. Eine Ammonnitratlösung, erhalten durch Lösen von 340 g Ammonnitrat zu 1 l.
3. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.153 (25% HNO_3 enthaltend).

¹⁾ Nach Hundeshagen (Zeitschr. f. anal. Ch. 28, S. 164) und Eggerz (Journ. f. pr. Ch. 79, S. 496) verzögert die Anwesenheit der Weinsäure und Oxalsäure die Bildung des gelben Niederschlages, ja verhindert sie unter Umständen ganz. Nach Hanns v. Jüptner dagegen (Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenw. 1894, S. 471) ist dies nicht der Fall; er empfiehlt sogar Weinsäure der Molybdänsäure zuzusetzen, wenn es sich um die Bestimmung der Phosphorsäure im Eisen handelt, weil dadurch eine Verunreinigung des Niederschlages durch Molybdänsäure und Eisenoxyd vermieden wird.

4. Als Waschflüssigkeit 200 g Ammonnitrat und 160 ccm Salpetersäure, zu 4 l gelöst.

Ausführung der Fällung nach Woy.

Man verwende stets 50 ccm Lösung, welche höchstens 0.1 g P_2O_5 enthalten soll. Enthält sie mehr als 0.1 g P_2O_5 pro 50 ccm, so verwendet man einen Bruchteil der Lösung und ergänzt das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 ccm.

Die so erhaltenen 50 ccm der neutralen oder schwach salpetersauren Lösung bringt man in ein 400 ccm fassendes Becherglas, fügt für 0.1 g P_2O_5 30 ccm Ammonnitrat und 10–20 ccm Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Blasenwerfen. Gleichzeitig erhitzt man die nötige Menge (in diesem Fall 120 ccm)¹⁾ Ammonmolybdatlösung in einem zweiten Becherglase ebenfalls bis zum Blasenwerfen und gießt sie durch einen Glastrichter mit eingeschlifftem Hahne in dünnem Strahle, unter stetem Umschwenken, mitten in die heiße Phosphatlösung. Das gelbe Ammoniumphosphormolybdat scheidet sich augenblicklich ab, und zwar quantitativ. Man schwenkt das Becherglas noch ca. 1 Minute um und läßt dann $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, dekantiert einmal mit 50 ccm heißer Waschflüssigkeit, löst den Niederschlag hierauf in 10 ccm 8%igem Ammoniak, fügt 20 ccm Ammonnitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Ammonmolybdat hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und setzt 20 ccm heiße Salpetersäure durch den oben erwähnten Tropftrichter tropfenweise unter Umschwenken hinzu. Der Niederschlag scheidet sich sofort wieder ab und ist nunmehr rein. Nach 10 Minuten wird filtriert, dann in warmem 2 $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam in der ammoniakalischen Flüssigkeit wieder löst. Nun fügt man nach Schmitz²⁾ einen Überschuß saurer Magnesiamixtur hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein läßt man unter beständigem Umrühren aus einer Bürette ca. 2 $\frac{1}{2}$ %iges Ammoniak möglichst schnell, bis die Flüssigkeit schwach rot erscheint, zuffießen und läßt erkalten,

¹⁾ Zur Fällung

verwende man:

von g	Ammonmolybdat	Ammonnitrat	Salpetersäure
P_2O_5			
0.1 g	120 ccm	30 ccm	19 ccm
0.01 g	15 ccm	20 ccm	10 ccm
0.005 g	15 ccm	20 ccm	10 ccm
0.002 g	10 ccm	15 ccm	5 ccm
0.001 g	10 ccm	15 ccm	5 ccm

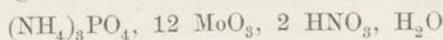
Bei Verwendung von 0.5 g Substanz sind für jedes Proz. P_2O_5 5 ccm Molybdatlösung zu verwenden.

²⁾ loc. cit.

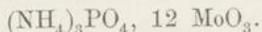
fügt dann $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens konzentrierten Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Im übrigen wird der Niederschlag, wie auf Seite 327 angegeben, weiter behandelt.

2. Direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat nach Finkener.

Der nach Seite 329 abgeschiedene, gelbe Niederschlag von der Zusammensetzung:



hinterläßt nach Finkener, nach längerem Erhitzen auf 160—180° C, reines Ammoniumphosphormolybdat von der Zusammensetzung:



Theoretisch enthält dieser Körper 3·782% P_2O_5 .

Multipliziert man das Gewicht des gefundenen, bis zum konstanten Gewicht getrockneten Niederschlages mit 0·0378, so sollte man die wirklich vorhandene Menge P_2O_5 erhalten. Finkener fand so etwas zu niedrige Zahlen, richtige jedoch unter Benützung des Faktors 0·03794.¹⁾ Hundeshagen²⁾ erhielt richtige Zahlen bei Anwendung des Faktors 0·03753, was durch Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigt wird.³⁾

Ausführung: Man scheidet die Phosphorsäure nach der Vorschrift von Woy (S. 330) durch doppelte Fällung mit Ammonmolybdat ab, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit der auf Seite 330 angegebenen Waschlösung, bis keine Braunfärbung mehr durch Ferrocyankalium erzeugt wird, trocknet in einem Luftstrome bei 160° C im Paulschen Trockenschranke bis zum konstanten Gewichte und wägt. Sollte sich der Niederschlag ein wenig grünlich färben, so fügt man ein kleines Kriställchen Ammonnitrat und ein solches von Ammonkarbonat hinzu und erhitzt wieder, wobei der Niederschlag sofort eine homogene gelbe Farbe annimmt.

Bemerkung: Wie die Belegzahlen von Hundeshagen und Steffan zeigen, liefert diese Methode sehr exakte Resultate. Steffan arbeitete genau nach der Vorschrift Finkeners, indem er die Ausfällung der Phosphorsäure in der Kälte mit einer 33%igen Ammonmolybdatlösung vornahm und nach 24stündigem Stehen filtrierte. Es ist aber durchaus nicht notwendig, wie schon Hundeshagen

¹⁾ B. B. II (1878), S. 1640.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII (1893), S. 144.

³⁾ Al. Steffan fand in 50 ccm einer Kaliumphosphatlösung mit 0·0989 g P_2O_5 in vier Versuchen nach Finkener:

I	II	III	IV
0·0994	0·0994	0·0995	0·0992 g P_2O_5 .

erwähnt, mit einer so konzentrierten Molybdatlösung zu arbeiten. Die Fällung mit einer 3%igen Lösung in der Hitze, nach Woy, liefert ebenso exakte Zahlen, und da die Filtration wenige Minuten nach der Fällung vorgenommen werden kann, so ist das Woy'sche Fällungsverfahren sehr zu empfehlen. Auch bei Gegenwart von viel Eisen liefert diese Methode gute Resultate und eignet sich daher zur Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen.

3. Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdän-säureanhydrid nach Woy.

Der wie bei der vorigen Methode erhaltene Niederschlag von Ammonphosphormolybdat wird schwach gegläht, wobei ein schwarzgrüner Rückstand bleibt, von der Zusammensetzung $24 \text{ MoO}_3, \text{ P}_2\text{O}_5$ mit $3.946\% \text{ P}_2\text{O}_5$. Das Glühen des Niederschlages geschieht wie folgt: Man legt auf den Boden eines Nickeltiegels eine 2 mm dicke Scheibe von ausgeglühter Asbestpappe oder die Porzellanscheibe eines Goochtiegels, stellt den Goochtiegel mit dem Niederschlage in den Nickeltiegel, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt anfangs gelinde, später stärker, so aber, daß der Boden des Nickeltiegels nur schwach rotglühend wird. Hat sich der Tiegelinhalt gleichmäßig blauschwarz gefärbt, so läßt man im Exsikkator erkalten und wägt im bedeckten Tiegel.

Diese Methode ist rasch ausführbar und liefert auch bei Gegenwart von Eisen und Aluminium sehr gute ¹⁾ Resultate.

Bestimmung des Phosphors und Siliziums in Eisen und Stahl.

Die Bestimmung dieser beiden Elemente wird meistens in derselben Probe ausgeführt, und zwar muß die Kieselsäure stets vor der Abscheidung der Phosphorsäure entfernt werden.

Da Phosphor und Silizium im Eisen als Phosphid und Silizid vorhanden sind, so darf das Eisen nicht durch zu verdünnte Salpetersäure gelöst werden, weil leicht Phosphor- und Siliziumwasserstoff entweichen und hiedurch namhafte Verluste entstehen könnten.

Man verfährt wie folgt:

Bestimmung des Siliziums.

Ca. 5 g der zerkleinerten, vorher mit Äther gewaschenen Eisenprobe (vgl. S. 171, Fußnote) bringt man in ein 500 ccm

¹⁾ Al. Steffan fand in 50 ccm einer Kaliumphosphatlösung mit 0.0989 g P_2O_5 nach Woy in drei Versuchen:

I	II	III
0.0988	0.0992	0.0986 g P_2O_5

und in einer Lösung mit 5 g Eisen in Form von Nitrat und 0.0099 g P_2O_5 nach Woy 0.0099 und nach Finkener 0.0099 g P_2O_5 .

fassendes Becherglas, übergießt unter gut ziehender Kapelle sofort mit 60 *ccm* Salpetersäure (1 Volumen konzentrierte Salpetersäure [spezifisches Gewicht 5.4] + 1 Volumen Wasser) und bedeckt mit einem Uhrglase. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein, wobei massenhaft braune Dämpfe entwickelt werden. Sobald die Entwicklung nachläßt, erhitzt man auf einem Drahtnetze langsam zum Sieden und erhält so lange im Sieden, bis alles Eisen gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nun spült man den Inhalt des Becherglases in eine 250 *ccm* fassende Berliner Porzellanschale, verdampft im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz und dann über freier Flamme bis zur Trockene unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe. Man achte dabei darauf, daß sich am Boden der Schale nicht ein Kuchen von basischem Eisennitrat festsetzt, weil sonst bei dem nachfolgenden Glühen die Schale unfehlbar springen würde. Die trockene Masse muß ein loses Pulver darstellen. Ist das Trocknen so weit gediehen, so erhitzt man stärker bis zum Glühen, das so lange unterhalten wird, bis alles Ferrinitrat in Oxyd verwandelt ist, was man daran erkennt, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Durch diese Prozedur werden die durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe entstandenen organischen Substanzen zerstört und die Kieselsäure entwässert. Man behandelt nun den Rückstand nach dem Erkalten mit 50 *ccm* konzentrierter Salzsäure und erhitzt unter beständigem Umrühren fast zum Sieden, wobei sich das Eisenoxyd und das gebildete Eisenphosphat leicht lösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt.¹⁾

Hat sich alles Eisenoxyd gelöst, so verdampft man zur Trockene, befeuchtet mit 2—3 *ccm* Salzsäure, läßt 10 Minuten stehen, fügt Wasser hinzu und filtriert durch ein sehr kleines Filter, wäscht zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und schließlich mit heißem Wasser, verbrennt naß im Platintiegel und wägt. Die so erhaltene Kieselsäure ist meist eisenoxydhaltig, darum versäume man nie, sie wie folgt auf Reinheit zu prüfen. Man übergießt die rohe Kieselsäure mit 1 *ccm* Wasser, fügt 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 2 *ccm* reine Flußsäure hinzu, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und vertreibt den geringen Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen des auf einem Dreiecke schräg gestellten Tiegels über bewegter Flamme. Sobald keine Schwefeldämpfe mehr entweichen, erhitzt man sorgfältig zum Glühen, dann einige Minuten über einem guten Teclubrenner, wägt das zurückbleibende Eisenoxyd (Fe_2O_3) und zieht dessen Gewicht von dem der Rohkieselsäure ab; die Differenz gibt die wahre Kieselsäuremenge (p), woraus das Silizium nach dem Ansatz berechnet wird:

¹⁾ Bei Anwesenheit von Graphit bleibt auch dieser mit der Kieselsäure zurück.

$$\text{SiO}_2 : \text{Si} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p$$

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

$$a : \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Si.}$$

Bemerkung: War die Rohkieselsäure nach dem Glühen grau gefärbt (was bei Anwesenheit von Graphit immer der Fall ist), so wägt man sie nicht, sondern fügt etwas reine Soda und ganz wenig Salpeter hinzu und schmilzt, wodurch der Graphit vollständig verbrennt. Die Schmelze löst man in Wasser, bringt die Lösung in eine kleine Porzellanschale, säuert mit Salzsäure an, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit wenig konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert, verbrennt naß und wägt. Eine weitere Reinigung der so erhaltenen Kieselsäure ist nicht nötig.

Bestimmung des Phosphors.

In dem salzsauren, eisenhaltigen Filtrat der Kieselsäure, das allen Phosphor als Phosphorsäure enthält, bestimmt man letztere entweder nach

- a) der Azetatmethode oder nach
- b) der Molybdatmethode.

Beide liefern nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen gleich gute Resultate.

a) Die Azetatmethode von A. A. Blair.

Das Filtrat von der Kieselsäure verdünnt man in einem Becherglase auf ca. 400 *cem* mit Wasser, fügt Ammoniak hinzu, bis ein bleibender Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht, hierauf 200 *cem* gesättigte wässrige, schweflige Säure und erwärmt allmählich zum Sieden. Der zuerst entstandene Niederschlag von Eisenhydroxyd löst sich bald auf und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrotbraune Färbung an, welche aber bei weiterem Erhitzen hellgrün, fast farblos wird. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man 10—20 *cem* konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das überschüssige Schwefeldioxyd vollständig vertrieben ist. Nun kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser ab, fügt 1—2 *cem* Chlor- oder Bromwasser hinzu, wodurch ein kleiner Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz oxydiert wird, und

setzt unter beständigem Umrühren Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstehende grüne Fe_3O_4 -Niederschlag sich nur langsam löst. Hierauf fügt man das Ammoniak tropfenweise zu, bis ein deutlich brauner Niederschlag, der sich beim Umrühren grün färbt, entsteht und bleibt. Färbt sich der Niederschlag vor dem Grünwerden nicht deutlich rot, so bringt man ihn durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Lösung, fügt noch 1—2 *ccm* Chlor- oder Bromwasser hinzu und hierauf wieder Ammoniak bis zur bleibenden grünen oder bräunlichen Fällung. Nun fügt man Essigsäure tropfenweise zu, bis sich der Niederschlag fast vollständig löst und jedenfalls nicht mehr grün oder braun, sondern weiß erscheint, erhitzt zum Sieden und erhält 1 Minute im Sieden. Hiedurch wird alle Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat und der Überschuß des Ferrisalztes als basisches Ferriazetat gefällt. Man filtriert durch ein großes Filter und wäscht einmal mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag filtriert sich sehr leicht und das Filtrat ist anfangs vollkommen klar, trübt sich aber allmählich beim Stehen an der Luft.

Den an der Becherglaswandung haftenden Niederschlag löst man durch Erwärmen mit einem Gemisch von 15 *ccm* Salzsäure (1 : 1) und 10 *ccm* Bromwasser. Sollte sich, wie es meistens der Fall ist, nicht alles lösen, so läßt man konzentrierte Salzsäure auf-tropfen, gießt, sobald sich alles gelöst hat, die Lösung auf das Filter zur Hauptmasse des Niederschlages, wäscht das Filter mit heißem Wasser, verdampft das Filtrat fast zur Trockene, fügt 5 *ccm* einer 5%igen Zitronensäurelösung hinzu und hierauf 5 *ccm* Magnesiamixtur, versetzt mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und läßt erkalten. Dann setzt man halb so viel konzen-triertes Ammoniak, als Flüssigkeit vorhanden, hinzu, rührt um und läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit einer 2 $\frac{1}{2}$ %igen Ammoniaklösung, welche auf je 100 *ccm* 2.5 *g* Ammonitrat enthält, vollständig aus. Der erhaltene Niederschlag von Magnesiumammonium-phosphat ist stets durch etwas Eisen und Kieselsäure (vom Glase) verunreinigt. Man löst ihn daher in Salzsäure, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, löst in möglichst wenig Wasser, filtriert durch ein sehr kleines Filter und wäscht mit ganz wenig heißem Wasser. Das Filtrat, das höchstens 20 *ccm* beträgt, versetzt man mit 1 *ccm* 50%iger Zitronensäure und 2 Tropfen Magnesiamixtur, fügt unter Umrühren Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und nach dem Erkalten das halbe Volumen an starkem Ammoniak, läßt wiederum 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben angegeben, trocknet, glüht und wägt das nunmehr reine $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Bemerkung: Blair verwendet zur Reduktion des Ferri-salzes nicht schweflige Säure, sondern Ammoniumbisulfit (NH_4HSO_3).

Da ich aber in verschiedenen Präparaten des Handelssalzes Phosphorsäure nachweisen konnte, so halte ich es für sicherer wie oben angegeben zu verfahren. Ferner empfiehlt Blair nach der Reduktion und Wegkochung des überschüssigen Schwefeldioxyds, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten, um noch etwa vorhandenes Arsen als Trisulfid abzuscheiden. Nach Abfiltrierung desselben wird das Filtrat, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes, durch Auskochen im Kohlensäureströme wie oben angegeben verarbeitet.

b) Die Molybdatmethode.

Das eisenhaltige, salzsaure Filtrat von der Kieselsäure (vgl. S. 333) verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockene, löst die trockene Masse in möglichst wenig Salpetersäure, fügt 30 *ccm* Ammonnitrat und 10 *ccm* Salpetersäure hinzu und füllt nach Woy, Seite 330, mit 75 *ccm* Ammonmolybdat. Nach Dekantation der überstehenden Flüssigkeit wäscht man einmal durch Dekantation mit 10—20 *ccm* Waschflüssigkeit, löst in möglichst wenig Ammoniak, fügt 6 *ccm* Molybdatlösung, 20 *ccm* Ammonnitratlösung und 30 *ccm* Wasser hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und füllt mit 20 *ccm* heißer Salpetersäure, filtriert und verfährt entweder nach Seite 327, oder nach Finkener, Seite 331, oder endlich nach Woy, Seite 332.

1 g $Mg_3P_2O_7$, entspricht	0.27837 g P.
1 g $(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3	0.01638 g P.
1 g P_2O_5 , 24 MoO_3	0.01723 g P.

Bestimmung der Phosphorsäure in Silikaten.

Bei der Analyse von Silikaten (vgl. S. 375) befindet sich die Phosphorsäure in dem durch Ammoniak in dem salzsauren Filtrat der Kieselsäure erzeugten Niederschlag, neben Eisen- und Aluminiumoxyd. Sie wird hierin nach Seite 90 bestimmt.

Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwässern.

Man verdampft den Inhalt einer 5—6 l fassenden Flasche, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, zur Trockene, befeuchtet den Eindampfrückstand mit konzentrierter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtriert die Kieselsäure ab und füllt das Filtrat mit Ammoniak, wobei die Phosphorsäure fast immer vollständig als Eisen- Aluminium- oder Erdalkaliphosphat ausgefällt wird. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung nach einer der Molybdatmethoden (vgl. S. 328—331) bestimmt.

Bemerkung: Ist das Wasser arm an Eisen, Aluminium und Erdalkalien, dagegen reich an Phosphorsäure und Alkalien, so enthält der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag nicht die Gesamtphosphorsäure, z. B. Vichy, Grande grille. In einem solchen Falle verdampft man das salzsaure Filtrat der Kieselsäure mehrmals mit Salpetersäure zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung die Phosphorsäure nach einer der Molybdatmethoden.

Verarbeitung der Molybdänrückstände nach H. Bornträger.¹⁾

Die große Mehrzahl der Phosphorsäurebestimmungen in der Praxis wird nach Seite 328) ausgeführt. Die dabei erhaltenen sauren und ammoniakalischen molybdänhaltigen Filtrate bewahrt man getrennt auf und verarbeitet sie später wie folgt. Man bringt in eine große weithalsige Flasche 250 *ccm* starkes Ammoniak, zu welchem man die gesammelten molybdänhaltigen Filtrate gießt. Es entsteht entweder sofort oder nach einigem Stehen eine kristallinische Ausscheidung von fast reiner Molybdänsäure. Ist die Flasche beinahe voll, so macht man die Flüssigkeit fast neutral und läßt den Niederschlag sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit, welche nur noch ganz wenig Molybdänsäure enthält, ab, bringt den Niederschlag auf eine Nutsche, wäscht einmal mit Wasser aus, (nicht öfter, denn sonst geht die Molybdänsäure wieder in Lösung) und saugt möglichst trocken. Nun behandelt man den Niederschlag mit möglichst wenig Ammoniak, wobei sich die Molybdänsäure leicht unter Erwärmung auflöst, während Eisen- und Aluminiumhydroxyd, Magnesia und Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Diese werden abfiltriert und das Filtrat mit destilliertem Wasser verdünnt, bis die Lösung bei 17° C ein spezifisches Gewicht von $1.11 = 14^{\circ}$ Bé. erhält. Sie enthält dann genau 150 *g* Ammonmolybdat im Liter. Verdünnt man 1 *l* dieser Lösung auf 5 *l*, so erhält man die auf Seite 329 beschriebene 3₁₀ige Ammonmolybdatlösung.

Bestimmung von Phosphor in Nichtelektrolyten.

(Organ. Subst.)

Die Substanz wird nach Carius (S. 239) mit konzentrierter Salpetersäure im Rohre erhitzt, wobei sich der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert. Den Röhreninhalt spült man in ein Becherglas und bestimmt die Phosphorsäure, nach dem Neutralisieren der Flüssigkeit mit Ammoniak, nach Seite 327 oder 328.

¹⁾ Zeitschr. anal. Ch. XXXIII (1894), S. 341.

Trennung der Phosphorsäure von den Metallen.

1. Trennung von den Metallen der Gruppe I und II.

Man leitet Schwefelwasserstoff in die salzsaure¹⁾ Lösung, wobei alle Glieder dieser zwei Metallgruppen als Sulfide gefällt werden, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt.

Von Blei läßt sich die Phosphorsäure leicht trennen durch Fällen des ersteren mittels Schwefelsäure als Bleisulfat.

2. Trennung von den Metallen der Gruppe III.

a) Man scheidet zunächst die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat ab, nach Seite 328. Um die Metalle zu bestimmen, dampft man das molybdänhaltige, phosphorsäurefreie Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure zur Syrupkonsistenz ein, erhitzt sorgfältig über freier Flamme, bis die Salpetersäure völlig vertrieben ist, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, bringt die Lösung in eine Druckflasche, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verschließt hierauf die Flasche und erhitzt einige Zeit im Wasserbade, wobei sich das Molybdän prächtig grobflockig abscheidet. Nun läßt man erkalten, öffnet die Druckflasche ganz langsam und filtriert das Molybdänsulfid ab. Das Filtrat ist nunmehr frei von Phosphorsäure und Molybdänsäure und kann zur Bestimmung der Metalle nach Seite 69—122 verwendet werden.

b) Man scheidet die Phosphorsäure wie sub a) ab, macht das Filtrat schwach ammoniakalisch, leitet Schwefelwasserstoff ein, läßt einige Zeit stehen, bis die Lösung rotgelb erscheint, filtriert und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Die Metalle befinden sich alle im Niederschlag, das Molybdän im Filtrat als Sulfosalz.

Bemerkung: Bei Gegenwart von Nickel geht meistens wegen der Löslichkeit des Nickelsulfids in Schwefelammonium etwas Nickel in das Filtrat über, weshalb Methode a) in diesem Falle bessere Resultate liefert.

Trennung von Eisen, Kobalt, Mangan und Zink.

Falls die Lösung Eisen in der Ferriform enthält, säuert man sie mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefelwasserstoff, fügt für je 1 g des Oxydgemisches 3 g Weinsäure hinzu, macht schwach ammoniakalisch und läßt über Nacht in einem verkorkten Kolben stehen. Der Niederschlag enthält alle Metalle als Sulfide, frei von Phosphorsäure. Man filtriert, wäscht mit ammoniumsulfidhaltigem Wasser, bringt den Niederschlag durch Behandeln mit Säure in Lösung und verarbeitet diese nach Seite 112 und Seite 119.

¹⁾ Silber wird, wenn vorhanden, als Chlorsilber gefällt, abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Trennung von Chromsäure.

Die Lösung säuert man, wenn sie freies Alkali oder Alkalikarbonat enthält, schwach mit verdünnter Salpetersäure an, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nach Seite 327.

3. Trennung von Kalzium, Strontium, Baryum, Magnesium und den Alkalien.

Die salzsaure Lösung wird mit Ammonkarbonat versetzt, bis eine geringe bleibende Trübung¹⁾ entsteht, die man durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung bringt. Dann setzt man tropfenweise Ferrichlorid hinzu, bis die über dem entstehenden, gelblich-weißen Niederschlage des Ferriphosphats befindliche Flüssigkeit deutlich braun gefärbt erscheint, verdünnt auf 300—400 *ccm* mit heißem Wasser, erhitzt zum Sieden, erhält eine Minute im Sieden, filtriert und wäscht mit heißem ammonazetathaltigem Wasser vollständig aus. In dem Filtrat befinden sich nun die alkalischen Erden oder Alkalien, welche nach dem Verjagen der Ammonsalze und Lösen des Rückstands in Salzsäure nach Seite 65 ff. und 37 bestimmt werden. Im Niederschlage befindet sich die Phosphorsäure.

Thioschwefelsäure = $H_2S_2O_3$; Mol.-Gew. = 114.136.

Bestimmungsform: Baryumsulfat ($BaSO_4$).

Man versetzt die wässrige Lösung des Alkalithiosulfats mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder mit ammoniakalischer Perkarbonatlösung, erwärmt längere Zeit im Wasserbade, erhitzt zum Sieden bis zur völligen Zerstörung des Wasserstoffperoxyds, säuert mit Salzsäure schwach an und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid als Baryumsulfat, das gewogen wird. 2 Mol. $BaSO_4$ entsprechen 1 Mol. $H_2S_2O_3$.

Weit rascher und eleganter bestimmt man die Thioschwefelsäure auf maßanalytischem Wege (vgl. II. Teil, Jodometrie).

Die übrigen Säuren dieser Gruppe: die arsenige-, Arsen-, Vanadin- und Chromsäure sind bereits bei den Metallen behandelt worden, und die Perjodsäure wird genau so wie die Jodsäure (vgl. S. 326) bestimmt.

¹⁾ Sind neben Phosphorsäure nur Alkalien anwesend, so wird auf Zusatz von Ammonkarbonat keine Trübung entstehen. In diesem Falle neutralisiert man die Flüssigkeit genau mit Ammonkarbonat.

Gruppe V.

Salpetersäure, Chlorsäure und Perchlorsäure.

Salpetersäure = HNO_3 ; Mol.-Gew. = 63·018.

Bestimmungsformen: Nitronnitrat ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3), Stickstoffpentoxyd (N_2O_5), Ammoniak (NH_3), Stickoxyd (NO) und maßanalytisch.

1. Bestimmung der Salpetersäure als Nitronnitrat nach M. Busch.*¹⁾

Die von M. Busch entdeckte Base Diphenylendaniolhydrotriazol, der Kürze halber „Nitron“ genannt, bildet mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 , welches zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung der Sulfosäure dienen kann.

Ausführung:

Die Substanz, die ca. 0·1 g Salpetersäure enthält, löst man in 80—100 *ccm* Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, erhitzt fast zum Sieden und gibt in einem Guß 10—12 *ccm* Nitronazetatlösung²⁾ hinzu. Nach 1½—2stündigem Stehen in Eiswasser, gießt man die überstehende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und spült dann den Niederschlag mit der Mutterlauge in den Tiegel und saugt gut ab. Hierauf wäscht man mit 10—12 *ccm* Eiswasser, das man in kleinen Portionen zusetzt und jedesmal gut absaugt. Man trocknet noch bei 110° bis zur Gewichtssubstanz und wägt. War das Gewicht der angewandten Substanz a, das des Nitronnitrats p, so berechnet sich der Gehalt an NO_3 wie folgt:

$$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3 : \text{NO}_3 = p : s$$

$$s = \frac{\text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot p$$

und in Prozenten:

$$a : \frac{\text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{NO}_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3} \cdot \frac{p}{a} = \frac{6201}{375 \cdot 186} \cdot \frac{p}{a} = 16 \cdot 5277 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{NO}_3$$

¹⁾ M. Busch, B. B. 38 (1905), S. 861. — Vgl. auch A. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 494.

²⁾ Das Reagenz, Nitronazetat, bereitet man durch Lösen von 10 g Nitron (das von E. Merck in Darmstadt hergestellt wird) in 100 *ccm* 5%iger Essigsäure. Die meist rötlich gefärbte Lösung hält sich in dunkler Flasche lange Zeit unverändert.

Bemerkung. Störend auf die Bestimmung der Salpetersäure nach der Nitronmethode wirken: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, salpetrige Säure, Chromsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, und von seltener vorkommenden Säuren: Rhodanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferrizyanwasserstoffsäure, sowie Pikrin- und Oxalsäure. Alle diese Säuren bilden mehr oder weniger schwerlösliche Nitronsalze; sie dürfen daher nicht zugegen sein oder man muß sie vor der Fällung der Salpetersäure entfernen oder zerstören.

Bromwasserstoff zerstört man, indem man der neutralen Lösung so lange tropfenweise Chlorwasser zusetzt und kocht, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt.

Jodwasserstoff wird entfernt, indem man der neutralen Lösung Kaliumjodat im Überschuß zusetzt, mit Essigsäure ansäuert und kocht, bis das ausgeschiedene Jod vertrieben ist. Die Jodsäure schadet nicht, denn Nitronjodat ist leicht löslich.

Salpetrige Säure wird entfernt, indem man die konzentrierte Lösung (0.2 g Substanz in 5—6 ccm Wasser gelöst) auf feinpulverisiertes Hydrazinsulfat tropfen läßt.

Chromsäure wird durch Hydrazinsulfat reduziert.

Um einen Begriff von der Löslichkeit der verschiedenen Nitronsalze zu geben, führe ich folgende angenährte Zahlen an:

100 ccm schwach angesäuertes Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur

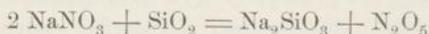
ca. 0.0099 g Nitronnitrat,	entsprechend 0.0017 g HNO_3
" 0.61 g Nitronbromid,	" 0.125 g HBr
" 0.017 g Nitronjodid,	" 0.005 g HJ
" 0.19 g Nitronnitrit,	" 0.022 g HNO_2
" 0.06 g Nitronchromat,	" 0.011 g $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
" 0.12 g Nitronchlorat,	" 0.022 g HClO_3
" 0.008 g Nitronperchlorat,	" 0.002 g HClO_4
" 0.04 g Nitronrhodanat,	" 0.007 g HCNS .

Diese Zahlen machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit; sie geben nur die ungefähre Größenordnung an. Jedenfalls ist die Löslichkeit des Nitrats etwas zu hoch, die der übrigen Salze zu niedrig gegriffen, denn nach den Angaben von Busch reagiert die Salpetersäure bei der angegebenen Konzentration gerade noch, die übrigen Säuren nicht mehr auf Nitronazetat.

Aus der nicht unerheblichen Löslichkeit des Nitronnitrats, sollte man bei der Bestimmung der Salpetersäure zu niedrige Resultate erwarten. Dies ist aber nach Busch und Gutbier nicht der Fall, weshalb man annehmen muß, daß das Nitronnitrat etwas Nitronazetat okkludiert enthält, wodurch der durch unvollständige Fällung entstehende Fehler kompensiert wird.

2. Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoffpentoxyd nach Reich.¹⁾

Diese Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines innigen Gemisches des trockenen Nitrats mit überschüssiger Kieselsäure Stickstoffpentoxyd nach der Gleichung

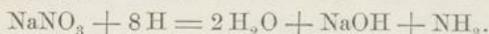


entweicht, dessen Menge sich aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Glühen ergibt.

Diese Methode findet nur eine beschränkte Anwendung, weil das zu untersuchende Nitrat außer Salpetersäure keinen flüchtigen Bestandteil enthalten darf, ein Fall, der in der Praxis selten vorkommt.

3. Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak.

Am häufigsten wird die Salpetersäure in alkalischer Lösung mittels Aluminium oder Zink, am besten aber mittels der Devardaschen Legierung (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 6) zu Ammoniak reduziert:



Nach der Reduktion wird die Lösung destilliert, das entstandene Ammoniak am einfachsten in titrierter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure durch titrierte Lauge zurückgemessen und aus dem Verbräuche an Säure das Ammoniak, beziehungsweise die Salpetersäure berechnet; oder man fängt das Ammoniak in Salzsäure auf und bestimmt es schließlich nach Seite 50 als Platinsalmiak oder als Platin.

Ausführung der Salpetersäurebestimmung nach Devarda.²⁾

0.5 g des Nitrats bringt man in einen 600—800 ccm fassenden Erlenmeyerkolben *K*, Fig. 68, löst in 100 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewichte 1.3 und hierauf 2—2½ g pulverisierte Devardasche Legierung³⁾ hinzu und verbindet sofort mit dem Destillationsapparat, wie in der Figur ersichtlich. Die Péligrötöhre (*A*) ist nach dem Vorschlage von F. Pannertz⁴⁾ konstruiert. Der linke Schenkel derselben ist mittels einer gebogenen Röhre mit der mittleren Kugel verbunden, wodurch ein stoßweises Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden wird. Die Gasenbindungs-röhre (aus Kaliglas bestehend), welche den Destillationskolben *K* mit der Péligrötöhre *A* verbindet, hat ca. 1 cm Durch-

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. 1 (1862), S. 86.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIII (1894), S. 113.

³⁾ Die Devardasche Legierung kann in vorzüglicher Qualität von der Aluminiumfabrik in Neuhausen bezogen werden.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIX (1900), S. 318.

messer und ist innerhalb des Destillationskolbens mit einer seitlichen Öffnung (*o*) versehen, wodurch in wirksamster Weise vermieden wird, daß die alkalische Flüssigkeit von dem überdestillierenden Ammoniak mitgerissen wird. Man beschickt die Péligrötröhre *A* mit 20 *ccm*, und die Röhre *B* mit 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ normaler Schwefelsäure.¹⁾ *A* und *B* sind mittels eines T-Rohres verbunden, wovon das obere Ende einen mit Quetschbahn versehenen Gummischlauch trägt, was das Hineinhängen eines Stüchchens roten Lackmuspapiers gestattet.

Ist der Apparat wie oben beschrieben, beschickt, so erhitzt man den Kolben *K* gelinde, um die sonst nur langsam eintretende Reaktion einzuleiten, entfernt dann die Flamme und überläßt den

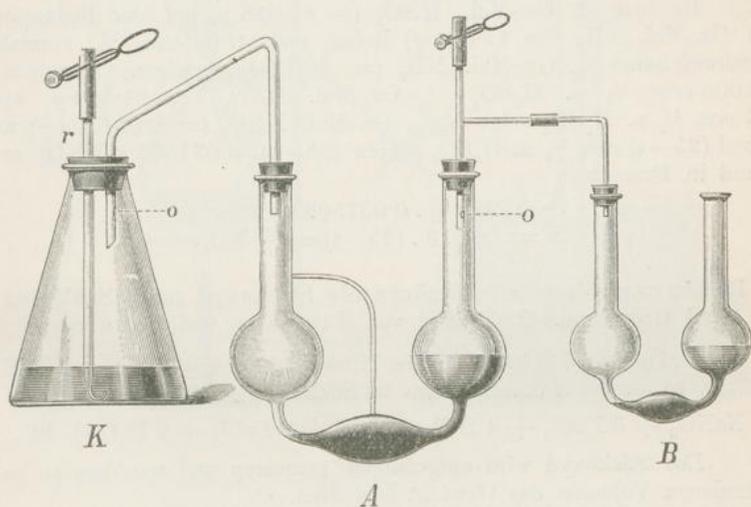


Fig. 68.

Apparat sich selbst. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, was man an der Abnahme der Wasserstoffentwicklung erkennen kann. Nun erhitzt man langsam zum Sieden und erhält so, bis ca. die Hälfte der in *K* vorhandenen Flüssigkeit nach *A* hinüber destilliert ist, wozu ca. $\frac{1}{2}$ Stunde nötig ist. Während der letzten 10 Minuten leitet man durch das Rohr *r* einen langsamen Luftstrom, der vorher eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert hat.

Hat man die Destillation richtig geleitet, so ist alles Ammoniak nach *A* übergetrieben; keine Spur gelangt nach *B* und das in dem T-Rohre befindliche rote Lackmuspapier zeigt keine Spur von Bläunung.

¹⁾ Die Péligrötröhre faßt ca. 250 *ccm*. Die 20 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 sind so weit mit Wasser zu verdünnen, daß die Röhren unterhalb der Kugeln beider Schenkel durch die Flüssigkeit eben abgesperrt sind. Ebenso die 5 *ccm* in *B*.

Ist die Destillation fertig, so öffnet man den Quetschhahn auf dem Rohre *r* und entfernt die Flamme und den Destillationskolben. Nun versetzt man den Inhalt von *A* mit etwas Helianthin, wodurch sich die Flüssigkeit rot färbt, gießt den Inhalt von *B* zu *A*, spült *B* mit Wasser aus, titriert die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ normaler Kalilauge ¹⁾ zurück, also bis zur Gelbfärbung, und berechnet die Salpetersäure wie folgt:

Vorgelegt waren 25 *ccm* $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure. Zum Zurücktitrieren waren *t ccm* $\frac{1}{2}$ normale Kalilauge erforderlich, folglich waren 25—*t ccm* $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure durch das aus 0.5 *g* des verwendeten Nitrats entwickelte Ammoniak neutralisiert.

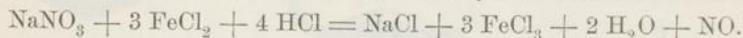
Da nun 1 Gr.-Mol. HNO_3 (= 63.018 *g*) bei der Reduktion 1 Gr.-Mol. NH_3 (= 17.034 *g*) liefert und 1000 *ccm* $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Gr.-Mol. NH_3 (= 8.517 *g*) anzeigt, so zeigen: 1000 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Gr.-Mol. HNO_3 (= 31.509 *g*) an, 1 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 zeigt $\frac{1}{2000}$ Gr.-Mol. HNO_3 (= 0.031509 *g*) an und (25—*t ccm* $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 zeigen (25—*t*). 0.031509 *g* HNO_3 an, und in Prozenten:

$$0.5 : (25-t) \cdot 0.031509 = 100 : x$$

$$x = 6.3018 \cdot (25-t) = \% \text{NO}_3.$$

Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach Schlösing und Grandeau. (Modifiziert von Tiemann und Schulze.) ²⁾

Prinzip: Erhitzt man ein Nitrat mit Ferrochlorid und Salzsäure, so wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert:



Das Stickoxyd wird aufgefangen, gemessen und aus dem so gefundenen Volumen das Gewicht berechnet.

Die Schlösingsche Methode, in ihrer ursprünglichen Form, ³⁾ hat wegen des erforderlichen Apparats wenig Beachtung in der analytischen Chemie gefunden; in der von Grandeau ⁴⁾ angegebenen Modifikation jedoch ist sie eine der besten Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure.

Der hiezu erforderliche Apparat ist in Fig. 69 abgebildet und besteht aus dem 150 *ccm* fassenden Zersetzungskolben *K*, der mittels eines doppelt durchbohrten Gummipfropfens verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht das Rohr *b*, welches genau an der unteren Fläche des Pfropfens abgeschnitten ist; durch die andere Bohrung

¹⁾ Über die Bereitung der halbnormalen Schwefelsäure und Kalilauge, vgl. II. Teil, Alkalimetrie.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. IX (1870), S. 401 und B. B. VI. (1873), S. 1041.

³⁾ Annales de chim. et de phys. [3] 40, 479 (1853).

⁴⁾ Grandeau. Analyse chimique appliquée à l'agriculture.

geht das Rohr *a*,¹⁾ das $1\frac{1}{2}$ *cm* unterhalb des Pfropfens in einer etwa *1 mm* weiten Spitze endet. Das Rohr *b* ist mittels eines *5 cm* langen Gummischlauches und Drahtligaturen, wie in der Figur ersichtlich, mit einem zweiten Rohre verbunden, dessen unteres Ende *5 cm* weit in das Meßgefäß emporragt und mit einem Kautschukschlauch überzogen ist. Das Rohr *a* steht ebenfalls mittels eines Schlauches mit einem geraden Rohre in Verbindung.

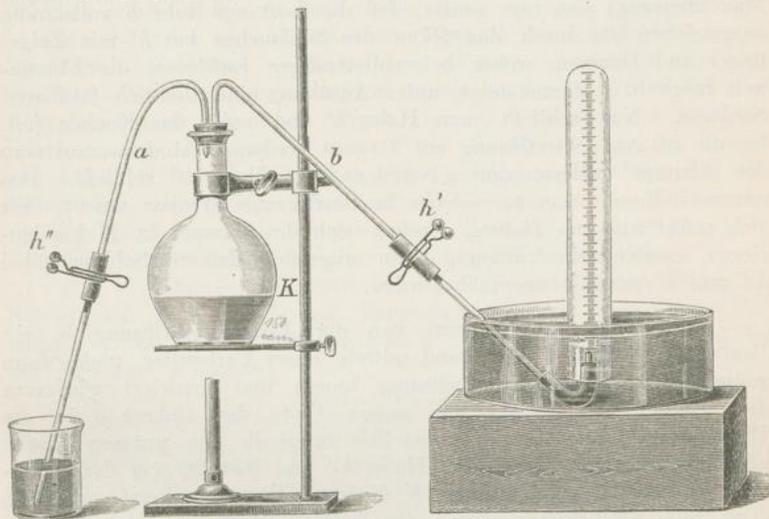


Fig. 69.

Erforderliche Lösungen.

1. Eine Nitratlösung von bekanntem Gehalte. Man löst 2.0232 *g* durch Umkristallisieren gereinigten und bei 160° getrockneten Salpeters zu 1 *l.* 50 *ccm* dieser Lösung entwickeln bei 0° und 760 *mm* 22.41 *ccm* *NO*.
2. Eisenchlorürlösung, erhalten durch Lösen von 20 *g* Eisen (Nägel) in 100 *ccm* Salzsäure von der Dichte 1.124 .
3. Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.1 .

Ausführung der Bestimmung.

Zunächst gießt man 10 *ccm* Wasser in *K* und markiert den Stand außen an der Wandung mit einem Farbstifte, dann noch 40 *ccm* Wasser und markiert abermals den Stand.

¹⁾ Grandeau hatte an Stelle eines Rohres *a* eine Trichterröhre mit Hahn angebracht. Tiemann und Schulze ersetzen das Trichterrohr durch die Röhre *a*, welche sicherer funktioniert.

Nun gießt man das Wasser aus und bringt genau 50 *ccm* der normalen Nitratlösung in *K*, setzt den Pfropfen mit den beiden Röhren *a* und *b* dicht auf, öffnet die Quetschhähne *h'* und *h''* und erhitzt den Inhalt des Kolbens über freier Flamme zum Sieden (man verwende kein Drahtnetz, sondern lasse die Flamme direkt auf das Glas spielen), bis keine Luftblasen mehr aus dem unteren Ende von *b* durch das ausgekochte Wasser der Wanne emporsteigen. Man überzeugt sich nun weiter, daß die Luft aus Rohr *b* vollständig ausgetrieben ist, durch Zudrücken des Schlauches bei *h'* mit Zeigefinger und Daumen, wobei, bei vollständiger Luftleere, die Flüssigkeit rasch in *b* zurücksteigt, unter Ausübung eines deutlich fühlbaren Schlages. Nun schließt man Hahn *h'* und setzt das Kochen fort, bis die 50 *ccm* Nitratlösung auf 10 *ccm* verdampft sind, worauf man die Flamme entfernt und gleichzeitig Hahn *h''* schließt. Das untere Rohrende von *a*, welches in destilliertes Wasser taucht, füllt sich sofort bis zum Hahne. Indem sich die Dämpfe in *K* kondensieren, entsteht ein Vakuum, daran erkennbar, daß die Schläuche bei *h''* und *h'* zusammengepreßt werden.

Jetzt gießt man 30 *ccm* von der Eisenchlorürlösung in ein Becherglas, markiert den Stand mittels eines Farbstiftes, gießt dann weitere 20 *ccm* Eisenchlorürlösung hinein und markiert wiederum den Stand. Man taucht das untere Ende des Rohres *a* in die Eisenchlorürlösung ein, bis dasselbe unterhalb der unteren Marke zu stehen kommt, lüftet den Hahn *h''* und läßt 20 *ccm* der Eisenchlorürlösung in den Kolben *K* fließen. Hierauf ersetzt man das Glas mit Eisenchlorür durch ein bereit gehaltenes Glas, welches ausgekochtes, kaltes destilliertes Wasser enthält. Man läßt das Rohrende von *a* nicht senkrecht in das Wasser hängen, sondern so schief wie möglich. Dadurch fließt die spezifisch schwere Eisenchlorürlösung, welche die Röhre *a* anfüllt, in das Wasser, während reines Wasser in die Röhre steigt. Ist der untere Teil von *a* mit reinem Wasser angefüllt, so taucht man ihn in ein mit Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1:1 gefülltes Becherglas und läßt ca. 20 *ccm* davon in *K* eintreten und zuletzt noch 3—4 *ccm* Wasser, um die Salzsäure aus *a* zu verdrängen. Nun füllt man ein 50 *ccm* fassendes Meßgefäß mit ausgekochtem Wasser, stülpt es über das untere Ende von *b*, wie in der Figur angegeben, und erhitzt von neuem den Inhalt des Kolbens *K*. Sobald die zusammengepreßten Schläuche sich aufzublähnen beginnen, öffnet man *h'*, indem man den Schlauch gleichzeitig mit den Fingern zupreßt. Steigt die Flüssigkeit in *b* nicht mehr, so läßt man den Schlauch los, wobei das sich entwickelnde NO sich ruhig in dem Meßgefäß anzusammeln beginnt. Nachdem ca. die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, findet keine merkliche NO-Entwicklung mehr statt und doch zeigt

die braune Farbe der Lösung, daß sich noch Stickoxyd in derselben befindet. Um dieses zu gewinnen, entfernt man die Flamme, schließt h' und läßt abkühlen. Durch das nun entstehende Vakuum wird der letzte Rest Stickoxyd leicht aus der Flüssigkeit entfernt. Man erhitzt wieder zum Sieden, öffnet h' , sobald der Schlauch sich aufzublähen beginnt und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeit im Kolben die unterste Marke erreicht hat. Nun entfernt man die Flamme, schließt h' und bringt das Meßgefäß mit dem Stickoxyd in einen Zylinder mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur. Damit das Meßgefäß nicht in dem Wasser untersinke, befestigt man am obersten Ende desselben einen großen Kork, so daß das Rohr im Wasser schwimmt. Nach 15—20 Minuten zieht man die Röhre mittels des Korkes so weit in die Höhe, daß das innere und äußere Niveau den gleichen Stand einnimmt und liest das Volumen ab. Gleichzeitig notiert man die Temperatur des Wassers im Zylinder (man läßt während der ganzen Zeit ein empfindliches, richtiges Thermometer darin hängen) und den Barometerstand.

Das so gefundene Volumen wird auf 0° und 760 mm reduziert. Beträgt bei $t^\circ\text{ C}$ und $B\text{ mm}$ Barometerstand das beobachtete Volumen V , und ist v die Wassertension bei der Temperatur t° , so ist das reduzierte Volumen:

$$V_0 = \frac{V(B - v) \cdot 273}{760 (273 + t)} \text{)}$$

Da nun 50 ccm der empirisch-normalen Kaliumnitratlösung 0.10116 g KNO_3 enthalten und diese 0.06201 g NO_3 entsprechen, so zeigen die entwickelten $V_0\text{ ccm}$ Stickoxyd 0.06201 g NO_3 an.

Nun führt man denselben Versuch mit 50 ccm der unbekanntem Nitratlösung aus, welche stets so herzustellen ist, daß sie ungefähr dieselbe Menge Stickoxyd, wie 50 ccm der Normallösung entwickelt. Man habe bei $t'^\circ\text{ C}$ und $B'\text{ mm}$ Barometerstand das Volumen V' Stickoxyd erhalten, w' = Wassertension bei t' . Das reduzierte Volumen ist daher gleich:

$$V'_0 = \frac{V'(B' - w') \cdot 273}{760 (273 + t')}$$

Nun verhält sich:

$$V_0 : 0.06201 = V'_0 : x$$

$$x = \frac{V'_0 \cdot 0.06201}{V_0} = \text{g NO}_3 \text{ in } 50\text{ ccm Lösung.}$$

Bemerkung: Es ist nicht zulässig, aus dem gefundenen Volumen des Stickoxyd direkt das Gewicht des NO_3 zu berechnen,

¹⁾ Man führt drei oder vier Versuche mit der Normallösung aus und nimmt das Mittel.

weil stets etwas NO im Zersetzungskolben zurückbleibt und man daher zu niedrige Zahlen finden würde. Nach der oben geschilderten Weise wird dieser Fehler eliminiert und die erhaltenen Resultate fallen richtig aus.

L. L. de Koninck¹⁾ hat einen Apparat konstruiert, der ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Zersetzungskolben vermeidet und zugleich gestattet, eine Reihe von Versuchen hintereinander auszuführen, ohne den Apparat inzwischen zu reinigen und luftleer zu kochen.

Ich verweise auch auf die Arbeit von P. Liechti und E. Ritter.²⁾

Bestimmung des Salpetersäuregehaltes eines Trink- oder Mineralwassers.

100—300 *ccm* des zu untersuchenden Wassers verdampft man auf ca. 40 bis 50 *ccm* in einer Porzellanschale, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu und hierauf tropfenweise salpetersäurefreie verdünnte Salzsäure, bis eben zur Rotfärbung. Zu der so erhaltenen schwachsauren Lösung fügt man einige Tropfen Sodalösung, um sie ganz schwach alkalisch zu machen, (die Lösung wird gelb) spült den ganzen Inhalt der Schale in den Zersetzungskolben K (Fig. 69) und verfährt genau wie auf Seite 345 angegeben, mit dem Unterschiede, daß man das Gas nicht über Wasser, sondern über ausgekochter 10%iger Natronlauge auffängt. Dies ist zu empfehlen, damit das sich gleichzeitig entwickelnde Kohlendioxyd sicher absorbiert wird.

Nachdem man mit dem fraglichen Wasser die Zersetzung ausgeführt hat, wiederholt man den Versuch mit einer solchen Menge der normalen Salpetersäurelösung, welche ungefähr dieselbe Menge Stickoxyd entwickelt, wie das Wasser. Die Berechnung geschieht wie oben angegeben.

Bemerkung: Bei Trinkwässern ist ein Neutralisieren der eingedampften Wasserprobe nicht absolut nötig, unerlässlich aber bei alkalischen Mineralwässern, weil bei Einführung der Salzsäure eine so heftige Kohlendioxydentwicklung entsteht, daß der Kolben leicht platzen könnte.

Für die Bestimmung der Salpetersäure auf maßanalytischem Wege vgl. II. Teil, Azidimetrie, und für die Bestimmung derselben nach Lunge, III. Teil.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 33, (1894), S. 300.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 42, (1903), S. 205.

Chlorsäure = HClO_3 ; Mol.-Gew. = 84.458.

Bestimmungsformen: Chlorsilber (AgCl), maßanalytisch und gasvolumetrisch.

Um die Chlorsäure als Chlorsilber zu bestimmen, muß sie zuvor mittels Ferrosulfat oder Zink zu Chlorid reduziert werden.

Die Reduktion durch Ferrosulfat.

Man löst ca. 0.3 g des Chlorats in 100 *ccm* Wasser, versetzt mit 50 *ccm* einer Ferrosulfatlösung, welche im Liter 100 g kristallisiertes Ferrosulfat gelöst enthält, erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden und erhält bei dieser Temperatur 15 Minuten lang. Nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis das ausgeschiedene basische Ferrosulfat in Lösung geht, fällt in der Kälte mit Silbernitrat, filtriert und wägt das Silberchlorid.

1 g Silberchlorid entspricht 0.8551 g KClO_3 .

Die Reduktion durch Zink.

Obleich die Chlorate in neutraler Lösung durch Zink oder Devardasche Legierung zu Chlorid reduziert werden, so empfiehlt es sich nicht, bei der quantitativen Bestimmung so zu verfahren. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die Reduktion in schwach essigsaurer Lösung mit Zinkstaub vornimmt. Man versetzt die nicht zu verdünnte Chloratlösung mit Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaktion und dann mit Zinkstaub im Überschusse, erhitzt zum Sieden und erhält 1 Stunde lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis sich alles Zink löst, filtriert wenn nötig, fällt mit Silbernitrat und wägt das Chlorsilber.

Bemerkung: Diese Methode liefert genaue Resultate, steht aber der obigen Methode nach, weil sie viel länger dauert.

Alkalichlorate lassen sich durch Glühen, sei es im offenen Tiegel oder im Kohlensäurestrom, nicht ohne Verlust in Chlorid verwandeln. Es entweicht hierbei stets Chlor und etwas Alkali, so daß man im Rückstand (auch nach dem Eindampfen mit Salzsäure) zu wenig Alkalichlorid findet. L. Blangey fand in diesem Laboratorium Zahlen, welche von dem theoretischen Werte um — 0.3% bis — 1.1% abwichen.

Nach den beiden folgenden Methoden lassen sich Alkalichlorate quantitativ in Chlorid verwandeln:

a) Durch Eindampfen mit Salzsäure.

Man versetzt das Chlorat in einem gewogenen Porzellantiegel mit Salzsäure (1:3), bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im

Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Nun spült man das Uhrglas ab, verdampft im Wasserbade zur Trockene, bedeckt hierauf den Tiegel, erhitzt gelinde über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepiration und wägt nach dem Erkalten. So fand L. Blangey im Mittel von vier Versuchen 100·02% des theoretischen Wertes.

b) Durch Abrauchen mit Salmiak.

Man versetzt das Alkalichlorat in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge reinen Salmiaks, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt sorgfältig über freier Flamme, indem man diese fortwährend hin und her bewegt, bis aller Salmiak vertrieben ist, und wägt. L. Blangey fand so im Mittel von zwei Versuchen 100·06% des theoretischen Wertes.

Perchlorsäure = HClO_4 ; Mol.-Gew. = 100·458.

Bestimmungsform: Chlorsilber (AgCl).

Die Perchlorate lassen sich weder durch Ferrosulfat noch durch Zink, noch durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure¹⁾ zu Chlorid reduzieren. Durch Glühen geht stets Chlor und Alkalichlorid fort, so daß auch dieses Verfahren nicht verwendet werden kann; man hat dabei Fehler bis zu 1% zu gewärtigen. Dagegen lassen sich die Perchlorate entweder nach Winteler, durch Erhitzen im Rohre mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat, also analog der Bestimmung der Halogene in Nichtelektrolyten nach Carius (Vgl. S. 239), oder noch viel eleganter, nach L. Blangey durch Abrauchen mit Salmiak glatt zu Chlorid reduzieren.

Umwandlung von Alkaliperchloraten in Chlorid durch Abrauchen mit Salmiak.

Durch zweimaliges Abrauchen eines innigen Gemisches von 0·5 g Kaliumperchlorat mit $1\frac{1}{2}$ —2 g Salmiak²⁾ in einem mit Uhrglas bedeckten Platintiegel, gelingt es leicht, dasselbe quantitativ zu Chlorid zu reduzieren; man muß nur Sorge tragen, daß das zurückbleibende Chlorid nicht schmilzt. Dabei wird der Platintiegel erheblich angegriffen, was aber für die Genauigkeit der Resultate ohne Belang ist. L. Blangey fand auf diese Weise 100·06 und bei einem zweiten Versuche 100·08% des theoretischen Wertes. Als aber

¹⁾ Durch Eindampfen mit Salzsäure findet merkliche Gewichtsabnahme statt, ohne daß dabei Chlor entwickelt wird. Es wird jedenfalls Perchlorsäure in Freiheit gesetzt, die sich in geringer Menge verflüchtigt.

²⁾ Zum Abrauchen von 2 g NH_4Cl sind $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden erforderlich.

das Abrauchen dreimal im Porzellantiegel vorgenommen wurde, war die Reduktion nicht annähernd vollendet;¹⁾ es war daher zu vermuten, daß das Platin hierbei die Rolle eines Katalysators spiele, was sich auch bestätigte. Als nämlich 0.4767 g KClO_4 mit $1\frac{1}{2}$ g Salmiak (im Porzellantiegel gemischt), mit 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäurelösung (0.0918 g Platin enthaltend) im Wasserbade getrocknet, dann bis zur Verjagung des Chlorammoniums erhitzt und der erhaltene Rückstand zwei weitere Male mit je $1\frac{1}{2}$ g festen Salmiak abgeraucht wurde, blieben 0.2572 g Chlorkalium zurück, entsprechend 100.24% KClO_4 . Durch abermaliges Abrauchen dieses Rückstands mit $1\frac{1}{2}$ g Salmiak fand keine weitere Gewichtsabnahme statt²⁾.

Bestimmung von Perchlorsäure neben Chlorsäure.

In einer Portion reduziert man das Chlorat, nach Seite 349, mit Ferrosulfat und bestimmt das entstandene Chlorid durch Füllen mit Silbernitrat und Wägen des Chlorsilbers, woraus sich die Chlorsäure berechnen läßt. Eine zweite Probe wird mit Salmiak in einem alten Platintiegel oder auch in einem Porzellantiegel, nach Zusatz von 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäure dreimal mit je der dreifachen Menge Salmiak abgeraucht (wie unter Perchlorsäure angegeben), der Glührückstand mit Wasser ausgezogen, vom Platin abfiltriert, das Gesamtchlor als Chlorsilber bestimmt und aus der Differenz die Perchlorsäure berechnet.

Bestimmung von Perchlorsäure neben Chlorsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die drei Säuren seien als Alkalisalze vorhanden.

In einer Probe bestimmt man das Chloridchlor durch Füllen als Chlorsilber, in einer zweiten Probe das Chloratchlor + Chloridchlor nach Reduktion mit Ferrosulfat und in einer dritten Probe das Gesamtchlor, nach dem Abrauchen mit Salmiak, wie unter Perchlorsäure angegeben.

¹⁾ So gaben 0.4395 g KClO_4 nach dreimaligem Abrauchen mit je 2 g NH_4Cl einen Rückstand von 0.3205 g, während man bei vollständiger Reduktion einen solchen von 0.2365 g hätte erhalten sollen.

²⁾ Häufig sammelt sich auf dem den Tiegel bedeckenden Uhrglase ein geringer Anflug von Alkalichlorid, der bestimmt werden muß. Man wägt das Glas + dem Anflug, wäscht mit Wasser und ermittelt, nach dem Trocknen, das Gewicht des Uhrglases; die Differenz gibt die Menge des Alkalichlorids an. Diese Menge ist übrigens sehr klein; sie beträgt höchstens einige Bruchteile eines Milligramms. Bei sehr sorgfältigem Abrauchen des Salmiaks sublimiert keine Spur des Alkalichlorids auf das Uhrglas.

Gruppe VI.

Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kiesel-
fluorwasserstoffsäure.

Schwefelsäure = H_2SO_4 ; Mol.-Gew. = 98.076.

Bestimmungsform: Baryumsulfat ($BaSO_4$).

17.355!
Theoretisch ist die Bestimmung der Schwefelsäure außerordentlich einfach (man fällt mit Baryumchlorid, filtriert und wägt das Baryumsulfat), praktisch aber oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden.

Je nach der Art und Weise wie das Baryumsulfat abgeschieden wird, erhält man Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung, so daß sich bald zu hohe, bald zu niedrige Resultate ergeben.

Fehler, die bei der Abscheidung des Baryumsulfats entstehen können.

I. Bei der Fällung von Baryumchlorid mit reiner Schwefelsäure.

Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Lösung von Baryumchlorid bei Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure, so enthält der entstehende Niederschlag alles Baryum, mit Ausnahme der sehr kleinen Menge des Baryumsulfats, die in der Fällungsflüssigkeit gelöst bleibt. Wird aber der Niederschlag gewogen, so fallen die Resultate immer zu niedrig aus, auch wenn man den in Lösung gehaltenen Anteil nach Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockene wägt und berücksichtigt. Das Baryumsulfat enthält stets Baryumchlorid in einer Form, die sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Wir wägen also ein Gemisch von Baryumsulfat + Baryumchlorid, und da das Molekulargewicht des letzteren Salzes kleiner als das des Baryumsulfats ist, muß das Resultat zu niedrig ausfallen. Um ein richtiges Resultat zu erhalten, muß man das Chlor in dem Niederschlage durch SO_4 ersetzen, was leicht geschieht durch Befeuchten des Niederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen des Überschusses der letzteren.

Es wird nicht nur das Baryumchlorid mit dem Baryumsulfat niedergefällt, sondern alle Baryumsalze, namentlich das Nitrat und das Chlorat. Diese werden aber durch Abrauchen mit Schwefelsäure leicht in Sulfat verwandelt und schaden daher nicht bei der Baryumbestimmung. Bei der Baryumbestimmung ist es einerlei, wie die Fällung geschieht; ob man die Schwefelsäure tropfenweise oder rasch zusetzt, man erhält stets die nämlichen Resultate.

II. Bei der Fällung von reiner Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Dies ist der umgekehrte Prozeß wie oben, aber hiebei ist es nicht einerlei, ob man die Baryumchloridlösung tropfenweise oder in einem Gusse der Schwefelsäure zusetzt; im ersteren Falle erhält man ohne jegliche Korrektion fast richtige, in letzterem Falle stets viel zu hohe Werte für die Schwefelsäure, weil bei raschem Fällen viel mehr Baryumchlorid in den Niederschlag geht als bei langsamem Fällen.

Um die wahre Menge des Baryumsulfats zu ermitteln, muß man von dem Rohgewichte desselben das Gewicht des darin enthaltenen Baryumchlorids abziehen und das Gewicht des in Lösung gebliebenen Baryumsulfats zuzählen.

Zur Bestimmung des im Niederschlage okkludierten Baryumchlorids kann man verschiedentlich verfahren:

1. Man schmelzt den Niederschlag mit der 4fachen Menge chlorfreier Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, säuert die Lösung mit chlorfreier Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber, das abfiltriert und gewogen wird (vgl. S. 234).

2. Noch genauer verfährt man nach G. A. Hulett u. L. H. Duschack ¹⁾, indem man den größten Teil des Niederschlages nach dem Glühen in eine U-Röhre bringt, deren einer Schenkel zu einer dünnen rechtwinklig umgebogenen Gasentbindungsröhre ausgezogen ist, hierauf konzentrierte chlorfreie Schwefelsäure zusetzt und durch Einstellen in heißes Wasser erwärmt. Das Baryumsulfat löst sich leicht in der warmen konzentrierten Schwefelsäure und das vorhandene Baryumchlorid wird zersetzt. Um die freigewordene Salzsäure zu bestimmen, leitet man beständig einen langsamen Strom von Luft, die vorher Kalilauge passiert hat, durch die Röhre, während die Gasentbindungsröhre in ein starkwandiges Reagenzglas, das mit $\frac{1}{100}$ n. Silbernitrat beschickt ist, taucht. Nach 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden ist aller Chlorwasserstoff aus der Schwefelsäure ausgetrieben.

Nun entfernt man den Zersetzungsapparat, spült die Gasentbindungsröhre mit möglichst wenig Wasser aus und titriert das nichtgefällte Silber nach Gay-Lussac mit $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure zurück (vgl. S. 531).

Zur Bestimmung des gelöst gebliebenen Baryumsulfats dampft man das Filtrat vom Rohbaryumsulfat zur Trockene, befeuchtet der Eindampfrückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtriert den geringen Niederschlag von Baryumsulfat ab und wägt.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 40 (1904), S. 196.

Berechnung des wahren Gewichtes des Baryumsulfats. Angenommen, das Gewicht des Rohbaryumsulfats sei a , die aus der Filtration des Chlors berechnete Baryumchloridmenge b , und die gelöst gebliebene Menge Baryumsulfat c , so ist $a - b + c =$ dem reinen Baryumsulfat.

Nun hat die Erfahrung gelehrt, daß bei der Fällung der reinen Schwefelsäure durch tropfenweises Zusetzen der verdünnten Baryumchloridlösung die Fehler b und c fast gleich und entgegengesetzt sind und daher ist das Rohgewicht a sehr annähernd gleich dem des reinen Baryumsulfats.

III. Bei der Fällung von Sulfaten mit Baryumchlorid.

Hier sind die Verhältnisse viel verwickelter, als bei der Fällung der reinen Schwefelsäure, einmal weil sich das Baryumsulfat in Salzlösungen leichter löst, als in schwach saurem Wasser, und dann namentlich wegen der Fähigkeit des Baryumsulfats, außer Baryumchlorid noch andere Salze zu okkludieren. So enthält Baryumsulfat aus Sulfaten der dreiwertigen Metalle, namentlich aus Ferri-, Aluminium und Chromsulfat erhebliche Mengen dieser Salze ¹⁾, die beim Glühen SO_3 abgeben und Oxyd hinterlassen. Das zurückbleibende Gemenge von $\text{BaSO}_4 + \text{R}_2\text{O}_3$ wiegt, wegen des kleinern Molekulargewichtes des Oxyds, weniger, als wenn alle Schwefelsäure in Form von Baryumsulfat vorhanden wäre, weshalb die Resultate zu niedrig ausfallen.

Man muß in diesen Fällen, vor der Abscheidung der Schwefelsäure, die dreiwertigen Metalle von der Schwefelsäure trennen. Dies geschieht für Ferrieisen durch Fällen der verdünnten, schwach salzsauren Lösung bei ca. 70° mit einem großen Überschusse von Ammoniak ²⁾.

Erst, wenn die dreiwertigen Metalle entfernt sind, schreitet man zur Abscheidung der Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Die zweiwertigen Metallsulfate werden in der Regel nur in sehr geringem Grade von Baryumsulfat okkludiert und es ist daher nicht nötig, das Metall vor der Fällung der Schwefelsäure zu entfernen. Dagegen ist die Anwesenheit von viel Kalzium schädlich, und dasselbe muß stets, wenn in größerer Menge vorhanden, wie z. B. bei stark gipshaltigen Mineralwässern und Zementen durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak entfernt werden. Die Lösung wird hierauf angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt.

¹⁾ P. Jannasch u. Th. W. Richards, Journ.f. prakt. Ch. 39 S. 321, (1889).

²⁾ Um die Bildung von basischem Salz zu verhindern. Vgl. Schwefelbest im Pyrit S. 271. Ferner H. S. Pattinson, Journ. Soc. Ch. Indust. 24 (1905), S. 7. — G. Lunge u. R. Stierlin, Bericht der Internationalen Anal. Kommission in Rom 1906, S. 381. — E. Hintz und H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 31. Die Trennung des Aluminiums und Chroms von Schwefelsäure sollte näher studiert werden.

Bei Gegenwart von Salpetersäure oder Chlorsäure enthält das Baryumsulfat bedeutende Mengen Baryumnitrat, beziehungsweise Chlorat, das durch Auswaschen mit siedendem Wasser nicht entfernt werden kann. Diese Säuren müssen daher vor der Fällung der Schwefelsäure durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden.

Aus allem diesem geht hervor, daß es sich in der Praxis meistens darum handelt, die Schwefelsäure in einer Lösung, die bedeutende Mengen Ammon- oder Alkalichlorid, Ammonium- oder Alkalisulfat neben freier Salzsäure enthält, zu bestimmen. Nun werden Ammonium- und Alkalisulfate auch von Baryumsulfat okkludiert, und zwar umso reichlicher, je konzentrierter die Lösung in bezug auf diese Salze ist. Daraus geht hervor, daß die Fällung des Baryumsulfats stets in sehr verdünnter Lösung vorgenommen werden muß. Da ferner die Löslichkeit mit der Menge der Salzsäure zunimmt, so muß man letztere auf ein Minimum reduzieren; ganz entbehren kann man sie nicht, weil sonst das Baryumsulfat zu feinkörnig ausfällt und alsdann schlecht zu filtrieren ist.

Für eine Schwefelsäuremenge, entsprechend 1—2 g Baryumsulfat, führt man die Fällung in einer Lösung aus, welche 350—400 *ccm* beträgt und 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure ($D = 1.17$) enthält.

Liegt also eine neutrale Lösung vor, so verdünnt man sie auf 350 *ccm* und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure zu.

Liegt eine alkalische Lösung vor, so versetzt man sie mit Methylorange, neutralisiert genau mit Salzsäure und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure zu und verdünnt auf ca. 350 *ccm*.

Liegt endlich eine saure salzhaltige Lösung vor, so verdampft man sie entweder zur Trockene, löst den Eindampfrückstand in 350 *ccm* Wasser und fügt 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu, oder man versetzt sie mit Methylorange, neutralisiert mit Ammoniak und setzt dann 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu.

Ist die Lösung in dieser Weise vorbereitet worden, so führt man die

Fällung der Schwefelsäure aus der ammon- oder alkalischsalzhaltigen Lösung nach E. Hintz und H. Weber aus.

Man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt für jedes Gramm Baryumsulfat 10 *ccm* $\frac{1}{1}$ normaler Baryumchloridlösung, die man auf 100 *ccm* verdünnt und zum Sieden erhitzt hat, in einem Gusse, unter beständigem Umrühren hinzu. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem ¹⁾ Stehen, am besten in der Wärme, filtriert man, wäscht, glüht den Nieder-

¹⁾ Ist nur sehr wenig Baryumsulfat vorhanden, so ist es zu empfehlen, den Niederschlag 12 Stunden vor der Filtration stehen zu lassen.

schlag wie auf Seite 63 angegeben und wägt. Aus dem Gewicht des Rohbaryumsulfats berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Bemerkung. Bei Anwesenheit von Alkali- oder Ammonsalzen darf die Fällung nicht wie bei der reinen Schwefelsäure tropfenweise geschehen, da man nach E. Hintz und H. Weber so stets alkali- oder ammon-sulfathaltige Niederschläge, und infolge dessen zu niedrige Resultate erhält. Erfolgt die Fällung rasch, so geht mehr Baryumchlorid in den Niederschlag über und kompensiert so den Verlust an Gewicht.

Bestimmung der Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten.

Kalzium- und Strontiumsulfat werden durch längere Digestion mit Ammonkarbonat zersetzt, Baryumsulfat nicht. Letzteres muß mit der vierfachen Menge Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit wenig Wasser ausgezogen und das Baryumkarbonat mit Sodalösung gewaschen werden. Nach dem Ansäuern des Filtrats und Wegkochen der Kohlensäure verfährt man wie oben angegeben.

Bleisulfat wird mit Sodalösung gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Das Blei bleibt vollständig als Karbonat zurück, während das Filtrat alle Schwefelsäure enthält, die wie oben angegeben abgeschieden und bestimmt wird.

Handelt es sich um die Bestimmung von Schwefelsäure in Silikaten, so schmelzt man die feingepulverte Substanz mit der sechsfachen Sodamenge, laugt mit Wasser aus, verdampft das Filtrat behufs Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockene, befeuchtet die trockene Masse mit wenig konzentrierter Salzsäure, nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat.

Bestimmung der Schwefelsäure neben löslichen Sulfiden.

Man bringt die Substanz in einen Kolben, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, kocht, unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist und bestimmt im Rückstand die Schwefelsäure.

Diese Bestimmung findet bei Zementanalysen Anwendung. Da die salzsaure Lösung sehr viel Kalk enthält, so fällt man den Kalk (Eisen und Tonerde) durch Ammoniak und Ammonkarbonat, filtriert und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure.

Will man gleichzeitig den Sulfidschwefel bestimmen, so übergießt man die Substanz mit Bromwasser, bis die braune Färbung

des Broms nicht mehr verschwindet, säuert mit Salzsäure an, kocht, um das überflüssige Brom zu verjagen, fällt Eisen, Aluminium und Kalzium mit Ammoniak und Ammonkarbonat und bestimmt die Gesamtschwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die dem Sulfidschwefel entsprechende Baryumsulfatmenge. Für die maÑanalytische Bestimmung der Schwefelsäure vgl. II. Teil.

Fluorwasserstoffsäure = HF; Mol.-Gew. = 20·008.

Bestimmungsformen: Kalziumfluorid (CaF₂). Fluorsilizium (SiF₄), maÑanalytisch und gasvolumetrisch.

1. Bestimmung als Kalziumfluorid.

Liegt freie Flußsäure oder ein saures Fluorid in Lösung vor, so setzt man Natriumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu und dann noch $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ mehr als zur Neutralisation erforderlich ist.¹⁾ Bei neutralen Fluoriden fügt man ca. 1 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Sodalösung hinzu. Die alkalische Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt mit überschüssiger Kalziumchloridlösung, filtriert und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Den aus Kalziumfluorid und Kalziumkarbonat bestehenden Niederschlag trocknet man, bringt so viel davon wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse hinzu und glüht.²⁾ Nach dem Erkalten übergießt man die Masse mit verdünnter Essigsäure in geringem Überschusse, wodurch der Kalk in Azetat verwandelt, das Kalziumfluorid aber nicht angegriffen wird, und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Die trockene Masse nimmt man mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Dann bringt man so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse im Tiegel zu, glüht schwach³⁾ und wägt. Zur Kontrolle raucht man das Kalziumfluorid nach dem Wägen mit möglichst wenig überschüssiger

¹⁾ Es ist immer zu empfehlen, der Lösung einen Überschuß von Natriumkarbonat zuzusetzen, weil man so einen leicht filtrierbaren Niederschlag, bestehend aus Kalziumkarbonat und Kalziumfluorid erhält. Ohne diesen Überschuß an Natriumkarbonat verstopft der schleimige Niederschlag von Kalziumfluorid die Poren des Filters bald so, daß es fast unmöglich ist, die Filtration zu beendigen.

²⁾ Durch das Glühen des Niederschlages wird das Kalziumfluorid dichter und daher leichter filtrierbar.

³⁾ Mit dem Glühen des Kalziumfluorids braucht man nicht zu ängstlich zu sein, denn es ist nur wenig flüchtig; so verloren 0·1289 *g* CaF₂ in einem Platintiegel von ca. 28 *g* Gewicht, nach 40 Minuten langem Glühen mit der Dreiviertels aufgedrehten Flamme eines guten Bunsenbrenners gar nichts an Gewicht. Dagegen konnten beim Erhitzen über der Flamme eines nicht ganz

konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das Kalziumsulfat.

1 g CaF_2 liefert 1.7434 g CaSO_4 .

Bemerkung: Die Fällung des Kalziumfluorids ist wegen der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nie ganz quantitativ, weshalb die Resultate stets ein wenig zu niedrig ausfallen.¹⁾ Nach den Versuchen von A. A. Koch (loc. cit.) lösen 100 *ccm* Wasser von Wasserbadtemperatur 0.0016 g und 100 *ccm* $\frac{3}{2}$ n. Essigsäure 0.011 g CaF_2 .

Beispiel: Bestimmung des Fluors im Fluorkalzium.

Wie Bd. I, 4. Aufl., S. 342 bereits erwähnt, läßt sich Fluorkalzium durch Schmelzen mit Alkalikarbonat nur unvollständig aufschließen; mischt man es aber mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kieselsäure und schmelzt mit der sechsfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, so geht der größte Teil der Kieselsäure und alles Fluor in die Schmelze, während das Kalzium in Kalziumkarbonat übergeführt wird. Das Erhitzen der Mischung muß sehr langsam geschehen, weil sonst, wegen der starken Kohlendioxydentwicklung, die Masse leicht überschäumt. Die geschmolzene dünnflüssige Masse verwandelt sich bald in einen dicken Teig oder sintert nur etwas zusammen. Durch Steigern der Hitze läßt sich die zusammengesinterte Masse kaum mehr schmelzen, was auch nicht nötig ist. Man soll sogar ein zu starkes Erhitzen vermeiden, da leicht, durch Verflüchtigung der Alkalifluoride, Verluste stattfinden können. Die Beendigung der Aufschließung erkennt man an dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, filtriert und der unlösliche Rückstand gründlich ausgewaschen. Das alkalische Filtrat, welches alles Fluor und viel Kieselsäure enthält, wird von letzterer durch Versetzen mit viel Ammonkarbonat getrennt (ca. 4 g festes Salz). Man erwärmt längere Zeit bei ca. 40° C, läßt über Nacht stehen, filtriert den voluminösen Niederschlag von Kieselsäure ab und wäscht mit ammonkarbonathaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches nunmehr nur sehr geringe Mengen von Kiesel-

aufgeschraubten Teclubrenners folgende Gewichtsverluste konstatiert werden:

nach 10 Minuten betrug das Gewicht	0.1287 g
" 20 " " " " "	0.1283 g
" 30 " " " " "	0.1280 g
und beim Erhitzen vor dem Gebläse betrug das Gewicht	
nach 10 Minuten	0.1277 g
" 20 " "	0.01265 g

Vgl. F. P. Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469. Vgl. A. A. Koch, Inaug. Dissert. Basel 1904.

¹⁾ Vgl. auch F. Seemann, Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1895), S. 343.

säure enthält, verdampft man im Wasserbade fast zur Trockene,¹⁾ verdünnt etwas mit Wasser, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, wobei die Lösung sich rot färbt, und hierauf Salzsäure, bis die Lösung eben farblos erscheint. Nun erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung sich wieder rot färbt; nach dem Erkalten entfärbt man sie wieder durch sorgfältigen Zusatz von Salzsäure. Man wiederholt diese Operation so lange, bis auf Zusatz von ca. 1—1.5 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure die rote Lösung eben entfärbt wird. Diese Operation führt man am besten in einer Platinschale aus; sie kann aber auch unbedenklich in einer Berliner Porzellanschale vorgenommen werden.

Die so bereitete Lösung enthält immer noch geringe Mengen Kieselsäure, welche nach Berzelius,²⁾ wie folgt, entfernt werden. Man versetzt die Lösung mit 1—2 *ccm* ammoniakalischer Zinkoxydlösung,³⁾ kocht, bis das Ammoniak vollständig vertrieben ist und filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser, erhitzt hierauf das Filtrat zum Sieden, fällt mit überschüssigem Chlorkalzium, filtriert und behandelt den aus Kalziumfluorid und Kalziumkarbonat bestehenden Niederschlag nach Seite 357.

Nie versäume man, das schließlich erhaltene Kalziumfluorid auf Fluor zu prüfen, denn fast immer wird man bei Zusatz von Kalziumchlorid (vgl. S. 357) eine Fällung erhalten, die aus Kalziumfluorid und Phosphat oder auch nur aus Kalziumphosphat bestehen kann. Nach dem Wägen des Niederschlages behandelt man ihn mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen konvexe Seite mit einer dünnen, mit Schriftzügen versehenen Wachsschicht überzogen ist, und läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nun gießt man etwas Wasser auf das Uhrglas und erhitzt den Tiegel über ganz kleiner Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Bei Anwesenheit von Fluor ist eine deutliche Ätzung des Uhrglases zu konstatieren.

Den Inhalt des Tiegels verdampft man im Luftbade vorsichtig zur Trockene, glüht schwach und wägt.

Das Gewicht des so erhaltenen Kalziumsulfats sollte genau im Verhältnis von CaF_2 (78.1) : CaSO_4 (136.16) stehen, was aber nie ganz exakt zutrifft, weil es fast unmöglich ist, den Kalziumfluoridniederschlag ganz frei von Kieselsäure zu erhalten.

¹⁾ Hierbei braust die Flüssigkeit stark auf, indem das Ammonkarbonat sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt; man bedeckt daher die Schale anfangs in einem Uhrglase und entfernt es, nachdem kein Aufbrausen mehr stattfindet.

²⁾ Pogg. Ann. I, S. 169.

³⁾ Zur Bereitung der ammoniakalischen Zinkoxydlösung löst man feuchtes reines Zinkhydroxyd in Ammoniak auf. Das Zinkhydroxyd wird am besten dargestellt durch Lösen von chemisch reinem Zink in Salzsäure, Fällen der Lösung mit Kalilauge, Filtrieren und Waschen.

Bemerkung: Nach dieser Methode läßt sich das Fluor in allen fluorhaltigen Verbindungen bestimmen, so in Topas, Lepidolith, Kryolith etc. Bei kieselsäurereichen Silikaten setzt man keine Kieselsäure zu, sondern schmilzt direkt mit der 4—5fachen Menge an Natriumkaliumkarbonat; bei kieselsäurearmen Silikaten fügt man $\frac{1}{2}$ —1 Teil Kieselsäure zu.

Enthält die Substanz neben Fluor noch Phosphorsäure, so läßt sich das Fluor nicht nach der soeben geschilderten Methode bestimmen, weil das Kalziumfluorid stets mit Kalziumphosphat verunreinigt sein würde. In diesem Falle muß die

Trennung der Phosphorsäure von der Flußsäure

nach der vom Verfasser und A. A. Koch¹⁾ modifizierten Methode von Rose vorgenommen werden. Dies geschieht durch Fällen der Phosphorsäure aus der neutralen Lösung mit Silbernitrat.

Ausführung: Die alkalische Lösung beider Säuren²⁾ neutralisiert man sorgfältig mit Salpetersäure und bringt die Lösung in einen 250 *ccm* fassenden Kolben. Nun fügt man Silbernitratlösung in geringem Überschuß hinzu, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, mischt gehörig und läßt den Niederschlag sich völlig absetzen. Jetzt filtriert man durch ein trockenes Filter, wirft die ersten 10 *ccm* des Filtrats weg und fängt den Rest in einem trockenen Becherglase auf. Von diesem Filtrat werden nun 200 *ccm* in einen 250 *ccm* Kolben abpipettiert, der Überschuß des Silbers mittels Natriumchloridlösung ausgefällt, die Lösung bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und bis zum völligen Absitzen des Niederschlages stehen gelassen. Hierauf filtriert man durch ein trockenes Filter, wirft die ersten 10 *ccm* des Filtrats weg und fängt den Rest in einem trockenen Becherglase auf. In 200 *ccm* dieser nunmehr phosphorsäurefreien Lösung bestimmt man nach Seite 357 das Fluor. Das Gewicht des CaF_2 sei gleich *p g*.

Hätte man zu dieser Bestimmung *a g* Substanz verwendet, so enthalten diese: $1.5625 \cdot p \text{ g CaF}_2$.

2. Bestimmung als Fluorsilizium.

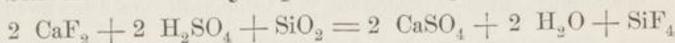
Diese von Fresenius angegebene Methode beruht darauf, daß viele Fluoride beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kieselsäure ihr Fluor ganz als Fluorsilizium abgeben, das aufgefangen und gewogen wird.

Ausführung: Man verwendet zu dieser Bestimmung dieselben Reagenzien und einen ganz ähnlichen Apparat wie auf Seite 362 geschildert, nur setzt man an Stelle der Péligotröhren, Fig. 70, zwei

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469 und Inaug. Dissert. Basel 1904.

²⁾ Es handelt sich ja meist um die Lösung der Sodaschmelze (vgl. S. 358 u. 384).

gewogene U-Röhren,¹⁾ wovon die erste mit feuchten Bimssteinstückchen, die zweite zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Kalziumchlorid beschickt ist. Man verfährt im übrigen genau nach der Penfield'schen Methode, (siehe weiter unten) nur werden die beiden U-Röhren nach dem Versuche gewogen. Die Gewichtszunahme ist SiF_4 , woraus der Fluorgehalt des Fluorids wie folgt berechnet wird. Es seien aus a g Kalziumfluorid p g SiF_4 erhalten worden. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Quarzpulver fand folgende Zersetzung statt:



und es verhält sich demnach:

$$\begin{aligned} \text{SiF}_4 : 4 \text{ F} &= p : s \\ s &= \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = \text{Gramm Fluor} \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$\begin{aligned} a : \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{400 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot \frac{p}{a} \\ \text{oder: } x &= 72 \cdot 80 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Fluor.} \end{aligned}$$

Bemerkung: Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Fluor in allen durch Schwefelsäure zersetzbaren Fluoriden, auch bei Gegenwart von Phosphaten, nicht aber bei Gegenwart von Karbonaten. Sind daher Karbonate vorhanden, so werden diese vor der Behandlung mit Schwefelsäure durch Glühen zersetzt. Nach K. Daniel²⁾ liefert diese Methode nur dann ganz exakte Resultate, wenn man die Zersetzung bei Siedetemperatur der Schwefelsäure vornimmt.

Zur Bestimmung des Fluors in Topas und Glimmerarten eignet sich diese Methode nicht.

Bestimmung als Kieselfluorwasserstoffsäure nach S. Penfield³⁾

modifiziert vom Verfasser und A. A. Koch.⁴⁾

Prinzip: Penfield vertreibt das Fluor aus dem Fluorid genau wie es Fresenius angibt (vgl. S. 360) als Fluorsilizium, das er

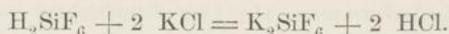
¹⁾ Man verwende U-Röhren mit eingeschlifenen Hähnen, wie sie bei dem Fresenius-Classeschen Kohlensäurebestimmungsapparat (S. 286, Fig. 51.) abgebildet sind.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 257.

³⁾ Chem. News. 39, S. 179.

⁴⁾ Treadwell und A. A. Koch, Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 469.

in 50%iger alkoholischer Chlorkaliumlösung auffängt. Das Fluorsilizium zerfällt bei der Berührung mit Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Erstere gibt aber mit dem Chlorkalium in 50%igem Alkohol unlösliches Kieselfluorkalium:



und setzt dabei eine äquivalente Menge Salzsäure frei. Letztere wird mit $\frac{n}{5}$ Natronlauge, unter Anwendung von Cochenille oder Lackmoid¹⁾ als Indikator, titriert und aus dem Verbrache der Lauge das Fluor berechnet unter Berücksichtigung, daß $1000 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{HCl} = \frac{3}{10} \text{CaF}_2 =$
 $= \frac{3}{5} \text{F}$, oder $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{Natronlauge} = 0.0234 \text{ g CaF}_2 = 0.0114 \text{ g F}$.

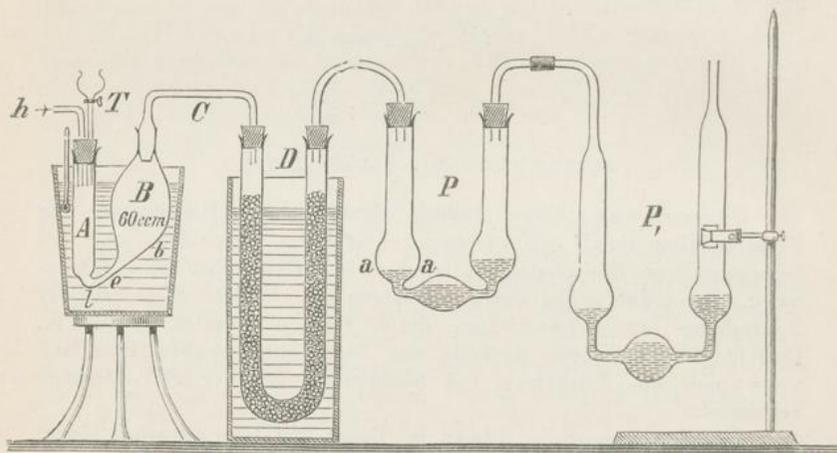


Fig. 70.

Erfordernisse: 1. Reines Quarzpulver. Reine Bergkristallstücke werden in einem Platintiegel über der Gebläseflamme zum starken Glühen erhitzt und in kaltes Wasser geworfen. Die auf diese Weise abgeschreckten Bergkristallstücke lassen sich nach dem Trocknen leicht im Achatmörser fein pulverisieren. Das so erhaltene Pulver wird ausgeglüht, noch warm in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel eingefüllt und die offene Flasche zum Erkalten in einen Exsikkator gebracht. Nach erfolgter Abkühlung wird die Flasche verschlossen.

¹⁾ Penfield empfiehlt Cochenille als Indikator. E. Cadgène, welcher die Methode in diesem Laboratorium prüfte, erhielt bei Anwendung von Lackmoid ganz vorzügliche Resultate.

2. Seesand. Reinstes Seesand wird mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und getrocknet, stark ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen.

3. Wasserfreie Schwefelsäure. Chemisch reine, konzentrierte Schwefelsäure wird in einem Porzellantiegel längere Zeit zum starken Rauchen erhitzt und dann im Exsikkator über P_2O_5 erkalten gelassen.

Ausführung: Die abgewogene Probe des Fluorids wird in einem Achatmörser, den man auf schwarzes Glanzpapier stellt, mit $1\frac{1}{2}$ —2 g Quarzpulver innig gemischt und dann durch den zylindrischen Schenkel *A* in den birnförmigen Schenkel *B* des Zersetzungsapparats (vgl. Fig. 70) gebracht. Man fügt nun $1\frac{1}{2}$ —2 g Seesand hinzu, mischt durch Schütteln des Zersetzungsgefäßes, das man vorher vollständig getrocknet hat, und stellt die Verbindung mit der völlig trockenen, mit Glasperlen gefüllten, 30 cm langen U-Röhre her. Die zwei Péligröttröhen *P* und *P*₁ beschickt man mit 10—15 cm 50%igem, mit Chlorkalzium gesättigtem Alkohol und verbindet sie mit dem Perlenrohre,¹⁾ wie in der Zeichnung ersichtlich. Hierauf läßt man durch das Einleitungsrohr *h* einen trockenen, kohlenstofffreien Luftstrom,²⁾ im Tempo von 2 bis 3 Blasen in der Sekunde, streichen und läßt dann, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, aus dem Tropftrichter *T* ca. 20 cm der wasserfreien Schwefelsäure zu dem Gemische von Fluorid und Quarz in den Apparat fließen. Dadurch, daß die Schwefelsäure in den Apparat gelangt, während gleichzeitig Luft durch denselben streicht, wird bewirkt, daß die Schwefelsäure und der größte Teil der Mischung sofort in den birnförmigen Schenkel *B* des Zersetzungsgefäßes emporgepreßt wird. Nach Eintragung der Schwefelsäure stellt man das Zersetzungsgefäß in ein Paraffinbad, das langsam auf 130—140° C erhitzt wird. Sofort beginnt die Entwicklung von Siliziumtetrafluorid, was man an der Schaumbildung deutlich erkennen kann. Das Einleiten von Luft und Erhitzen auf 140° wird 5 Stunden lang fortgesetzt, dann die Flamme unter dem Paraffinbad abgedreht und nun noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang Luft in etwas rascherem Tempo ca. 3—4 Blasen pro Sekunde, durchgeleitet. Während des Erhitzens schüttle man den Zersetzungsapparat öfters, damit die Substanz recht innig mit der Schwefelsäure in Berührung kommt. Bei dieser Anordnung des Apparats ist ein so häufiges Schütteln, wie es bei den von Fresenius und von Penfield beschriebenen Apparaten verlangt wird, nicht nötig, weil die Luft bei ihrem Wege durch das

¹⁾ Durch diese Röhre wird etwa mitgerissene Schwefelsäure vollständig zurückgehalten.

²⁾ Man füllt im Freien ein Gasometer mit Luft und läßt diese zuerst durch Kalilauge, dann über Chlorkalzium und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure streichen.

enge Verbindungsrohr des zylindrischen und birnförmigen Schenkels eine innige Mischung von selbst bewirkt. Damit dies aber erfolgreich geschieht, muß der Apparat wirklich so, wie in Fig. 70 angegeben, konstruiert sein, d. h. das enge Verbindungsrohr muß so eng sein, daß es von den durchstreichenden Luftblasen vollständig ausgefüllt wird; ferner muß die Strecke *b e b* eine schiefe Ebene bilden, auf welcher die Substanz sich leicht auf und ab bewegen kann. Befindet sich bei *c e b* eine Ausbuchtung, in welcher sich die hinaufgewaschene Substanz ansammeln kann, so wird diese festliegende Menge durch die nachfolgenden Luftblasen nicht mehr mit der Schwefelsäure gemischt, was die völlige Zersetzung ungemein verzögert. Ebenso ist darauf zu achten, daß die Verbindungsöhre *b e* nicht zu eng sei, weil andernfalls dadurch bewirkt wird, daß die Luft stoßweise durch den Apparat geht und so, trotz des eingeschalteten langen Perlenrohres *D*, leicht Schwefelsäuredämpfe in die Péligroröhre *P* gelangen, wodurch die Resultate selbstverständlich zu hoch ausfallen würden.

Nach $5\frac{1}{2}$ Stunden ist bei Anwendung von nicht mehr als 0.1 g Kalziumfluorid die Zersetzung beendet, was immer, wie zuerst Daniel¹⁾ beobachtete, an dem Aufhören der Schaumbildung erkannt werden kann; nun schreitet man zur Titration der in den Péligroröhren gebildeten Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe geschieht in den Péligroröhren selbst. Man versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen frischer Cochenilletinktur²⁾ und läßt hierauf $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge unter beständigem Schütteln der Péligroröhre zufließen, bis der Umschlag der gelben Farbe in Rot eintritt. Dies ist aber lange nicht der Endpunkt der Reaktion, denn die bei *a a* ausgeschiedene gallertige Kieselsäure schließt, worauf Penfield aufmerksam machte, ganz erhebliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure ein. Man muß daher die Kieselsäureschicht mittels eines umgebogenen Glasstabes gehörig durcharbeiten und mit dem Zusatz der $\frac{1}{5}$ normalen Lauge fortfahren, bis die rote Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet.

Belege:

Angewandt CaF ₂	Verbrauchte cem $\frac{1}{10}$ norm. KOH	Gefunden Ca F ₂	Entsprechend % Ca F ₂
1. 0.0988 g	8.42	0.0985 g	99.60 %
2. 0.1052 g	8.95	0.1047 g	99.52 %
3. 0.1054 g	8.95	0.1047 g	99.34 %
Mittel:			99.52 %

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), 257.

²⁾ Luckow, Zeitschr. f. anal. Ch. I. (1863), S. 386.

Statt Cochenille kann man auch Methylorange anwenden, nur muß man bei der Titerstellung der Salzsäure, letztere mit dem gleichen Volum Alkohol versetzen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Kalziumfluorid war nicht ganz rein, denn es gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure eine Kalziumsulfatmenge entsprechend 99.12% CaF_2 .

Die nach Penfields Methode gewonnenen Resultate fielen daher nur um 0.4% zu hoch aus.

Bemerkung: Nach dieser Methode läßt sich das Fluor auch bei Gegenwart von Kalziumphosphat bestimmen. Sind Karbonate zugegen, so werden diese vor der Behandlung mit Schwefelsäure durch Glühen zerstört.

Bestimmung des Fluors in Mineralwässern.

Man verdampft, je nach dem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers 1—10 l in einer großen Platin- oder Berliner Porzellanschale unter Zusatz von Natriumkarbonat, so daß die Flüssigkeit immer schwach alkalisch bleibt, auf ein kleines Volum, fügt dann ohne zu filtrieren einen Überschuß von Kalziumchlorid hinzu, kocht, filtriert und wäscht den erhaltenen Niederschlag, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, mit heißem Wasser aus, trocknet ihn und bringt soviel davon wie möglich in eine Platinschale, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale und glüht schwach. Diesen Rückstand, der alles Fluor als Kalziumfluorid, viel Kalzium- (Strontium) und Magnesiumkarbonat, meist auch Eisen-Aluminium und Manganoxyd, oft Bariumsulfat und fast immer Kalziumphosphat enthält, behandelt man mit überschlüssiger, verdünnter Essigsäure, läßt unter häufigem Umrühren stehen und verdampft dann im Wasserbade zur Trockene. Den Eindampfrückstand behandelt man mit Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Nun bringt man so viel wie möglich von dem trockenen Rückstand in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel und glüht schwach. Jetzt wird der ganze Rückstand mit $\frac{1}{2}$ —2 g ausgeglühtem Quarzpulver in einem Achatmörser innig gemischt, die Mischung in das Zersetzungsgefäß A, Fig. 70, gebracht und mit konzentrierter Schwefelsäure genau nach Seite 362 (Methode Penfield) behandelt. Da es sich hier stets um sehr kleine Mengen Fluor handelt, so verwendet man als Absorptionsgefäße für das entweichende Siliziumtetrafluorid statt der großen Péligotröhren P und P₁ zwei kleine U-Röhren.

Bemerkung: Eine Ausscheidung von Kieselsäure an der Stelle aa des ersten U-Rohres (Fig. 70), zeigt die Anwesenheit von Fluor an. Zum direkten Nachweise desselben spült man, nach Titration der in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffsäure, den Inhalt der U-Röhren in eine Platinschale, fügt einige Tropfen $\frac{2}{1}$ n. Sodalösung hinzu, verdampft fast zur Trockene, setzt Zinkoxydammoniak (vgl.

S. 359, Fußnote 3) zu, verdampft zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert den aus Zinkoxyd und Zinksilikat bestehenden Rückstand ab, mit welchem nach der Wägung die Ätzprobe vorgenommen wird (vgl. S. 359).

In den früheren Auflagen dieses Werkes wurde zur Bestimmung des Fluors im Mineralwasser empfohlen ein größeres Wasserquantum auf ein kleines Volum zu verdampfen, dann zu filtrieren und den unlöslichen Rückstand allein auf Fluor zu prüfen. Dies ist, wie J. Casares¹⁾ nachgewiesen hat, nicht richtig, denn häufig befindet sich alles Fluor in der abfiltrierten, alkalischen Lösung und so kam es, daß man früher den Fluorgehalt von vielen Mineralwässern übersah.

Die gasvolumetrische Bestimmung des Fluors nach Hempel und Öttel.

Vgl. III. Teil Gasanalyse.

Trennung des Fluors.

a) von den Metallen.

Handelt es sich um die Entfernung des Fluors behufs Bestimmung der Metalle, so führt das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure meistens zum Ziele; bei vielen fluorhaltigen Silikaten jedoch, wie Topas, Lepidolith und anderen Glimmerarten nicht. In diesen Fällen schmelzt man das Mineral mit der 4–6-fachen Menge Natriumkaliumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, scheidet die in Lösung gegangene Kieselsäure und das Aluminiumoxyd durch Fällen mit Ammonkarbonat nach Seite 358 ab, filtriert und bestimmt die Kieselsäure und das Aluminiumoxyd im Rückstand, die Fluorwasserstoffsäure nach Seite 357 im Filtrat und die Metalle und den Rest der Kieselsäure im unlöslichen Rückstand, der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhalten wird, nach den unter „Silikatanalyse“ (vgl. S. 375) angegebenen Methoden. Die Bestimmung der Alkalien wird in einer besonderen Probe vorgenommen (vgl. S. 379 und 381).

b) von den Säuren.

Bestimmung des Chlorwasserstoffes neben Fluorwasserstoff.

Bei Anwesenheit von löslichen Alkalisalzen fällt man zuerst das Fluor nach Zusatz von etwas Soda mit Kalziumnitrat und verfährt mit dem Niederschlag nach Seite 357. Im Filtrat des Kalzium-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1905), S. 731.

fluorids fällt man, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber, das wie auf Seite 234 angegeben, bestimmt wird.

Einfacher verfährt man, indem man die Lösung welche Chlor- und Flurwasserstoff enthält in einer Platinschale mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Es fällt allein Chlorsilber aus, das durch ein in einem Hartgummitrichter (oder in einem mit Wachs überzogenen Glastrichter) befindliches Filter filtriert und nach Seite 234 gewaschen und gewogen wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure fällt man aus der schwach alkalischen Lösung sowohl das Chlor als auch die Phosphorsäure mittels neutralen Silbernitrats, filtriert, wäscht mit möglichst wenig kaltem Wasser und behandelt den Niederschlag dann mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Silberphosphat in Lösung geht und das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt und gewogen wird. Um die Phosphorsäure zu bestimmen, fällt man das Silber aus der salpetersauren Lösung mit Salzsäure, filtriert und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat nach der Magnesiamethode (vgl. S. 327).

Aus dem Filtrat des Silberphosphats und Chlorsilbers scheidet man das überschüssige Silber mittels Chlornatrium als Chlorsilber ab und bestimmt in dessen Filtrat das Fluor als Kalziumfluorid.

Liegen unlösliche Fluor- und Chlorverbindungen vor, so schmelzt man sie mit Natriumkaliumkarbonat bei Gegenwart von Kieselsäure, zieht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt die Kieselsäure mit Ammonkarbonat und Zinkoxydammoniak nach Seite 359 und bestimmt das Chlor und Fluor wie oben angegeben.

Meistens ist es bequemer, das Fluor und Chlor in zwei besonderen Proben zu bestimmen.

Bestimmung der Borsäure neben Flußsäure.

Man fällt die mit Natriumkarbonat versetzte Lösung der Alkalisalze beider Säuren, bei Siedehitze, mit einem großen Überschuß von Chlorkalzium, filtriert und wäscht mit heißem Wasser.

Den Niederschlag, bestehend aus Kalziumkarbonat, Kalkiumfluorid und etwas Kalziumborat, glüht man schwach, behandelt mit verdünnter Essigsäure, verdampft zur Trockene, fügt noch etwas Essigsäure und Wasser hinzu, wodurch das Kalziumacetat und Kalziumborat in Lösung gehen, filtriert das Kalziumfluorid ab und bestimmt nach Seite 357. Zur Bestimmung der Borsäure verwendet man eine neue Probe der Lösung, welche nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure, mit etwas mehr als der nötigen Menge Kalziumazetat

versetzt wird, um das Fluor zu fällen. Man bringt die Lösung samt Kalziumfluorid in die Gooch'sche Retorte und verfährt weiter wie auf Seite 321 angegeben.

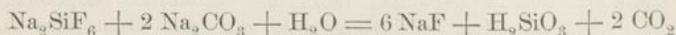
Kieselfluorwasserstoffsäure = H_2SiF_6 ; Mol.-Gew. = 144.416.

Bestimmungsformen: Kalziumfluorid (CaF_2).

Kieselfluorkalium (K_2SiF_6), maÑanalytisch.

1. Bestimmung als Kalziumfluorid.

Prinzip: Alkalifluorsilikate werden durch Erwärmen mit Natriumkarbonat in Alkalifluorid und Kieselsäure zersetzt:



Liegt freie Kieselfluorwasserstoffsäure oder eine Lösung von Kieselfluornatrium vor, so versetzt man sie mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse, also bis zur schwach alkalischen Reaktion, fügt hierauf reichlich Ammonkarbonat hinzu, erwärmt auf ca. 40° C, läßt 12 Stunden stehen und filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab.

Die Lösung enthält alles Fluor als Natriumfluorid, nebst geringen Mengen Kieselsäure, welche durch Zinkoxydammoniak abgeschieden werden (nach Seite 359). In dem Filtrat von Zinksilikat und Zinkoxyd bestimmt man das Fluor nach Seite 357 als Fluorkalzium.

Liegt ein unlösliches Fluorsilikat vor, so schmilzt man es mit der vierfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, extrahiert die Schmelze mit Wasser und verfährt mit der Lösung wie oben angegeben.

2. Bestimmung als Kieselfluorkalium.

Dieselbe findet nur eine sehr beschränkte Anwendung bei Bestimmung der freien Kieselfluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Ausführung: Man versetzt die Lösung mit Chlorkalium und fügt hierauf ein gleiches Volumen absoluten Alkohols hinzu, filtriert das kaum sichtbare Kieselfluorkalium durch ein bei 100° getrocknetes Filter, wäscht mit 50%igem Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt als K_2SiF_6 .

Die maÑanalytische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure wird im II. Teil besprochen werden.

Analyse der kieselfluorwasserstoffsäuren Salze.

Zur Bestimmung der Metalle in den kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen werden diese in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, wobei die Metalle als Sulfate zurückbleiben, wäh-

rend Fluorwasserstoff und Fluorsilizium entweichen (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 344).

Bestimmung des Wassers in Fluorsilikaten nach
Rose-Jannasch.¹⁾

Man kann das Wasser nicht durch Glühen bestimmen, weil alle Fluorsilikate (auch der Topas) in der Hitze Fluorsilizium abgeben (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 344). Mengt man aber nach H. Rose die Substanz mit der sechs- bis achtfachen Menge Bleioxyd und erhitzt, so schmilzt die Masse und gibt alles Wasser ab, während das Fluor in der Schmelze zurückbleibt:



Man führt die Bestimmung am besten nach der Angabe von Jannasch aus:

In einer 26 *cm* langen und 1 *cm* weiten Röhre von schwer-schmelzbarem Glase bläst man, etwa 8—10 *cm* von dem einen Ende des Rohres entfernt, eine Kugel von ca. 25 *ccm* Inhalt. In die Mitte der längeren Röhrenhälfte bringt man zwischen zwei ausgeglühten Asbestpropfen eine 3—5 *cm* lange Schicht pulverisiertes, entwässertes Bleioxyd und verbindet die Röhre mit einer gewogenen Chlorkalziumröhre, auf welche eine zweite Chlorkalziumröhre als Schutzröhre folgt. Nun bringt man die Substanz in die Kugel, fügt die sechs- bis achtfache Menge Bleioxyd hinzu, mischt durch sorgfältiges Drehen der Röhre, leitet durch den Apparat einen trockenen Luftstrom und erhitzt den Kugelinhalt langsam zum Schmelzen. Es entweicht alles Wasser und häufig etwas Fluor, welches aber durch das vorgelegte Bleioxyd zurückgehalten wird. Zum Schluß erhitzt man auch dieses mit einer bewegten Flamme, bis sich vorne in der Röhre kein Wasser mehr kondensiert. Ist alles Wasser in die Chlorkalziumröhre übergetrieben, so läßt man im Luftstrom erkalten, nimmt das Chlorkalziumrohr ab und wägt.

Gruppe VII.

Kieselsäure (Titansäure, Zirkonsäure, Tantalsäure
und Niobsäure).

Kieselsäure = H_2SiO_3 ; Mol.-Gew. = 78.416.

Bestimmungsform: Siliziumdioxyd (SiO_2).

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Es liegt ein durch Säuren zersetzbares Silikat vor.

¹⁾ Rose-Finkener, Lehrbuch der anal. Ch. 6. Aufl., Bd. II, S. 565 und Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, S. 243.

b) Es liegt ein durch Säuren nicht zersetzbares Silikat vor.

a) Durch Säuren zersetzbare Silikate

werden in einer Porzellanschale mit mäßig konzentrierter Salzsäure versetzt und unter häufigen Umrühren auf dem Wasserbade zur staubigen Trockene verdampft. In vielen Fällen zeigt sich die beendigte Zersetzung dadurch an, daß keine sandigen Körner mehr mit dem Glasstabe zu fühlen sind. Wenn aber die Silikate mit Quarzsand oder mit durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten verunreinigt sind, so hat man keinen Anhaltspunkt, um die Beendigung der Zersetzung zu erkennen. Wie man in diesem Falle verfährt, werden wir (S. 388) genau erörtern.

Nach dem Verdampfen im Wasserbade zur staubigen Trockene befeuchtet man die Masse mit konzentrierter Salzsäure und läßt bedeckt 10 bis höchstens 20 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um die beim Eindampfen und Trocknen entstandenen basischen Salze oder Oxyde wieder in Chloride zu verwandeln. Hierauf fügt man 100 *ccm* Wasser hinzu, erhitzt zum Kochen, läßt die Kieselsäure sich absetzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt. Den Rückstand wäscht man 3—4mal durch Dekantation mit heißem Wasser, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus.¹⁾ Nun erst saugt man den Niederschlag mit der Wasserstrahlpumpe möglichst trocken und stellt den Trichter mit dem Niederschlage beiseite. Die Abscheidung der Kieselsäure nach dem soeben beschriebenen Verfahren ist bei weitem nicht quantitativ; es können in dem Filtrat noch bis zu 5% der ganzen Kieselsäuremenge vorhanden sein. Um diese zu gewinnen, verdampft man das Filtrat noch einmal im Wasserbade zur Trockene und erhält 1—2 Stunden (oder länger) bei dieser Temperatur, befeuchtet hierauf den trockenen Rücksand wieder mit einigen Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure, läßt höchstens²⁾ $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, fügt dann heißes Wasser hinzu, filtriert durch ein neues, entsprechend kleineres Filter und wäscht vollständig mit keißem Wasser aus. Die nun im Filtrat verbliebene Kieselsäure beträgt nach Hildebrand höchstens 0.15% der gesamten Kieselsäuremenge, meist noch weniger, und kann für gewöhnlich vernachlässigt werden.

¹⁾ Sollte der Niederschlag nicht rein weiß aussehen, sondern etwas bräunlich, was vom basischem Ferrisalz herrühren kann, so träufelt man etwas konzentrierte Salzsäure rings auf das Filter und spritzt sofort heißes Wasser nach. Dies wiederholt man so oft, bis auf erneutem Zusatz von starker Säure keine Gelbfärbung mehr entsteht.

²⁾ Zu lange darf man die Säure nicht mit der Kieselsäure in Berührung stehen lassen, weil Kieselsäure wieder in Lösung geht.

In einigen seltenen Fällen verdampft man das zweite Filtrat der Kieselsäure ein drittes Mal zur Trockene und gewinnt so die letzten Spuren. Nun bringt man die zwei (oder drei) Filter samt Kieselsäure in einen Platintiegel und verbrennt naß, glüht schließlich mit der vollen Flamme eines guten Teclubrenners bis zum konstanten Gewicht und wägt.¹⁾ Der Niederschlag ist nur wenig hydroroskopisch.

Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit.

Die so gewonnene Kiesessäure ist niemals ganz rein, besonders dann nicht, wenn sie aus Silikaten stammt, die durch Säuren zersetzbar sind, ausgenommen die Wassergläser. Man darf es daher nicht unterlassen, sie auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Zwecke übergießt man die geglühte und gewogene Masse mit 2—3 *ccm* Wasser,²⁾ fügt 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und dann 3—5 *ccm* reine (aus einer Platinretorte destillierte) Flußsäure. Hierauf stellt man den Tiegel in einen (S. 26, Fig. 16) platinieren Konus auf das Wasserbad, verdampft unter gut ziehender Kapelle, bis keine Dämpfe mehr entweichen, und raucht zuletzt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen des schräg stehenden Tiegels über freier Flamme ab. Sobald die Schwefelsäure entfernt ist, steigert man allmählich die Hitze bis zur vollen Temperatur eines guten Teclubrenners, wägt das zurückbleibende Oxyd (meist ein Gemenge von Al_2O_3 und Fe_2O_3), zieht dessen Gewicht von der oben erhaltenen Summe ab und erhält die Menge der reinen Kieselsäure.

Bemerkung: Um die Abscheidung der Kieselsäure ganz quantitativ zu machen, hat man vorgeschlagen, den Abdampfückstand

¹⁾ Bezüglich der Temperatur, bei welcher Kieselsäurehydrat völlig entwässert wird, existieren verschiedene Ansichten. Meistens wird angegeben, daß man die Kieselsäure mit der vollen Flamme des Teclubrenners erhitzen müsse, um konstantes Gewicht zu erhalten, während nach Lunge und Millberg (Zeitschr. f. angew. Ch. (1897), S. 425) die Temperatur eines Bunsenbrenners genügt. Lunge und Millberg operierten mit Kieselsäure, die durch Hydrolyse des Siliziumtetrafluorids dargestellt war, um sicher zu sein, ein alkalifreies Produkt zu erhalten. Hillebrand (Journ. of the Am. Ch. Soc. XXIV (1902), S. 362) bestätigt die Angabe Lunges und Millbergs bezüglich des Glühens der aus Siliziumtetrafluorid erhaltenen Kieselsäure, erklärt aber aufs entschiedenste, daß für Kieselsäure, welche durch Zersetzen von Alkalisilikaten mit Säuren erhalten wird, die Hitze des Bunsenbrenners unzureichend sei. W. Schröter hat die Versuche Hillebrands in diesem Laboratorium bestätigt.

Nun haben Ed. Jordis und S. H. Kanter (Zeitschr. f. Anorgan. Ch. 35, 1903), S. 20), beobachtet, daß Kieselsäurehydrat mit Salzsäure eine Chlorverbindung eingeht, die bei Glühhitze äußerst langsam, dagegen leicht, durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser und darauf folgendes Glühen zersetzt wird, Jordis und Kanter empfehlen daher bei jeder genauen Kieselsäurebestimmung diese Operation vorzunehmen.

²⁾ Die Flußsäure darf man ja nicht auf die trockene Kieselsäure gießen, weil die Masse heftig aufbraust und Verluste entstehen würden.

nicht bloß bei Wasserbadtemperatur, sondern bei 110–120° C im Trockenschrank zu trocknen. Allein es zeigte sich ¹⁾ bald, daß dadurch nichts gewonnen sei; die Abscheidung war nicht vollständiger, als wenn man bei 100° trocknete, sie war im Gegenteile weniger vollkommen ²⁾ und die gewonnene Kieselsäure enthielt mehr Verunreinigungen. Somit ist das Trocknen bei höherer als Wasserbadtemperatur nicht zu empfehlen.

b) Durch Säuren nicht zersetzbare Silikate

müssen aufgeschlossen werden; dies kann geschehen nach der

α) Natriumkarbonatmethode.

1 g der möglichst feingepulverten Substanz (vgl. Silikatanalyse, S. 375) wird in einem geräumigen Platintiegel mit der 4–6fachen Menge kalzinierter Soda (oder der 4–6fachen Menge eines Gemisches, bestehend aus gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat) aufgeschlossen. Zu diesem Zwecke wird das Silikatpulver mittels eines Platinspatels mit der Soda innig gemischt, dann dieser mit etwas Soda abgespült, der Tiegel bedeckt und längere Zeit über kleiner Flamme erhitzt, um den Tiegelinhalt zu entwässern. Dann steigert man ganz allmählich die Temperatur und erhitzt schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners oder, in Ermangelung eines solchen, vor dem Gebläse. Sobald die Masse ruhig schmilzt und jede Kohlendioxydentwicklung aufhört, ist die Aufschließung beendet. Man faßt nun den Tiegel mit einer mit Platinspitzen versehenen Zange und stellt ihn in kaltes destilliertes Wasser, so aber, daß das Wasser nicht in den Tiegel gelangt. Durch die rasche Abkühlung löst sich in der Regel der Schmelzkuchen von der Tiegelwandung los und läßt sich leicht durch Umkehren und leises Aufschlagen aus dem Tiegel entfernen. ³⁾ Man bringt den

¹⁾ James P. Gilbert, Technol. Quarterly, Vol. III., S. 61, 1890 und Zeitschr. f. analyt. Ch. XXIX, S. 688, 1890.

²⁾ Bei Gegenwart von viel Magnesium fand Gilbert, nach dem Trocknen bei 280°, bedeutende Mengen Kieselsäure im Filtrat, viel mehr, als wenn er bei 100 oder 120° trocknete. Der Grund ist darin zu suchen, daß die durch Hydrolyse entstandene Magnesia bei dieser hohen Temperatur auf die Kieselsäure einwirkt, unter Bildung von Magnesiumsilikat, welches bei der nachträglichen Behandlung mit Salzsäure, unter Abscheidung von löslicher Kieselsäure, zersetzt wird.

³⁾ Viel bequemer noch läßt sich der Schmelzkuchen nach W. Hillebrand aus dem Tiegel wie folgt entfernen: Man umfaßt den Tiegel, während die Schmelze noch flüssig ist, mit einer langen Zange mit gekrümmten Platinspitzen und gibt ihm eine kreisende Bewegung, wodurch bewirkt wird, daß die Schmelze längs des Bodens und der Wandung in dünner Schichte erstarrt. Die so erhaltene dünne Kruste läßt sich meist sehr leicht vom Tiegel entfernen und die Zersetzung durch Säure wird bedeutend abgekürzt.

Schmelzkuchen in ein geräumiges Becherglas, übergießt mit Wasser, fügt genügend starke Salzsäure hinzu und bedeckt mit einem Uhrglase. Es beginnt sofort eine lebhaftere Kohlendioxydentwicklung, welche in dem Maße, wie die Kieselsäure sich ausscheidet, nachläßt, weil der innere Teil des Kuchens durch eine Haut von Kieselsäure vor weiterer Einwirkung der Säure geschützt wird. Man muß daher von Zeit zu Zeit mittels eines Glasstabes die Kieselsäurehaut zerstören, bis schließlich keine Kohlendioxydentwicklung mehr auftritt und keine harten Klümpchen mehr fühlbar sind. Bei Anwesenheit von Mangan ist die Schmelze grün und die Lösung färbt sich rosa. Man erhitzt dann so lange, bis die Rosafärbung verschwindet, und spült hierauf den Inhalt des Becherglases in eine geräumige Platinschale. (In Ermangelung einer solchen kann man eine Berliner oder Meißener Porzellanschale benutzen.) Die der Tiegelwandung noch anhaftenden geringen Mengen der Schmelze bringt man durch Wasser und Salzsäure in Lösung, spült dieselben in die Schale zur Hauptmasse und verfährt weiter, wie sub *a* angegeben. 1370.

Bemerkung: Läßt sich der Schmelzkuchen nicht vom Tiegel entfernen, so bringt man letzteren samt Inhalt und Deckel in das Becherglas und verfährt wie oben angegeben.

War die Schmelze stark grün gefärbt, so zersetzt man sie nicht mit Salzsäure, weil der Tiegel durch das sich entwickelnde Chlor stark angegriffen wird, sondern man zersetzt den Schmelzkuchen mit Salpetersäure und verfährt wie oben angegeben.

Bei stark fluorhaltigen Mineralien darf die Kieselsäure nicht nach der soeben beschriebenen Methode abgeschieden werden, weil infolge des Entweichens von Fluorsilizium ein bedeutender Verlust an Kieselsäure eintreten würde. In diesem Falle ist die alte Berzelius'sche Methode die einzig zuverlässige. Man laugt die Schmelze, wie bei der Bestimmung des Fluors in Fluorkalzium angegeben (vgl. S. 358), mit Wasser aus, fällt aus der wässrigen Lösung den größten Teil der Kieselsäure mit Ammonkarbonat, filtriert und wägt.

Der in der Lösung verbliebene Teil der Kieselsäure wird mit Zinkoxydammoniak abgeschieden.¹⁾ Den Niederschlag von Zinkoxyd und Zinksilikat zersetzt man durch Salzsäure und gewinnt so diesen kleinen Rest an Kieselsäure. Meistens enthält auch der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze noch Kieselsäure, die durch Verdampfen mit Salzsäure gewonnen werden muß. Alle drei Niederschläge werden vereinigt, verbrannt und nach dem Glühen auf Reinheit geprüft.

Außer der „Natriumkarbonatmethode“ zur Aufschließung von durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten sind eine Menge anderer empfohlen worden, von welchen ich nur die

¹⁾ Vergl. S. 359.

β) Bleioxydmethode von Jannasch ¹⁾

beschreiben will, weil sie zugleich eine exakte Bestimmung der Kieselsäure und der Alkalien in einer Probe gestattet.

Da das zur Aufschließung erforderliche Bleioxyd im Handel nicht frei von fremden Beimengungen erhältlich ist, bereitet man sich reines Bleikarbonat, welches dann beim Glühen das nötige Bleioxyd liefert.

Zur Herstellung des Bleikarbonats fällt man eine heiße Lösung von Bleiazetat mit eben der nötigen Menge Ammonkarbonat, wäscht wiederholt durch Dekantation, nutsch schließlich ab und wäscht auf der Nutsche mit heißem Wasser vollständig aus. Man trennt die möglichst trockengesogene Masse sorgfältig von dem Filter aus gehärtetem Papier und trocknet im Wasserbade.

Die Aufschließung: Für 1 *g* Silikat wendet man 10—12 *g* Bleikarbonat an. Man bringt zuerst das Bleikarbonat und dann die sehr fein pulverisierte Substanz in einen geräumigen, starkwandigen Platintiegel, mischt innig mit einem Platinspatel, bedeckt und erhitzt ganz allmählich über einer 3—4 *cm* hohen Flamme 15—20 Minuten lang, wobei der größte Teil der Kohlensäure entweicht. Nun erhitzt man unter Anwendung einer tadellos leuchtfrei brennenden Flamme stärker bis zum Schmelzen; es darf dabei aber nur ca. $\frac{1}{3}$ der Tiegelhöhe glühen.

Nach 10—15 Minuten langem Schmelzen ist die Aufschließung beendet. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab und muß hierbei den Tiegel bedeckt halten, um einen Verlust durch Herausspringen kleiner Teile des Schmelzkuchens zu verhüten, bringt den Schmelzkuchen in eine geräumige Porzellanschale, fügt genügend konzentrierte Salpetersäure und heißes Wasser hinzu und verdampft im Wasserbade, indem man die harten Teilchen des Kuchens mit dem Glasstabe zerdrückt. Ist der Schmelzkuchen ganz zerlegt, was man daran erkennt, daß keine harten, gelb gefärbten Stücke mehr vorhanden sind und nur schwach gefärbte Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit schwimmen, so verdampft man zur staubigen Trockene, durchfeuchtet mit 20 *ccm* konzentrierter Salpetersäure und verdampft ein zweites Mal zur vollständigen Trockene. Den trockenen Rückstand befeuchtet man nun mit 5 *ccm* konzentrierter Salpetersäure, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu, erwärmt ca. 20 Minuten im Wasserbade, filtriert und wäscht anfangs mit salpetersäurehaltigem, heißem, destilliertem Wasser, dann mit reinem Wasser, verbrennt naß und wägt.

¹⁾ Gaston Bong, Zeitschr. f. anal. Ch. XVIII. (1879), S. 270, schlug zuerst vor, die Silikate durch Schmelzen mit Mennige aufzuschließen, Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, S. 235, hat die Methode bedeutend verbessert.

Bemerkung: Bei stark fluorhaltigen Substanzen, z. B. bei Topas, fallen nach Jannasch die Kieselsäurebestimmungen um ca. 0·5—1% niedriger aus als nach der Berzelius'schen Methode. Man wird in einem solchen Falle die Aufschließungsmethode nicht zur Bestimmung der Kieselsäure, wohl aber mit Vorteil zur Bestimmung der Metalle und Alkalien, nach Entfernung des Bleies durch Einleiten von H_2S und filtrieren des PbS , verwenden.

Silikatanalyse.

1. Orthoklas.

Bestandteile: Kieselsäure = ca. 63—67%; Aluminiumoxyd = 16—20%; Eisenoxyd = 0·3%; Kaliumoxyd = 8—16%; Natriumoxyd = 1—6%, daneben oft geringe Mengen Kalziumoxyd (0·3—2%), Magnesiumoxyd (0—1%), seltener Baryum- und Ferrooxyd.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Man sucht möglichst reine Spaltungsstücke aus, welche mittels eines gehärteten Stahlhammers, auf einer ca. 10 cm breiten und 4—5 cm dicken Stahlplatte, die einen Stahlring von 2 cm Höhe und 6 cm Durchmesser trägt, um Verluste der Substanz durch Verspritzen zu vermeiden, in grobes Pulver verwandelt werden. Das so erhaltene grobe Pulver wird nun in einem Achatmörser, in kleinen Partien, zu möglichstster Feinheit zerrieben und in einem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.

Man stellt auf diese Weise 5—6 g des pulverisierten Minerals dar.

Durch diese, von Hillebrand angegebene Art der Zerkleinerung der Silikate riskiert man viel weniger das Analysenmaterial mit Eisenpartikelchen zu verunreinigen, als wenn die Zerkleinerung in dem sogenannten „Stahlmörser“ stattfindet, besonders wenn dieser nach einigem Gebrauche an der inneren Fläche rauh geworden ist. Ferner ist das Beuteln, d. h. das Sieben des Pulvers durch feines seidenes Tuch oder Leinwand womöglich zu vermeiden, weil dadurch leicht eine Verunreinigung durch Tuchfasern eintritt, wodurch bei der Bestimmung des Ferrogehaltes durch Aufschließen mit Schwefel- und Flußsäure (S. 384) erhebliche Fehler entstehen können.

Das Abwägen der Substanz.

Es ist üblich, das Mineralpulver vor dem Abwägen bei 100—110° C, bis zu konstantem Gewichte zu trocknen. Befürchtet man aber dabei chemisch gebundenes Wasser zu verlieren, so trocknet man im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Seit vielen

Jahren verfahren wir in diesem Laboratorium anders; wir verwenden stets die lufttrockene Substanz und ermitteln den Feuchtigkeitsgehalt in einer besonderen Probe.¹⁾ Dieses Verfahren ist richtiger, weil das getrocknete Silikatpulver meist hygroskopisch ist und so die ersten abgewogenen Portionen trockener sind als die später abgewogenen, was bei der lufttrockenen Substanz nie der Fall ist. Bei Orthoklas ist die Menge der Feuchtigkeit sehr gering, sie beträgt höchstens 0.1%.

Ein weiterer sehr wichtiger Grund, weshalb man Silikate lufttrocken zur Analyse verwenden soll, ist der, daß sie häufig chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches beim Trocknen bei 100°, ja durch bloßes Stehenlassen über Schwefelsäure, zum großen Teile entweicht. Ich erinnere an die Zeolithe und die diese Mineralien enthaltenden Gesteine.

Zur Ausführung der Analyse sind zwei Portionen erforderlich, beide zu 1 g. In der ersten Portion bestimmt man SiO_2 , Al_2O_3 + Fe_2O_3 , CaO und MgO; in der zweiten die Alkalien.

Bestimmung von Kieselsäure, Aluminium etc.

Man wägt in einem geräumigen Platintiegel 1 g der lufttrockenen Substanz ab, trocknet 1 Stunde lang bei 120° C, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Gewichts Differenz = Feuchtigkeit.

Nachdem man sich durch eine zweite Wägung von der Gewichtskonstanz überzeugt hat, setzt man zur trockenen Substanz 4—5 g reine kalzinierte Soda, mischt mit einem Platinspatel, spült diesen mit etwas Soda ab, schmelzt und scheidet aus dem Schmelzkuchen die Kieselsäure nach Seite 372 ab, also durch doppeltes Eindampfen, verbunden mit doppelter Filtration.²⁾ Das schließlich er-

¹⁾ Auch Hillebrand zieht es vor, die lufttrockene Substanz zur Analyse zu verwenden.

²⁾ Früher begnügte man sich oft mit einem einmaligen Eindampfen der Sodaschmelze mit der Salzsäure und nahm an, daß die in Lösung verbliebene Kieselsäure, beim Fällen des Eisens und Aluminiums, durch Ammoniak mit letzteren quantitativ ausgefällt würde. Nach Ermittlung des Gewichtes der Summe dieser Körper wurde der geglühte Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und mit Wasser, dem man verdünnte Schwefelsäure zusetzte, ausgezogen, die ungelöst bleibende Kieselsäure abfiltriert und gewogen. Mit dem Filtrat verfuhr man weiter wie oben angegeben. Dieses Verfahren ist nach den neuesten Untersuchungen Hillebrands ganz unrichtig. Erstens fällt nicht alle im Filtrat verbliebene Kieselsäure durch Ammoniak aus und zweitens ist die Kieselsäure, nach dem Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat, in verdünnter Schwefelsäure nicht ganz unlöslich. Hillebrand fand z. B., als er eine Lösung, die 0.20 g Al_2O_3 und 0.0101 g SiO_2 enthielt, mit Ammoniak fällte, im Filtrat des Ammoniakniederschlags 0.0007 g SiO_2 , die der Fällung entgangen waren. Aus der Kaliumpyrosulfatschmelze gelang es ihm, bloß 0.0033 g Kieselsäure zu gewinnen, während er aus der Pyrosulfatlösung durch Eindampfen mit Salzsäure 0.0060 g SiO_2 abscheiden konnte; also fast doppelt so viel, als ungelöst geblieben war.

haltene Siliziumoxyd wird nach Seite 371 durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft; es enthält stets eine geringe Menge Al_2O_3 . Nach dem Wägen desselben stellt man den Tiegel samt Rückstand vorläufig bei Seite.

Bestimmung des Aluminium- und Eisenoxys.

Das Filtrat der Kieselsäure enthält außer den Chloriden des Aluminiums, Eisens, Kalziums und Magnesiums, stets wägbare Mengen Platin, herrührend zum geringeren Teile vom Tiegel, worin die Aufschließung geschah, zum größeren Teile davon, daß die Platinschale durch das vorhandene Ferrichlorid und die Salzsäure (vgl. S. 90, Fußnote 2) angegriffen wird.

Zur Abscheidung dieser Spuren von Platin erhitzt man die Lösung zum Sieden und fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Gemisch von Platinsulfid und Schwefel ab, kocht das Filtrat, das alles Eisen in der Ferroform enthält, bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes, fügt etwas Bromwasser hinzu und kocht, um das Eisen in die Ferriform zurückzuführen. Dann setzt man 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. Salmiaklösung hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einem geringen Überschuße von kohlenstofffreiem Ammoniak (vgl. S. 111, Bemerkung), läßt den Niederschlag absitzen, filtriert, wäscht zweimal mit heißem Wasser, löst den Niederschlag durch Aufträufeln von verdünnter heißer Salzsäure, wiederholt die Fällung mit Ammoniak, filtriert und wäscht mit heißem, ammonitrathaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nach völligem Auswaschen wird der Niederschlag möglichst trocken gesogen, dann in dem Tiegel, worin sich der geringe Rückstand von der Kieselsäure befindet, naß verbrannt, stark über einem guten Teclubrenner geglüht und gewogen. Man erhält so die Summe des Aluminium- und Eisenoxys.

Zur Bestimmung des Eisenoxys, schließt man das Oxydgemisch, nach Seite 89, durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat auf. Nach 2—4 Stunden ist die Zersetzung beendet. Man löst in Wasser, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, und bestimmt das Eisen, nach vorangegangener Reduktion mit Schwefelwasserstoff durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung (vgl. S. 75). Zieht man das so gefundene Fe_2O_3 von der Summe $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ab, so erhält man das Al_2O_3 .¹⁾

¹⁾ Etwas schneller, aber nicht ganz so genau, läßt sich die Menge des Eisens und Aluminiums wie folgt bestimmen. Man löst den noch feuchten Niederschlag in heißer verdünnter Schwefelsäure und bringt die Lösung in einem 250 *ccm* Kolben, füllt genau bis zur Marke mit Wasser auf und mischt gehörig durch. Nun pipettiert man eine Probe von 100 *ccm* in ein Becherglas und eine zweite in ein Kölbchen von 200 *ccm* ab. In der ersten Probe bestimmt man die Summe des $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ durch Fällen mit Ammoniak, Filtrieren, Glühen und Wägen; in der zweiten bestimmt man das Eisen, nach vorangegangener Reduktion mit Schwefelwasserstoff, maßanalytisch (vgl. S. 75).

Bestimmung des Kalziums.

Die vereinigten Filtrate des Aluminium-Eisenoxydniederschlages verdampft man auf ein kleines Volumen, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat. Nach 12 stündigem Stehen filtriert man das Kalziumoxalat ab, verbrennt naß im Platintiegel, glüht stark und wägt, wenn die Menge sehr klein ist. Ist die Kalkmenge ziemlich bedeutend, so löst man sie in Salzsäure auf und fällt wieder mit Ammonoxalat, filtriert, glüht und wägt den Kalk. (Vergl. S. 60).

Prüfung des Kalziumoxydniederschlages auf Baryum.

Ogleich man in der Regel bei der Orthoklasanalyse auf eine qualitative oder gar quantitative Bestimmung des Baryums verzichtet, so will ich doch beide hier schildern. Hat doch Abich in einem Orthoklas von der Fibia am St. Gotthard 0.17% BaO und Redner in einem Karlbader Orthoklas sogar 0.48% BaO gefunden, jedenfalls herrührend von einer geringen Beimischung des 9–20% BaO führenden Hyalophans (Barytfeldspath). Strontium hat man meines Wissens noch nicht in dem Orthoklas nachgewiesen. Wegen der Löslichkeit des Baryumoxalats in Ammonoxalat wird man nach doppelter Fällung mit Ammonoxalat selten Baryum in dem geglühten Kalk finden, außer wenn die ursprüngliche Menge BaO mehr als 3–4 mg beträgt.¹⁾

Zur qualitativen Prüfung des gewogenen Kalkes auf Baryum löst man ihn in Salpetersäure, verdampft zur Trockene, trocknet bei 140° C, extrahiert das Kalziumnitrat mit Ätheralkohol nach Seite 68 *a* und prüft einen etwa bleibenden Rückstand spektroskopisch auf Baryum. Findet man Baryum in deutlicher Menge, so muß das Kalzium in der ätheralkoholischen Lösung bestimmt werden. Man verdunstet sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt, wie oben angegeben, mit Ammonoxalat. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, geglüht und gewogen. Findet man in dem Kalk kein Baryum, so darf man durchaus nicht auf Abwesenheit desselben schließen; es kann ursprünglich recht wohl solches vorhanden gewesen sein, das bei der doppelten Fällung des Kalziums mit Ammonoxalat ins Filtrat überging. Diese Mengen werden aber bei der Fällung des Magnesiums mit diesem als Baryumphosphat ausfallen und können dort nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Baryums verwendet man eine besondere Probe. (Siehe weiter unten.)

¹⁾ W. F. Hillebrand: Journ. Am. Ch. Soc., Vol. XVI, S. 83, 1894.

Bestimmung des Magnesiums.

Die vereinigten Filtrate vom Kalziumoxalat verdampft man zur Trockene, glüht in einer Porzellanschale, um die Ammonsalze zu vertreiben, löst den Glührückstand in Wasser, dem man einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt hat, filtriert vom kohligen Rückstand ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelsäure und beobachtet, ob sich nach 12stündigem Stehen ein geringer Niederschlag vom Baryumsulfat gebildet hat. In diesem Falle filtriert man ab und prüft den Niederschlag nach Bd. I, 4. Aufl., S. 67, auf Baryum; im Filtrat des Baryumsulfats bestimmt man das Magnesium nach Seite 57 als $Mg_2P_2O_7$.

Bestimmung des Baryums.

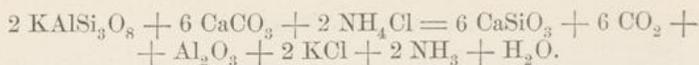
Ergab die qualitative Prüfung die Anwesenheit des Baryums, so bestimmt man dessen Menge in einer besonderen Probe, wie folgt. Ca. 2 g des Minerals durchfeuchtet man in einer Platinschale mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4), fügt 5 ccm Flußsäure hinzu und verdampft im Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis das Mineral vollständig zersetzt ist, was daran erkannt wird, daß beim Umrühren mit dem Platinspatel keine sandigen Partien mehr fühlbar sind. Häufig ist ein neuer Zusatz von Flußsäure erforderlich. Nachdem völlige Zersetzung eingetreten ist, wird der größte Teil der Schwefelsäure im Luftbade verjagt, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, nach längerem Stehen das ungelöst bleibende Baryumsulfat abfiltriert und im Platintiegel naß verbrannt. Das so erhaltene Baryumsulfat enthält stets geringe Mengen Kalziumsulfat, die eliminiert werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Rückstand im Platintiegel in möglichst wenig konzentrierter heißer Schwefelsäure und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Das nunmehr ausfallende Baryumsulfat ist vollständig frei von Kalzium und wird, nach dem Filtrieren und Waschen, naß verbrannt und gewogen.

Bestimmung der Alkalien.

a) Nach der Methode von Lawrence Smith.¹⁾

Prinzip: Man erhitzt die Substanz mit einem Gemisch von 1 Teil Ammonchlorid und 8 Teilen Kalziumkarbonat. Dabei gehen die Alkalien in Chlorid über, die übrigen Metalle (auch Magnesium) in Oxyde und die Kieselsäure in Kalziumsilikat etwa nach dem Schema:

¹⁾ Amer. Jour. Ch. Soc. 1 [2], L. S. 269 und Ann. d. Ch. u. Pharm. CLIX, S. 82, 1871.



Beim Auslaugen der zusammengesinterten Masse gehen die Alkalien nebst Kalziumchlorid in Lösung, die übrigen Bestandteile bleiben ungelöst zurück.

Ausführung: Das zu dieser Bestimmung erforderliche Ammoniumchlorid bereitet man durch Sublimation des käuflichen Salzes, das Kalziumkarbonat durch Lösen von reinstem Kalkspat in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak und Ammonkarbonat in der Wärme. Diese Operation wird in einer großen Berliner Porzellanschale vorgenommen. Nach dem Absitzen des Niederschlages gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht durch Dekantation bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das so erhaltene Produkt enthält fast immer geringe Mengen Alkali, welche man durch einen blinden Versuch ein- für allemal bestimmt. Diese Menge ist fast reines Natriumchlorid und beträgt pro 8 g Karbonat 0.0012—0.0016 g, die man vom Endresultat abziehen muß. Die Zersetzung führt Smith in den von ihm angegebenen Fingertiegeln aus. Diese fingerförmigen Tiegel von 8 cm Länge haben an der Öffnung ca. 2.0 cm und am Boden 1.5 cm Durchmesser. Tiegel von dieser Größe eignen sich zur Verarbeitung von 0.5 g Mineral. Will man 1 g oder mehr verarbeiten, so wendet man gleich lange, aber etwas breitere Tiegel an.

Beschickung des Tiegels: Man bringt 0.5 g des Minerals und ebensoviel sublimiertes Ammonchlorid in einen Achatmörser und mischt innig durch Verreiben mit dem Pistill. Hierauf fügt man 3 g Kalziumkarbonat hinzu, verreibt tüchtig, bringt die Mischung mittels eines Stückes Glanzpapier in den Tiegel und spült die Reibschale und das Pistill mit 1 g Kalziumkarbonat in den Tiegel ab.

Das Aufschließen: Den so beschickten Tiegel schiebt man in schwachgeneigter Lage durch die seitliche Öffnung eines oben und unten offenen Asbestkästchens, so daß nur ca. 2 cm des Tiegels nach außen hervorragten, bedeckt ihn mit einem kleinen Platindeckel und erhitzt über kleiner Flamme. Es beginnt sofort eine lebhaft Ammoniakentwicklung, welche nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde aufhört. Nun erhitzt man $\frac{3}{4}$ Stunde kräftig mit einem großen Teclubrenner und läßt dann erkalten. Der zusammengesinterte Kuchen läßt sich durch leises Klopfen von dem Tiegel entfernen. Sollte das nicht gelingen, so digeriert man ihn einige Minuten mit heißem Wasser, worauf er aufgeweicht wird und sich leicht in eine Porzellan- oder besser geräumige Platinschale spülen läßt. Man digeriert nun unter beständigem Zerdrücken von harten Teilen, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht viermal durch Dekantation, bringt den Niederschlag auf

das Filter und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Von der Vollständigkeit der Aufschließung überzeugt man sich durch Behandeln des Rückstands mit Salzsäure, worin er sich ohne Hinterlassung von unzersetztem Mineral lösen sollte.

Abscheidung des Kalziums: Die in der Schale befindliche Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak und Ammonkarbonat, erwärmt und filtriert. Da dieser Niederschlag kleine Mengen Alkali enthalten kann, so löst man ihn in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung des Kalziums mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockene und verjagt die Ammonsalze durch sorgfältiges Erhitzen über bewegter Flamme. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in ganz wenig Wasser und fällt die letzten Spuren von Kalzium durch Versetzen mit Ammonoxalat und Ammoniak. Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Kalziumoxalat ab und fängt das Filtrat in einem gewogenen Tiegel oder in einer Schale auf, verdampft zur Trockene und glüht schwach. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse mit etwas Salzsäure, um etwa gebildetes Karbonat in Chlorid zu verwandeln, verdampft wieder, glüht bis zum Aufhören jeder Dekrepitation und wägt. Man erhält so die Summe der Chloralkalien. Zur Bestimmung des Kaliums löst man die gewogenen Chloride in Wasser und fällt das Kalium, am besten als Kaliumchlorplatinat, nach Seite 38; das Natrium bestimmt man aus der Differenz.

b) Nach der Flußsäuremethode von Berzelius.

Ca. 0.5 g des Minerals werden in eine Platinschale abgewogen, hierauf 2 ccm Wasser und 0.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, mit einem Platinspatel gemischt und nach dem Erkalten ca. 5 ccm reine, starke Flußsäure, die man aus einer Platinretorte nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat ¹⁾ destilliert hat, zugesetzt. Man verdampft im Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis keine Dämpfe von Flußsäure mehr entweichen und keine harten Teile von unzersetztem Mineral sich mit dem Spatel fühlen lassen.

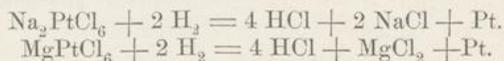
Die Schale wird nun im Luftbade erhitzt, bis die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht ist. Dieses Abrauchen der Säure ist notwendig, um sicher zu sein, daß alle Flußsäure vertrieben ist. Ein vollständiges Abrauchen ist dagegen nicht zu empfehlen, weil leicht schwerlösliche oder gar unlösliche basische Salze entstehen. Die noch schwefelsäurefeuchte Masse läßt man erkalten, übergießt mit 400 ccm Wasser und digeriert, bis alles Salz in Lösung geht. ²⁾

¹⁾ Der Zusatz von Kaliumpermanganat dient zur Zersetzung von organischen Substanzen, die meistens in der käuflichen Flußsäure vorhanden sind.

²⁾ Bei Anwesenheit von Baryum bleibt das Baryumsulfat ungelöst, das abfiltriert und nach dem Reinigen, nach Seite 379, gewogen wird.

Nun verwandelt man die Sulfate in Chloride durch Fällen mit möglichst wenig überschüssigem Baryumchlorid und fällt sofort, ohne zuvor das Baryumsulfat abzufiltrieren, die Tonerde, den Kalk und das überschüssige Baryum mit Ammoniak und Ammonkarbonat, läßt den Niederschlag absitzen, wäscht viermal durch Dekantation, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht vollständig aus. Das Filtrat samt Waschwasser verdampft man zur Trockene, verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, löst in wenig Wasser, fügt Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, kocht, filtriert und entfernt auf diese Weise fast alles Magnesium. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak und Ammonkarbonat, kocht und filtriert das Baryumkarbonat ab. Das nun erhaltene Filtrat verdampft man wieder zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Glührückstand in wenig Wasser auf und fügt noch einige Tropfen Ammoniak und Ammonkarbonat hinzu, wodurch wieder eine geringe Fällung von Baryumkarbonat entsteht, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird nun abermals verdampft, schwach gegläht, in Wasser gelöst und wiederum Ammoniak und Ammonkarbonat zugesetzt etc., bis letztere keine weitere Fällung erzeugen. Nun wird endlich zur Trockene verdampft, schwach gegläht, die trockene Masse mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, nochmals verdampft, schwach gegläht und gewogen und so die Summe der Alkalichloride nebst Spuren von Magnesiumchlorid ermittelt. Nach dem Wägen werden die Chloride in wenig Wasser gelöst und das Kalium als K_2PtCl_6 nach Seite 38 abgeschieden und bestimmt. Zieht man das Gewicht des aus dem Kaliumchloroplatinat berechneten Chlorkaliums ab, so erhält man die Summe des Chlornatriums + der kleinen Menge verunreinigenden Magnesiumchlorids. Um letzteres zu bestimmen, verdampft man das alkoholische Filtrat (vgl. S. 38) des Kaliumchloroplatinats, bei möglichst niedriger Temperatur, auf dem Wasserbade (das Wasser im Bade darf dabei nicht sieden) zur Trockene, löst in wenig Wasser und spült die Lösung in ein kleines Kölbchen. Nun setzt man einen doppeltdurchbohrten Gummipfropfen auf, der mit zwei rechtwinklig gebogenen Röhren versehen ist, wovon die eine dicht unterhalb des Pfropfens endet, die andere etwa bis in die Mitte des Kolbens oberhalb der Flüssigkeit reicht und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so daß der Dampf in kräftigem Strahle aus beiden Röhren entweicht. Nachdem die Flüssigkeit 2 Minuten gekocht hat und man annehmen kann, daß die Luft aus dem Kolben vollständig vertrieben ist, verbindet man die kurze Röhre mit einem Wasserstoffapparat und leitet einen raschen Strom von Wasserstoff durch, indem man gleichzeitig die Flamme entfernt, das lange Rohr mit einem Gummischlauche und Glasstabe verschließt und den Hahn des Kippischen Wasserstoffapparats offen läßt. Man läßt den

Inhalt des Kolbens vollständig erkalten, wobei sich der Raum oberhalb der Flüssigkeit ganz mit Wasserstoff anfüllt. In dem Maße, wie der Wasserstoff in die Flüssigkeit eindringt, wird das Natrium- und Magnesiumchloroplatinat, unter Abscheidung von metallischem Platin, das in Form von Dendriten auf der Flüssigkeit schwimmt, zu Chlorid reduziert:



Man stellt den Kolben dann in ein lauwarmes Wasserbad und läßt unter häufigem Umschütteln den Wasserstoff so lange einwirken, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ein Zeichen der vollendeten Reduktion. Nun entfernt man den Wasserstoffapparat und leitet durch die lange Röhre 1—2 Minuten lang einen raschen Kohlendioxidstrom, um den Wasserstoff zu vertreiben. Dies ist notwendig, weil sonst beim Öffnen des Kolbens infolge des Eindringens von Luft und der katalytischen Wirkung des Platins leicht Explosionen entstehen könnten. Man filtriert das Platin ab, konzentriert das Filtrat, fällt das Magnesium mit Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak, filtriert das Magnesiumammoniumphosphat nach 12stündigem Stehen, führt es durch Glühen in $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ über und berechnet daraus die entsprechende Menge MgCl_2 , welche von der Summe des $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ abgezogen, das NaCl gibt.

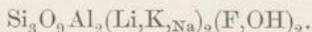
Bemerkung: Die Berzeliussche Flußsäuremethode ist von sehr allgemeiner Anwendung und die nach ihr erhaltenen Resultate stimmen ganz mit denen der Smithschen Methode überein. Manche Silikate, wie die Feldspate, werden durch Schwefelsäure und Flußsäure sehr leicht zersetzt; ¹⁾ andere, wie z. B. einige Turmaline, sehr schwer. Nach Jannasch werden die Mineralien der Andalusitgruppe durch Flußsäure nicht vollständig zersetzt; es geschieht dies erst nach starkem Glühen durch Schmelzen mit Flourammonium. Das scharf geglühte Mineral wird zu diesem Zwecke in einem geräumigen Platintiegel mit 10 *ccm* konzentriertem Ammoniak übergossen, mit Wasser verdünnt, stark mit konzentrierter Flußsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, längere Zeit im Nickelbecher bei mäßiger Hitze geschmolzen und schließlich das überschüssige Fluorammonium durch stärkeres Erhitzen vertrieben. Der Eindampfrückstand wird nun, um die noch nicht zersetzten kieselfluorwasserstoffsäuren Salze zu zerstören, mit Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, zunächst im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann der größte Teil der Schwefelsäure abgeraucht, worauf man weiter wie bei der Berzeliusschen Methode verfährt.

¹⁾ Viele Silikate lassen sich durch Abdampfen mit Flußsäure und Salzsäure aufschließen, vgl. F. Hinden, Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, S. 332.

Die Smithsche Methode ist für alle Fälle gültig und hat den Vorteil, daß das Magnesium gleich von vornherein so gut wie quantitativ abgeschieden wird.

Lepidolithanalyse.

Der Lepidolith ist ein der Muskowitreihe angehörender lithium- und fluorhaltiger Glimmer von der Zusammensetzung:



$\text{SiO}_2 = 40-54\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19-38\%$; $\text{Mn} = 0-5\%$; $\text{MgO} = 0-0.5\%$; $\text{K}_2\text{O} = 4-11\%$; $\text{Li}_2\text{O} = 1-6\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0-2\%$; $\text{F} = 1-10\%$; $\text{H}_2\text{O} = 1-3\%$. In manchen Varietäten kommt noch Kalzium, Eisen, Phosphorsäure und Chlor vor; in dem Lepidolith von Rozena noch geringe Mengen Cäsium und Rubidium.

Die Bestimmung von Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Mangan, Magnesium geschieht wie bei Orthoklas angegeben, mit dem Unterschiede, daß das Mangan von Eisen und Aluminium nach Seite 112 oder 114, 2 getrennt werden muß.

Bestimmung der Alkalien. Man verfährt nach einer der bei Orthoklas angegebenen Methoden und bestimmt zunächst die Summe $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$, hierauf das Kalium als Kaliumchloroplatinat, scheidet aus dem alkoholischen Filtrat das Platin ab oder erhitzt die Lösung nach Vertreibung des Alkohols zum Sieden und fällt das Platin als Sulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das platinfreie Filtrat verdampft man zur Trockene und trennt das Lithium von Natrium nach Seite 46 oder 47.

Bestimmung des Fluors: Die Bestimmung ist dieselbe wie bei der Fluorbestimmung im Fluorkalzium (vgl. S. 357), nur setzt man der Soda keine Kieselsäure zu, weil das Mineral bereits genügend enthält.

Bestimmung des Wassers geschieht nach der Methode von Rose-Jannasch (vgl. S. 369).

Bestimmung von Ferroeisen in Silikaten und Gesteinen.

Das äußerst feingepulverte (nicht gebeutelte¹⁾ Mineral oder Gestein bringt man in eine Platinschale, übergießt mit 5—10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:4) und stellt auf ein Glas- oder Platindreieck *a* (Fig. 71) das sich in dem kleinen Bleikasten *C* befindet. Das Bleikästchen steht in einem Paraffinbade *B*. Nachdem das Kästchen *C* mit dem Deckel versehen worden ist, leitet man durch *A* einen raschen Strom von Kohlendioxydgas, wodurch nach etwa

¹⁾ Gebeutelte Substanz enthält stets Tuchfasern, welche reduzierend auf die Permanganatlösung wirken und daher einen zu hohen Gehalt an Ferroeisen ergeben.

3 Minuten die Luft verdrängt ist. Nun öffnet man rasch den Deckel, gießt ca. 5—10 *ccm* konzentrierte Flußsäure hinzu, setzt den Bleideckel sofort wieder auf, leitet wiederum Kohlendioxyd ein und rührt den Inhalt der Schale mittels eines Platinspatels um, den man von außen durch die zweite Öffnung¹⁾ des Deckels einführt und während der ganzen Operation darin läßt. Gleichzeitig erhitzt man auf ca. 100° C und erhält ungefähr eine Stunde bei dieser Temperatur, indem man den Inhalt der Schale öfter mittels des Spatels, den man mit einer längeren Zange mit Platinspitzen anfaßt, umrührt. Sobald keine harten Körner mehr fühlbar sind, steigert man die Temperatur des Paraffinbades allmählich auf 120° C, um den großen Überschuß an Flußsäure zu vertreiben, was nach einer Stunde geschehen sein wird.

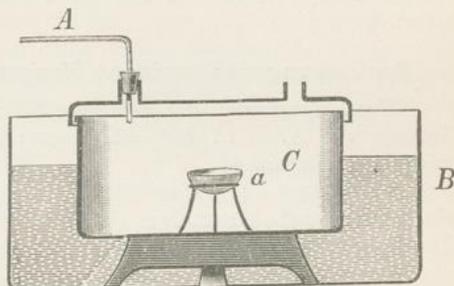


Fig. 71.

Nun läßt man im Kohlendioxydstrome erkalten und spült den Inhalt der kleinen Schale in eine Porzellanschale, welche 400 *ccm* ausgekochtes kaltes Wasser und 10 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure enthält und titriert sofort mit frisch eingestellter Kaliumpermanganatlösung, bis die Lösung rot wird und so mehrere Sekunden bleibt. Die Farbe blaßt nach und nach immer etwas ab, und zwar um so rascher, je mehr Flußsäure noch in der Lösung enthalten ist, das ist der Grund, weshalb die Probe nach der Zersetzung noch eine Stunde lang auf 120° erhitzt werden soll.

Bemerkung: Die soeben beschriebene Methode ist seit mehreren Jahren in diesem Laboratorium mit gutem Erfolg benützt worden. Es ist dies eine Abänderung der Cookeschen Methode,²⁾ nach welcher die Zersetzung in ähnlicher Weise im Wasserbade unter einem Glasrichter, durch welchen Kohlendioxyd strömt, vorgenommen wird. Hierbei bleibt viel mehr Flußsäure in der Schale zurück und es ist infolgedessen sehr schwer, einen scharfen Endpunkt bei der Titration mit Kaliumpermanganat zu erhalten.

Außer nach der Flußsäuremethode läßt sich das Ferroeisen in den unlöslichen Silikaten nach der Methode von Mitscherlich bestimmen. Man zersetzt das Silikat in einer Röhre von schwer-

¹⁾ Diese zweite Öffnung befindet sich, nicht wie in Fig. 71 seitlich, sondern in der Mitte des Deckels direkt über der Schale.

²⁾ J. P. Cooke, Journ. Am. chem. Soc. [2] XLIV, S. 347, 1867.

schmelzbarem Glase unter Druck mit Schwefelsäure ($8 \text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{H}_2\text{O}$) und titriert mit Permanganat. Für Silikatanalysen leistet die Mitscherlich'sche Methode gute Dienste, für Gesteinsanalysen ist sie ganz unbrauchbar, weil die Gesteine meist Pyrit (und andere Sulfide) enthalten, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2 zersetzt werden. Das SO_2 aber reduziert vorhandenes Ferrieisen zu Ferrosalz, so daß die Titration viel zu hohe Resultate liefert.¹⁾

Bestimmung von geringen Mengen Titan in Gesteinen.

Hiezu eignet sich die auf Seite 83 beschriebene kolorimetrische Methode von A. Weller²⁾ am besten; sie ist allen gravimetrischen Methoden vorzuziehen.

Ausführung: Man scheidet zunächst die Kieselsäure, genau wie bei der Orthoklasanalyse (S. 375) ab und trennt im Filtrate der Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon (Chrom und Vanadin) von Mangan, Magnesium und Kalzium nach der Azetatmethode. Den so erhaltenen Niederschlag, der noch Spuren von Mangan enthalten kann, löst man in verdünnter Salzsäure, füllt mit Ammoniak, filtriert, löst wieder in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der nunmehr erhaltene Niederschlag, welcher alles Titan enthält, wird geglüht, gewogen, mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die ungelöst bleibenden Spuren von Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat, nach Seite 83, das Titan mit Wasserstoffperoxyd kolorimetrisch bestimmt.

Bemerkung: Bei der Gesteinsanalyse vereinigt man zweckmäßig die Bestimmung der Titansäure mit der des Gesamteisens. Zu diesem Zwecke behandelt man die Lösung der Kaliumpyrosulfat-schmelze zuerst mit Schwefelwasserstoff, um das Platin als Sulfid abzuscheiden und das Eisen zu reduzieren, und titriert dann, nach Wegkochung des Schwefelwasserstoffes, das Eisen nach Seite 89. Nach der Titration des Eisens konzentriert man die Flüssigkeit auf ca. 80 *ccm* und bestimmt nun das Titan, wie oben beschrieben.

Von den gravimetrischen Methoden zur Titanbestimmung in Gesteinen eignet sich die Gooch'sche (vgl. S. 94) am besten, aber auch sie versagt bei Gegenwart von Zirkon (Hillebrand), weshalb es immer sicherer ist, Weller's kolorimetrische Methode anzuwenden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Titans in Gesteinen, so zersetzt man ca. 1 *g* desselben mit Flußsäure und Schwefelsäure (vgl. S. 381), raucht die Schwefelsäure größtenteils ab, um sicher

¹⁾ L. L. de Koninek, *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 26 (1901) 125 und W. F. Hillebrand und H. N. Stokes *Journ. Am. chem. Soc.* XXII, S. 625, 1900.

²⁾ A. Weller, *B. B.* 15 (1882), S. 2592.

zu sein, daß die Flußsäure völlig vertrieben ist, nimmt nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auf und bestimmt das Titan wie oben, nach Weller, kolorimetrisch.

Bestimmung von Zirkon und Schwefel in Gesteinen nach W. F. Hillebrand.¹⁾

Ca. 2 g der Substanz werden mit der 5—6fachen Menge sulfatfreien Natriumkarbonats und 0.5 g Salpeter in einem geräumigen Platintiegel aufgeschlossen. Dabei stellt man den Tiegel in die Öffnung einer schiefgestellten Asbestplatte, damit kein Schwefel von den Verbrennungsgasen des Leuchtgases in den Tiegel gelangen kann. Die Schmelze nimmt man mit Wasser auf, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, um etwa vorhandenes Manganat zu reduzieren, filtriert und wäscht den Rückstand mit sehr verdünnter, reiner Sodalösung. Das Filtrat enthält allen Schwefel als Schwefelsäure nebst viel Natriumsilikat,²⁾ der Rückstand alles Baryum und Zirkon nebst den übrigen Oxyden des Gesteines.

Behandlung des Filtrats.

Man säuert das Filtrat, das etwa 100—250 *ccm* betragen soll, mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und fällt mit BaCl_2 . Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Baryumsulfat ab und wägt.

Ein Verdampfen der Lösung vor der Fällung der Schwefelsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure ist nach Hillebrand nicht nötig, da aus so verdünnter Lösung niemals Kieselsäure mit dem Baryumsulfat ausfällt.

Behandlung des Rückstands.

Den Rückstand spritzt man mit sehr verdünnter, (1 : 20) warmer Schwefelsäure in eine Schale und filtriert nach längerer Digestion durch das ursprüngliche Filter. Das erhaltene Filtrat enthält Aluminium, Eisen und den größten Teil des Zirkons. Der Rückstand, welcher den Rest des Zirkons nebst Baryumsulfat und etwas Kieselsäure enthält, wird nach dem Waschen naß verbrannt und durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Flußsäure von Kieselsäure befreit und der nun erhaltene Rückstand mit heißer verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und filtriert. Der Rückstand hievon, der alles Baryum als Sulfat, neben Strontium- und Kalziumsulfat enthält, kann zur Bestimmung des ersteren verwendet werden. Siehe weiter unten.

Die beiden schwefelsauren Filtrate, die höchstens 1⁰/₁₀ Schwefelsäure enthalten sollen und neben Aluminium, Eisen und Titan

¹⁾ Bul. of the U. S. Geol. Survey. (1900), S. 73.

²⁾ Außer Schwefel- und Kieselsäure kann das Filtrat noch Chrom-(Gelbfärbung), Vanadin-, Molybdän-, Phosphor-, Arsen- und Wolframsäure enthalten.

alles Zirkon enthalten, versetzt man mit Wasserstoffperoxyd und einigen Tropfen Dinatriumphosphat. Aluminium und Eisen werden aus der verdünnten mineral-sauren Lösung durch die Phosphorsäure nicht gefällt, Titan nur spurenweise, während das Zirkon nach 24—48stündigem Stehen quantitativ als Phosphat ausfällt.

Sollte die Gelbfärbung der Lösung ablassen, so fügt man noch ein wenig Wasserstoffperoxyd hinzu, filtriert den Niederschlag, auch wenn er noch so klein ist, ab und reinigt ihn von Spuren von Titan wie folgt. Das Filter samt Niederschlag wird eingäschert, mit wenig Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und filtriert. Hierauf äschert man das Filter samt Rückstand nochmals ein, schmilzt mit Kaliumpyrosulfat, löst in heißem Wasser nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, gießt die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben von ca. 20 *ccm* Inhalt, fügt einige Tropfen 4%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu und einige Tropfen Natriumphosphatlösung, läßt 1—2 Tage stehen und filtriert. Der nun erhaltene Niederschlag ist fast nie titanhaltig und wird nach dem Einäschern und Glühen als Zirkonphosphat gewogen. Obgleich das Zirkonphosphat theoretisch 51.8% ZrO_2 enthält, so macht man keinen merklichen Fehler, wenn man den Niederschlag zu 50% an ZrO_2 annimmt, also nur die Hälfte des gewogenen Phosphats als ZrO_2 in Rechnung bringt.

Bestimmung des Baryums.

Der oben erwähnte Rückstand, der alles Baryum als Sulfat, auch Kalziumsulfat und stets ein wenig Kieselsäure enthält, wird, um letztere zu entfernen, nach Zusatz von Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und nochmals mit Soda aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, die Karbonate von Kalzium und Baryum abfiltriert, nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser auf dem Filter in verdünnter heißer Salzsäure gelöst und das Baryum durch überschüssige Schwefelsäure gefällt, nach längerem Stehen abfiltriert und im Platintiegel naß verbrannt. Das so erhaltene Baryumsulfat enthält noch geringe Spuren Kalziumsulfat, die eliminiert werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Rückstand in konzentrierter heißer Schwefelsäure im Platintiegel und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Jetzt ist das ausfallende Baryumsulfat vollständig frei von Kalzium und wird nach dem Filtrieren und Waschen naß verbrannt und als $BaSO_4$ gewogen.

Trennung der löslichen von der unlöslichen Kieselsäure nach Lunge und Millberg.¹⁾

Häufig liegen Silikatgemische zur Analyse vor, welche bei der Behandlung mit Säuren, zum Teile unter Abscheidung von gelatinöser

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 393 und 425.

Kieselsäure zersetzt, zum Teile nicht angegriffen werden. Diese durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure ist in 5⁰/₀iger Sodalösung löslich, während Feldspat und Quarz davon nicht merklich angegriffen werden (vgl. Bd. I, 4., Aufl. S. 346).

Will man die durch die Säure abgeschiedene Menge Kieselsäure von dem vorhandenen Trümmergestein (meist Feldspat und Quarz) trennen, so behandelt man das Silikatgemisch mit Säure (Salz- oder Salpetersäure), verdampft im Wasserbade bis zur staubigen Trockene, befeuchtet mit Säure, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Nach dem Waschen spritzt man den Niederschlag mit 5⁰/₀iger Sodalösung in eine Porzellanschale, digeriert $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade, filtriert und wäscht zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser. Sollte hierbei ein trübes Filtrat resultieren, so fügt man dem Waschwasser ein wenig Alkohol zu, worauf man sofort ein klares Filtrat erhält.

Das alkalische Filtrat enthält die lösliche Kieselsäure, die durch Ansäuern und Verdampfen abgeschieden und gewonnen wird. Der von der Sodalösung unangegriffene Rückstand, bestehend aus Quarz und Feldspat, wird gewogen. Um den Quarz zu bestimmen, schließt man das gewogene Gemisch mit Flußsäure und Schwefelsäure auf, vertreibt die überschüssige Flußsäure durch längeres Abrauchen mit Schwefelsäure, löst den erkalteten Rückstand in Wasser, fällt die Tonerde mit Ammoniak, filtriert und wägt. Multipliziert man das gefundene Al_2O_3 mit 5.41, so erhält man die entsprechende Menge Feldspat, welche, von der Summe: Quarz + Feldspat abgezogen, den Quarz ergibt.

Bestimmung der löslichen Kieselsäure im Ton.

Die Tone enthalten außer Ton noch Sand (Quarz + Trümmergestein) und kleine oder größere Mengen Kalzium- und Magnesiumkarbonat.

2 g des bei 120⁰ getrockneten und nicht zu fein gepulverten Tones durchfeuchtet man mit Wasser, fügt 100 *ccm* Wasser und 50 *ccm* ¹⁾ konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf freier Flamme, bis dicke Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nun läßt man erkalten, fügt 150 *ccm* Wasser und 3 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden, filtriert, wäscht vollständig aus und behandelt das Gemisch von löslicher Kieselsäure, Quarz und Trümmergestein, wie oben angegeben.

Bemerkung: Die Trennung der löslichen Kieselsäure vom Quarz pflegte man früher durch Kochen mit Kalilauge vorzunehmen. Dies ist aber nach den Versuchen von Lunge und Millberg

¹⁾ Alexander Sabeck, Die chem. Industrie 1902, S. 17.

nicht tunlich, weil der Quarz in Kalilauge merklich löslich ist, nicht aber in Natriumkarbonat. Liegt jedoch die Substanz in äußerst feiner Zerteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, vor, so führt die Trennung mit 5%iger Natriumkarbonatlösung nicht mehr zum Ziele, weil der Quarz in diesem feinen Zustand bei Wasserbadhitze ebenfalls leicht von der Sodalösung aufgenommen wird.

Die Trennung der löslichen von der unlöslichen Kieselsäure gibt nur dann brauchbare Resultate, wenn die Substanz in nicht zu feinem Zustand vorliegt.

Analyse des Chromeisensteins.

Obwohl der Chromeisenstein kein Silikat ist, so muß er doch, weil in allen Säuren unlöslich, durch Schmelzen mit Alkalikarbonaten oder Boraten aufgeschlossen werden und die Analyse wird deshalb bei den Silikaten abgehandelt.

Der Chromeisenstein enthält 18—39% FeO, 0—18% MgO, 42—64% Cr₂O₃, 0—13% Al₂O₃ und 0—11% SiO₂. Auch Kalzium, Mangan und Nickel kommen manchmal darin vor.

0.5 g des aufs feinste gepulverten und gebeutelten Minerals werden in einem schief stehenden offenen Platintiegel mit 4 g reinem Natriumkarbonat¹⁾ zwei Stunden lang über einem guten Teclubrenner geschmolzen. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an,²⁾ verdampft in einer Porzellanschale zur staubigen Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab, glüht, wägt und prüft durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure auf Reinheit (nach Seite 371). Das Filtrat der Kieselsäure wird hierauf heiß mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Niederschlag von Schwefel und Platinsulfid (vom Tiegel herrührend) abfiltriert. Das Filtrat bringt man in einen Erlenmeyerkolben, fügt 10 ccm Salmiaklösung hinzu, dann kohlenstofffreies Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und schließlich etwas frisch bereitetes farbloses Ammonsulfid, verkorkt und läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht zweimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, löst in Salzsäure auf und wieder-

¹⁾ Bunsen pflegte 1 Teil Chromeisenstein mit $\frac{1}{3}$ Kieselsäure und 6—8 Teilen Natriumkarbonat aufzuschließen und die zugesetzte Kieselsäure von der Summe der gefundenen Kieselsäure in Abzug zu bringen. Durch Zusatz der Kieselsäure wird in der Tat die Aufschließung des Chromits etwas leichter bewerkstelligt. Ich ziehe aber doch vor, wie oben geschildert zu verfahren, weil mit der Einführung der Kieselsäure immer die Möglichkeit eines Fehlers gegeben ist.

²⁾ Sollte bei der Behandlung mit Salzsäure ein dunkler Rückstand von nicht aufgeschlossenem Mineral bleiben, so wird er abfiltriert und wiederum mit Soda geschmolzen.

holt die Fällung mit Schwefelammonium. Aus dem Filtrat wird, nach dem Eindampfen und Verjagen der Ammonsalze, das Kalzium und Magnesium nach Seite 65 bestimmt.

Den Schwefelammoniumniederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, filtriert von etwa ungelöst bleibendem Nickel- und Kobaltsulfid ab, trocknet, glüht im Porzellantiegel bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom und wägt als Metall. Eine Trennung des Nickels und Kobalts auszuführen, lohnt sich wegen der sehr geringen Menge nicht. Das Filtrat vom Nickel und Kobaltsulfid wird zunächst durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, dann durch Eindampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert und Eisen, Aluminium und Chrom von etwa vorhandenem Mangan nach der Baryumkarbonatmethode (S. 112), und voneinander nach Seite 88 und 92 getrennt und bestimmt. Im Filtrat des Baryumkarbonatniederschlages wird das Mangan nach Seite 98 b vom Baryum getrennt und schließlich als Sulfid oder Sulfat (vgl. S. 96) bestimmt.

Bemerkung: Handelt es sich nur um die Bestimmung des Chloms, so verfährt man am besten auf maÑanalytischem Wege (vgl. Kapitel II).

Die Bestimmung des Thoriums im Monazit nach E. Benz.¹⁾

Der Monazit ist ein Phosphat der seltenen Erden [$\text{PO}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di}, \text{Th})$]. Er kommt in dem sogenannten Monazitsand vor, vermengt mit Quarz, Rutil, Zirkon, Tantalaten etc. und bildet gegenwärtig das ausschließliche Rohmaterial zur Gewinnung des Thoriumoxyds (Auersehe Glühmasse).

Der Wert des Monazitsandes hängt lediglich von dem Gehalte an Thoriumoxyd ab, dessen Bestimmung man am besten wie folgt ausführt:

0.5 g gebeutelter Monazitsand werden mit 0.5 g Fluornatrium innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat in einem geräumigen Platintiegel, mit aufgelegtem Deckel, allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dies am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel (vgl. S. 24, Fig. 11) befestigt. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure im Wasserbade, bis sie ganz zergangen ist. Nach dem Absetzen filtriert man ab, kocht den Rückstand mit etwas konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtriert.²⁾ In den vereinigten Filtraten (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1902) XV., S. 297.

²⁾ Der Rückstand ist frei von Thoriumoxyd und besteht hauptsächlich aus Kiesel- und Tantsäure.

durch Ammoniak größtenteils ab (man gehe hierbei nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung zu erzeugen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstabe gerührt wird. Die Oxalate der seltenen Erden setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man überzeugt sich stets von der vollständigen Ausfällung durch einen geringen Zusatz von Ammonoxalatlösung. Nach 12stündigem Stehen filtriert man die Oxalate der seltenen Erden ab, wäscht einigemal mittels ganz schwach mit Salpetersäure ausgesäuertem Wasser aus, spült den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale, spritzt hierauf das Filter wiederholt mit heißer konzentrierter Salpetersäure und Wasser ab und verdampft beinahe zur Trockene. Nun fügt man 10 *ccm* konzentrierte Salpetersäure (sp. Gew. 1·4) und 20 *ccm* rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt die Salpetersäure zersetzend auf die Oxalsäure einzuwirken, was an der lebhaften Gasentwicklung erkenntlich ist. Nachdem die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, spült man das Uhrglas und die Wandungen der Schale sorgfältig ab und dampft zur Trockene ein. Um alle freie Salpetersäure zu vertreiben, wird mit etwas Wasser nochmals eingedampft und hierauf von Filterfasern abfiltriert. Es handelt sich nun um die Trennung des Thoriums von den übrigen Erden. Dies geschieht durch Fällung des ersteren mit Wasserstoffperoxyd als Thorperoxyd, welches dann abfiltriert und durch Glühen in ThO_2 übergeführt und gewogen wird.

Die Fällung mit Wasserstoffperoxyd geschieht folgendermaßen: Man verdünnt die neutrale Lösung der Nitate mit 10⁰/₁₀iger Ammonnitratlösung auf 100 *ccm*, erwärmt auf 60—80° C und fällt mit 20 *ccm* destillierter¹⁾ ca. 2—3⁰/₁₀iger Wasserstoffperoxydlösung. Der durch minimale Spuren (höchstens $\frac{2}{10}$ — $\frac{3}{10}$ *mg*) von Zerperoxyd hellgelb gefärbte Niederschlag wird nach dem Absetzen sofort filtriert und mit heißem ammonitrrathaltigem Wasser gewaschen, dann naß im Platintiegel verbrannt und als ThO_2 gewogen.

Will man aber das Thoroxyd ganz rein erhalten, so löst man den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure, verdampft zur Trockene und wiederholt die oben beschriebene Fällung mit Wasserstoffperoxyd. E. Benz fand in drei Versuchen nach der soeben geschilderten Methode, in einem südamerikanischen Monazitsand 4·72—4·58—4·50⁰/₁₀, also im Mittel 4·60⁰/₁₀ ThO_2 .

¹⁾ Statt des destillierten Wasserstoffperoxyds verwendet man mit Vorteil Mercksches chemisch reines 30⁰/₁₀iges Wasserstoffperoxyd, welches man mit destilliertem Wasser auf das Zehnfache verdünnt.

Bemerkung: Die soeben geschilderte Methode zur Bestimmung des Thoriums im Monazit ist kürzer und genauer, sowohl als die von Glaser¹⁾ als auch die von Hintz und Weber²⁾, so daß ich sie nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch für technische Zwecke empfehlen kann.

Die Bestimmung des Thoriumoxyds in Thorit (ThSiO_4) wird in derselben Weise ausgeführt, mit dem Unterschiede, daß man das Mineral nicht durch Schmelzen mit Fluornatrium und Kaliumpyrosulfat, sondern durch bloßes Eindampfen mit Salzsäure aufschließt, die Kieselsäure in gewohnter Weise abscheidet und das Filtrat wie oben beschrieben weiter behandelt.³⁾

Für die

Analyse von Glühstrümpfen.

verweise ich auf die Arbeit von Th. B. Stillmann, Ch. Ztg. 1906, Seite 60.

Die Bestimmung des Wassers in Silikaten.

Geben die betreffenden Mineralien beim Glühen nur Wasser ab und erleidet der Rückstand beim Glühen an der Luft keine Gewichtsänderung, so läßt sich das Wasser aus dem Glühverlust bestimmen. In der größten Mehrzahl der Fälle aber geben die Mineralien beim Glühen außer Wasser noch andere Bestandteile, wie CO_2 — SO_2 — Cl_2 — F_2 ab und der Rückstand erleidet hierbei oft eine Veränderung (FeO geht in Fe_2O_3 , PbS in PbSO_4 über etc.). In diesen Fällen verfährt man am sichersten nach Jannasch, indem man die Substanz mit Bleioxyd erhitzt und das Wasser über ein erhitztes Gemisch von gleichen Teilen Bleioxyd und Bleiperoxyd leitet, dann in einem gewogenen Chlorkalziumrohr auffängt und wägt (vgl. S. 369).

Gibt die Substanz außer Wasser nur Kohlendioxyd ab, so läßt sich ersteres sehr genau nach der Methode von Brush-Penfield⁴⁾ bestimmen. Man bringt die Substanz mittels eines langen Trichterrohres in die Kugel, die man am Ende eines engen Röhrchens von schwerschmelzbarem Glase bläst, und versieht die Röhre, etwa 2—3 *cm* von der Endkugel, mit einer zweiten Kugel. Nachdem man das offene Ende des Rohres mittels eines kurzen

¹⁾ Ch. Ztg. 1896, S. 612.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. (1897), XXXVI, S. 27.

³⁾ Da im Thorit meistens größere Mengen Metalle der H_2S -Gruppe vorhanden sind, so ist es zu empfehlen, diese durch Einleiten von H_2S zu entfernen und erst dann die Fällung der seltenen Erden mit Ammonoxalat aus der schwach sauren Lösung vorzunehmen.

⁴⁾ Amer. Journ. Sci. [3] XLVIII., S. 31, 1894, und Zeitschr. f. anorg. Ch., 7, S. 22, 1894.

Gummischlauches mit einer kurzen kapillar ausgezogenen Glasröhre verbunden hat, erhitzt man die Substanz mit der Flamme eines guten Teclubrenners. Das Wasser wird ausgetrieben und kondensiert sich in dem kälteren Teile der Röhre, die man der Sicherheit halber mit nassem Fließpapier umwickelt. Sobald kein Wasser mehr ausgetrieben wird, erhitzt man die Röhre etwas vor der Endkugel zum Weichwerden und zieht die Kugel ab. Das vordere Rohrstück enthält das Wasser und noch CO_2 , welches letzteres vor dem Wägen entfernt werden muß. Man neigt zu diesem Zwecke die Röhre, nach Entfernung des vorgeschobenen Kapillarrohres, mit der Öffnung um 40° nach unten. Das schwere Kohlendioxyd fließt langsam ab. Zuerst nimmt das Gewicht des Rohres rapid ab, um nach dreistündigem Stehen fast konstant zu werden. Der Gewichtsverlust beträgt von nun an 0.0003 g pro Stunde. Hat der Versuch drei Stunden gedauert, so muß man zu dem Gewichte des Wassers noch $3.0.0003 = 0.0009\text{ g}$ hinzufügen, um das richtige Gewicht des Wassers zu erhalten. Waren größere Mengen von Karbonaten vorhanden, so führt das fortgehende Kohlendioxyd Wasserdampf mit, wofür ebenfalls eine Korrektur angebracht werden muß. 1 g CO_2 vom mittleren Drucke (760 mm) und der mittleren Temperatur (20° C) führt jedesmal 0.0096 g Wasserdampf mit fort. Ist also die Menge des CO_2 bekannt, so hat man nur dessen Gewicht mit 0.0096 zu multiplizieren und das Produkt der gefundenen Wassermenge hinzuzuzählen.

Bestimmung des Siliziums.

Vgl. Stahlanalyse, Seite 332.

Bestimmung von Silizium neben Kieselsäure.

Vgl. M. Phillips, Zeitschr. f. angew. Ch. 14, (1905), S. 1969. — Ch. Zentralbl. 1906, S. 282.
