

I. Teil.

Gravimetrie oder Gewichtsanalyse.

A. Gravimetrische Bestimmung der Metalle (Kationen).

Metalle der V. Gruppe.

Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium und Magnesium.

Kalium = K; At.-Gew. = 39·15.

Bestimmungsformen: KCl, K₂SO₄, K₂PtCl₆ und KClO₄.

1. Die Bestimmung als Chlorid.

Diese Bestimmungsform wählt man, wenn das Kalium als Chlorid oder als ein, durch Eindampfen mit Salzsäure, in Chlorid verwandelbares Salz vorliegt. Ist das Kalium als Sulfat vorhanden, so geschieht die Umwandlung in Chlorid durch Füllen mit Baryumchlorid (siehe Orthoklasanalyse); liegt es als Phosphat vor, so scheidet man die Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat ab, siehe Bd. I, S. 317, 4. Aufl., liegt es endlich als Chromat vor, so reduziert man die CrO₄-Ionen, durch Eindampfen mit Salzsäure und Alkohol, zu Chromionen, die man durch Ammoniak ausfällt und dann abfiltriert.

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

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

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

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

Diese Methode liefert bei richtiger Ausführung exakte Resultate.

Beispiel. Bestimmung des Kaliums in Kaliumbichromat.

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{KCl} : \text{K} &= p : s \\ 74.6 : 39.15 &= p : s \end{aligned}$$

$$s = \frac{39.15}{74.6} \cdot p = \text{Gramm Kalium in } a \text{ g Substanz}$$

und in Prozenten:

$$\begin{aligned} a : \frac{39.15}{74.6} \cdot p &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \cdot 39.15}{74.6} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ K} \end{aligned}$$

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

2. Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat.

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

¹⁾ Häufig scheidet sich beim Verdampfen ein wenig Cr(OH)₃ aus, das abfiltriert werden muß.

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

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

Beispiel: Bestimmung des Kaliums im Kaliumbichromat.

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

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

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

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

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

und

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

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

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

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

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

Natrium = Na; At.-Gew. = 23·05.

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

Trennung des Kaliums vom Natrium.

Die Lösung darf außer Ammonsalzen keine anderen Salze enthalten. Um Kalium und Natrium zu bestimmen, verwandelt man sie zunächst in Chloride und ermittelt das Gewicht derselben. Dann scheidet man das Kalium entweder als Kaliumchloroplatinat

oder als Kaliumperchlorat ab, berechnet aus der gefundenen Menge dieses oder jenes Salzes die entsprechende Menge Chlorkalium, die man dann von der Summe beider Chloride abzieht, und erhält so die Menge des Chlornatriums. Letzteres wird also aus der Differenz bestimmt.

Abscheidung des Kaliums als $K_2[PtCl_6]$.

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

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

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

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

Da unser Reagens (Bd. I, S. 230, 4. Aufl.) 10⁰/₀ig ist, so haben wir:

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

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

Man versetzt die in einer Porzellan- oder Platinschale befindliche Lösung der Chloride mit einigen zehntel *ccm* mehr $H_2[PtCl_6]$ -Lösung als berechnet und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade fast zur Trockene (das Wasser sollte nicht sieden), versetzt nach dem Erkalten mit wenigen *ccm* absoluten Alkohols (am besten Methylalkohol) (Dupré)¹⁾, zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstabe oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert durch ein mit Alkohol benetztes Filter und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstabe und Dekantieren, bis der Alkohol vollkommen farblos durch das Filter läuft und das zurückbleibende Salz eine rein goldgelbe Farbe annimmt und keine orange gefärbten Punkte ($Na_2[PtCl_6] + 6 H_2O$) mehr enthält. Nun erst spült man den Niederschlag möglichst vollkommen auf das Filter, läßt den Alkohol völlig abtropfen und trocknet bei 80–90⁰ C im Trockenschrank. Jetzt bringt man den

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Halle 1893.

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

Man multipliziert das gefundene Gewicht $p(K_2[PtCl_6])$ mit 0.3056 und erhält das Gewicht des Chlorkaliums.
Bemerkung:

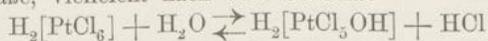
Den Koeffizienten 0.3056 erhält man aus der Formel $K_2[PtCl_6]$ unter Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins = 197.20; K = 39.15; Cl = 35.45. (O = 16.)

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

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

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

Würde man diese Zahl unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir einen höheren Gehalt an Chlorkalium, welcher aber, trotzdem das Atomgewicht des Pt 194.8 sicher richtiger ist als die alte Berzelius'sche Zahl 197.2, falsch ist.¹⁾ Der Grund hievon ist dieser: Der Niederschlag, den wir für $K_2[PtCl_6]$ ansahen, hat in Wirklichkeit nicht genau diese Formel. Er enthält zu wenig Chlor und ferner noch Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei 160° nicht in Form von Wasser entweichen. Wir müssen annehmen, daß die Platinichlorwasserstoffsäure, $H_2[PtCl_5OH]$, beim Eindampfen in geringem Maße, vielleicht nach dem Schema:



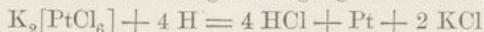
¹⁾ Vgl. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Ch. 1882, S. 234, ferner F. Dupré, „Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid“. Inaugural-Dissert., Halle 1893. Ferner W. Dittmar u. Mc. Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 799 und B. B. 1888. Ref. 412.

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

Modifikationen der Chloroplatinatmethode.

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

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



das Chlorkalium:

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

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

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

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

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

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

so erhält man ebenfalls zu niedrige Zahlen.

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

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

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

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

Alle diese Verfahrensweisen geben, einerlei ob wir das Atomgewicht des Platins $= 197.2$ oder 194.8 setzen, falsche Resultate. Da aber das Kaliumchloroplatinat immer konstante Zusammensetzung besitzt, so lassen sich empirisch, aber nur so, durch Ausführung

einer Reihe von Kaliumbestimmungen mit bekannten Mengen reinen Materiales, die jeweils zu benützenden Faktoren bestimmen, mit welchen der gefundene Chlorwasserstoff, das Gemisch von Platin und Chlorkalium oder das Platin multipliziert werden muß, um die richtige Chlorkaliummenge zu erhalten. So berechnet sich aus Duprés Zahlen der Faktor 0·76142, mit welchem das nach 3 gefundene Platin multipliziert werden muß, um die wahre Chlorkaliummenge zu erhalten.

Als Beispiel zu der modifizierten Chloroplatinatmethode führe ich die von Neubauer¹⁾ abgeänderte

Finkenersche Methode²⁾

an.

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

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

Ausführung. Man versetzt die in einer geräumigen Porzellschale befindliche Lösung, die ca. 0·5 g Substanz enthält, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas mehr Platinchlorwasserstoffsäure, als zur Bildung des Kaliumchloroplatinats erforderlich ist, und dampft bei mäßiger Temperatur ein, bis keine merkliche Abnahme des Schaleninhaltes mehr erfolgt. Unnötig langes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Masse mit ca. 1 ccm Wasser und zerreibt sie sorgfältig mit einem an einem Ende breitgedrückten Glasstabe; dann setzt man mindestens 30 ccm Alkohol von zirka 93—96 Volumprozent in Portionen von 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatze mit dem Glasstabe. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Masse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schließlich hart und kristallinisch. Man läßt nun die Schale $\frac{1}{2}$ Stunde lang bedeckt stehen und reibt von Zeit zu Zeit den Niederschlag durch. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit durch einen Platin-Goochtiigel³⁾ mit Neubauerschem Platinfilter und wäscht den

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

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

³⁾ Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

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

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

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

Bestimmung kleiner Mengen Kalium bei Gegenwart von viel Natrium.

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

¹⁾ Wie bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür, vgl. Seite 135.

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

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

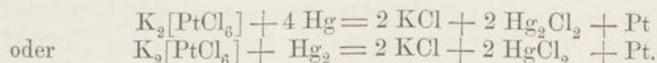
⁴⁾ M. Kling u. O. Engels, Z. f. anal. Ch. 45 (1906), S. 315.

fügt dann zu je 100 *ccm* Lösung 2 *ccm* Wasser hinzu, rührt um, läßt das gefällte Chlornatrium sich absetzen und gießt die überstehende Lösung durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter ab, wäscht das zurückbleibende Salz dreimal durch Dekantation mit 95⁰/₁₀igem Alkohol, bringt es schließlich in den Trichter, saugt die Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst ab und wäscht dann noch dreimal mit Alkohol nach.

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

Man verdampft die erhaltene Lösung im Wasserbade, womöglich zur Trockene (wenn dies wegen freier Schwefelsäure nicht möglich sein sollte, so raucht man die Schwefelsäure über freier Flamme ab), wägt den Rückstand, den man nachher in möglichst wenig Wasser löst, und fügt für jedes Dezigramm Salzgemisch 3 *ccm* doppelnormale Salzsäure und mehr als hinreichend Chloroplatinsäure hinzu, um das Kalium zu fällen, verdampft zu einem Brei und fügt allmählich unter beständigem Zerreiben des Niederschlages mit einem an einem Ende plattgedrückten Glasstabe, 20 *ccm* 96⁰/₁₀igen Alkohol zu. Nach fünf Minuten fügt man noch 5 *ccm* Äther hinzu, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde unter einer Glasglocke stehen ¹⁾ und filtriert. Da der Niederschlag oft geringe Mengen fremder Chloroplatinate enthält, so reinigt man ihn wie folgt: Man läßt den Niederschlag an der Luft trocknen, löst ihn in heißem Wasser, fügt einige Tropfen Chloroplatinsäure und Salzsäure hinzu und wiederholt obige Operation. Der so erhaltene Niederschlag enthält alles Kalium, nebst Kochsalz und vielleicht Natriumsulfat etc. Man wäscht mit Ätheralkohol, bis dieser völlig farblos durch das Filter fließt, trocknet, befeuchtet mit heißem Wasser, fügt einige Tropfen chemisch reines Quecksilber ²⁾ hinzu und digeriert, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, im Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

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



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

²⁾ Sonnstädt, Zeitschr. f. analyt. Ch., 36, 501.

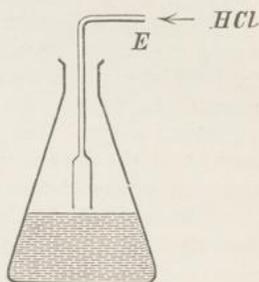


Fig. 23.

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

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

Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense¹⁾

Prinzip: Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumperchlorats und der Löslichkeit des Natriumperchlorats in perchlorsäurehaltigem 97%igen Alkohol.

Sie wird wie folgt ausgeführt:

Die beiden Chloride (Sulfate dürfen wegen der Unlöslichkeit des Natriumsulfats in Alkohol nicht anwesend sein) löst man, nach dem Wägen, in 20 *ccm* heißen Wassers, versetzt mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Perchlorsäurelösung, verdampft unter Umrühren zur Sirupkonsistenz, fügt abermals heißes Wasser hinzu, verdampft unter stetem Umrühren, bis alle Salzsäure vertrieben ist und schwere Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Nun setzt man ein wenig heißes Wasser zu und verdampft, unter häufigem Umrühren, wieder. Die sich verflüchtigende Perchlorsäure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit ca. 20 *ccm* 97%igen Alkohols, dem man 0.2 Gewichtsprocente Perchlorsäure zufügt, und rührt stark um.²⁾ Man muß sich jedoch hüten, die Kristalle des Kaliumperchlorats in allzu feines Pulver zu verwandeln, weil dieses leicht durch das Asbestfilter hindurchgeht. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man den Alkohol durch einen Goochtiiegel, behandelt den Rückstand nochmals mit Waschkohol, vertreibt den Alkohol, nachdem man die Hauptmenge durch den Goochtiiegel abgegossen hat, durch gelindes Erwärmen, löst in 10 *ccm* heißen Wassers, dem man ein wenig Perchlorsäure zusetzt, und verdampft unter Umrühren, bis Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Hierauf fügt man 1 *ccm* Waschkohol hinzu, bringt das Kaliumperchlorat,

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

²⁾ 100 *ccm* dieses Alkohols lösen ca. 5 *mg*, KClO_4 , während 100 *ccm* 97.2%igen Alkohols, ohne Zusatz von Perchlorsäure, 0.0158 *g* KClO_4 lösen. Vgl. W. Wense loc. cit.

um einen Überschuß von Waschkohol zu vermeiden, mittels einer Gummifahne in den Goochtiigel, wäscht mit wenigen Kubikzentimetern reinen 97⁰/₀igen Alkohols aus, trocknet bei 130⁰ C und wägt.¹⁾

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

Bereitung der Perchlorsäure nach Kreider.²⁾

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

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

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

Da das Natriumchlorat des Handels oft kaliumhaltig ist, so muß die so gewonnene Perchlorsäure auf Kaliumgehalt geprüft werden. Zu diesem Zwecke verdampft man eine kleine Menge der erhaltenen Lösung im Wasserbade zur Trockene und behandelt den stets bleibenden, meist geringen Rückstand mit 97⁰/₀igem Alkohol, der, bei Abwesenheit von Kaliumperchlorat, sich leicht darin löst. Ist Kalium anwesend, so wird die Schmelze, nach Zerstörung des NaClO_3 durch Salzsäure und Eindampfen zur Trockene, fein verrieben und so oft mit 97⁰/₀igem Alkohol behandelt (1 *ccm* Alkohol löst 0.2 g NaClO_4) und durch Asbest filtriert, bis eine kleine Probe der alkoholischen Lösung nach dem Verdampfen nur noch einen geringen Rückstand hinterläßt.

¹⁾ R. Fitzenkam erhielt nach dieser Methode in drei Versuchen: 100.11 — 100.04 — 100.24, im Mittel 100.13⁰/₀ des angewandten Chlorkaliums.

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

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

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

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

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

Bestimmungsformen: Li_2SO_4 und LiCl .

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

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

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

Bestimmung des Lithiums, Kaliums und Natriums nebeneinander.

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

a) Nach Gooch.¹⁾

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

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

oder 10 *ccm* lösen 0·66 *g* LiCl), während KCl und NaCl darin sehr schwer löslich sind (Löslichkeit von NaCl = 1 : 30000, von KCl = 1 : 24000).

Ausführung: Die möglichst konzentrierte Lösung, welche nicht mehr als 0·2 *g* LiCl enthalten darf, bringt man in einen 40—50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, fügt 5—6 *ccm* Amylalkohol (Siedepunkt 132° C) hinzu, stellt auf eine Asbestplatte und erhitzt sorgfältig. Die unten liegende wässrige Lösung gerät bald ins Sieden und Wasserdampf entweicht durch die darüber liegende Amylalkoholschicht.¹⁾ Sobald alles Wasser verjagt ist, scheiden sich Kalium- und Natriumchlorid aus, während das Lithiumchlorid größtenteils in Lösung bleibt. Während des Eindampfens der wässrigen LiCl-Lösung bildet sich durch Hydrolyse in Amylalkohol unlösliches LiOH. Um dieses noch völlig in Lösung zu bringen, versetzt man die Amylalkohollösung mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, kocht 2—3 Minuten und filtriert noch warm durch ein kleines Asbestfilter, wäscht die zurückbleibenden Krusten von Kalium- und Natriumchlorid mit heißem ausgekochten Amylalkohol aus, verdampft das Filtrat zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom kohligem Anteile in einen gewogenen Platintiegel ab, verdampft so weit als möglich im Wasserbade, verjagt die überschüssige H₂SO₄ im schrägliegenden Tiegel über freier Flamme, glüht schwach und wägt. Da das so gefundene Lithiumsulfat stets kleine Mengen Kalium- und Natriumsulfat enthält, so ziehe man von dessen Gewicht für je 10 *ccm* des Filtrats (anschließlich des Waschalkohols) 0·00041 *g* ab, wenn nur Chlornatrium zugegen ist, 0·00051, wenn nur Chlorkalium, und 0·00092, wenn beide zugegen sind.

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

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

b) Nach Rammelsberg.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Übungsbeispiel. Lepidolithanalyse, siehe diese.

Ammonium = NH_4 ; At.-Gew. = 18·042.

Bestimmungsformen: NH_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, Pt, N.
Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

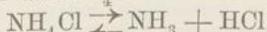
1. Das Ammonium befindet sich allein als Chlorid in wässriger Lösung.
2. Das Ammonium befindet sich mit anderen Kationen und Anionen in Lösung.

1. In der Lösung seien außer NH_4 -Ionen nur Cl-Ionen vorhanden.

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

a) Bestimmung als NH_4Cl .

Man verdampft die wässrige Lösung nach Zusatz von konzentrierter HCl bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade auf ein kleines Volumen, gießt die Lösung in einen gewogenen Platin- oder Porzellantiegel, verdampft im Wasserbade zur Trockene und trocknet hierauf im bedeckten Tiegel bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank. Resultate gut, stets etwas zu niedrig. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung geht immer etwas NH_4Cl fort, und zwar um so mehr, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur ist, weil das NH_4Cl zum Teil nach dem Schema



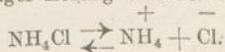
in NH_3 und HCl zerfällt, welche beide flüchtig sind.⁴⁾

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

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 29, 332.

³⁾ The Analyst 16, 209.

⁴⁾ In kalter wässriger Lösung erleidet das NH_4Cl nur elektrolytische Dissoziation:



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

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

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ erleidet beim Erhitzen auf 130°C keine Veränderung; es findet daher bei Temperaturen bis zu 130°C keine Dissoziation statt. In wässriger Lösung findet nur elektrolytische Dissoziation statt, folglich geht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung obigen Salzes kein NH_4 verloren.

Man versetzt daher die wässrige Salmiaklösung mit etwas überschüssiger Chloroplatinsäure und Salzsäure, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, nimmt mit absolutem Alkohol auf und filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet bei 130°C , wägt und berechnet daraus den Gehalt an Chlorammonium, unter Anwendung des alten Atomgewichtes: $\text{Pt} = 197.20$. Durch Anwendung des neuen Atomgewichtes $\text{Pt} = 194.8$ erhält man aus den bei Kalium angeführten Gründen zu hohe Resultate.

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

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

c) Bestimmung als Platin.

Anstatt das $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ als solches zu wägen, kann man es durch Glühen¹⁾ zersetzen und das zurückbleibende Platin wägen. Man erhält aber nach dieser Methode bei Anwendung des alten Atomgewichtes $\text{Pt} = 197.20$ um ca. 0.5% zu niedrige Resultate, dagegen um ca. 0.8% zu viel bei Anwendung von $\text{Pt} = 194.8$.²⁾

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

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

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

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

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

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

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

a) Man destilliert die Lösungen nach Zusatz von starken Basen ($\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$),¹⁾ fängt das entweichende Ammoniak in Salzsäure auf und verfährt dann nach 1.

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

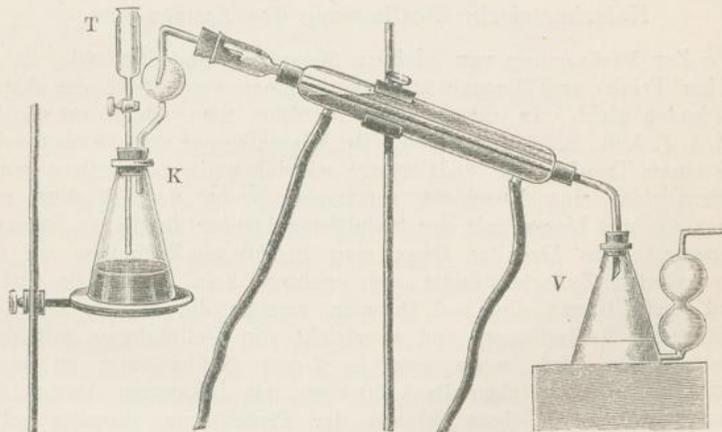


Fig. 24.

sierenden Substanz, löst in 200 ccm Wasser, fügt einen Tropfen Lackmustinktur hinzu und läßt, falls die Lösung sauer reagiert, aus T von der vorher ausgekochten 10⁰/₁₀igen Natronlauge, unter beständigem Umschwenken, bis eben zur Bläuung der Lösung zufließen und dann noch 10 weitere Kubikzentimeter der Lauge.²⁾ Nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und destilliert sorgfältig 100 ccm in die Vorlage V über, die vorher mit 20 ccm $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure be-

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

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

schickt wurde. Der Sicherheit halber bringt man nach der Vorlage V eine kleine Péligrétröhre mit 5 *ccm* $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure und ein wenig destilliertem Wasser an.

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

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

Kolorimetrische Bestimmung des Ammoniums.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak, wie sie in vielen Trink- und Mineralwässern vorkommen, eignen sich die obigen Methoden nicht. In diesem Falle verfährt man genau so wie in Bd. 1, 4. Aufl., S. 52, angegeben. (Bei Mineralwasser braucht man mehr als einen Tropfen der Sodalösung; wieviel nötig ist, erfährt man, indem man eine besondere gemessene Probe des Wassers mit Lackmus und hierauf mit der Sodalösung bis zur deutlichen Bläuung versetzt.) Das Destillat fängt man in 50 *ccm*-Zylindern auf (in dem vierten Zylinder findet sich meistens kein Ammoniak mehr) und „neblerisiert“ diese; d. h. man versetzt die 50 *ccm* Destillat mit 2 *ccm* Neblerlösung und vergleicht die Gelbfärbung mit der, die erhalten wird, wenn man je 2 *ccm* Neblerlösung zu einer Reihe von Proben (ebenfalls à 50 *ccm*) mit bekannten Ammoniakmengen zusetzt. Zeigen 50 *ccm* der Probelösung dieselbe gelbe Nuance wie eine der Normalproben, so enthält jene eben soviel Ammoniak wie diese.

Die zu dieser Bestimmung erforderliche Salmiaklösung bereitet man wie folgt:

3.1403 *g*²⁾ reinstes, bei 100° C getrocknetes Chlorammonium löst man zu 1 *l* in ammoniakfreiem Wasser. (Vgl. Fußnote Bd. I, 4. Aufl., S. 53.) 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Ammoniak (NH₃), was aber für die meisten Fälle zu stark ist; man verdünnt daher 10 *ccm* der obigen Lösung auf 1 *l*. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.01 *mg* NH₃. Enthält das fragliche Wasser sehr viel Ammoniak, so würde das erste Destillat (50 *ccm*) von 500 *ccm* Wasser mit der Nebler'schen Lösung eine so intensive Gelbfärbung oder

¹⁾ Vgl. Teil III. Gasanalyse.

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

gar braune Fällung ergeben, daß man keine Vergleichung mehr vornehmen könnte. In einem solchen Falle nimmt man 50 *ccm* des Wassers, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser auf 500 *ccm* und destilliert dann.

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

In einen ca. 150 *ccm* fassenden, möglichst engen Zylinder mit eingeriebenem Stöpsel bringt man 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers, fügt hierauf 2 *ccm* Entkalkungsflüssigkeit¹⁾ hinzu, schüttelt kräftig und läßt den entstehenden Niederschlag sich absetzen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man 50 *ccm* in einen 50 *ccm*-Zylinder ab, fügt 2 *ccm* Neblerlösung hinzu und mischt.²⁾ Entsteht eine stark orangegelbe Färbung oder gar eine Fällung, so verwende man zu dem Destillationsversuch 50 *ccm*, die man auf 500 *ccm* verdünnt. Entsteht dagegen keine oder nur eine sehr schwache Färbung, so verwendet man 500 *ccm* Wasser ohne weiteres zum eigentlichen Versuche.

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

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

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

Zum Mischen der Flüssigkeit in den Zylindern bedient man sich kleiner Kugelhöhren, Fig. 25, deren Kugeldurchmesser nur um



Fig. 25.

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

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

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

Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.

Die bisher besprochenen Methoden eignen sich nur zur Bestimmung des Stickstoffes, wenn dieser in Form von NH_4 -Ionen in der Lösung vorhanden ist. Da es nun von der größten Wichtigkeit ist, den Stickstoff, wenn er in anderer Form als Ammoniumverbindung vorliegt, zu bestimmen (Eiweißstoffe, Steinkohle etc.), und da die Bestimmung des Ammoniaks so außerordentlich genau und, bei Anwendung der maÑanalytischen Methode, sehr rasch ausführbar ist, so war man bestrebt, Methoden ausfindig zu machen, um den Nichtammonstickstoff in Ammonstickstoff zu verwandeln. Nach der Kjeldahlschen Methode und ihren Modifikationen ist dies leicht zu erreichen.

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

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

Das Erhitzen wird nun so lange fortgesetzt, bis die Lösung klar und vollständig farblos geworden ist. Bei Anwesenheit von viel Eisenverbindungen ist die Flüssigkeit bisweilen schwach gelb. Die Zersetzung ist meistens in 2–3 Stunden vollendet. Nach vollendeter Verbrennung läßt man abkühlen, verdünnt unter gleich-

¹⁾ Chem. Zentralbl. [3 F.] 16, 17 und 113.

zeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit ca. 250 *ccm* Wasser, fügt nach dem Erkalten rasch 80 *ccm* salpetersäurefreie Natronlauge von 1·35 spezifischem Gewicht hinzu und so viel Kaliumsulfidlösung (40 *g* künstliches Kaliumsulfid im Liter), bis alles Quecksilber ausgefällt ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint (man wird meistens mit ca. 25 *ccm* Kaliumsulfidlösung auskommen), dann einige Körnchen Zinkpulver und verbindet rasch mit dem Destillationsrohre. Letzteres taucht in einen 250—300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, der mit 10—20 *ccm* normaler Schwefelsäure und so viel Wasser beschickt ist, daß die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht. Sobald deutlich Wasserdämpfe mit übergehen, braucht das Destillationsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit zu tauchen. Nachdem 100 *ccm* Flüssigkeit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ normaler Barytlösung unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

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

$t \cdot 0\cdot01401$ *gr* Stickstoff,
somit enthält die Substanz Stickstoff in Prozenten:

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

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

Ist der Stickstoff in Form von Nitraten, Oxyden, Cyaniden in größerer Menge vorhanden, so wird nach der eben besprochenen Modifikation der Kjeldahlschen Methode nicht aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt. Man wendet in diesem Falle am besten eine von M. Jodlbauer¹⁾ angegebene Modifikation an: Zu 0·2—0·5 *g* Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge eines anderen Nitrats fügt man 20 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 2·5 *ccm* Phenolschwefelsäure (50 *g* Phenol werden in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. zu 100 *ccm* gelöst), setzt dann noch 2—3 *g* Zinkstaub und 5 Tropfen Chloroplatinsäure (1 *ccm* = 0·04 *g* Pt) zu und erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit farblos und bereit zur Destillation mit Natronlauge.

Magnesium = Mg; At.-Gew. = 24·36.

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

Bestimmung als MgSO_4 .

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

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

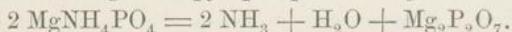
Schwefelsäure vertreibbare Säuren und außer Ammonium keine anderen Metalle enthält. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die im Platintiegel abgewogene Substanz mit einem geringen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure,¹⁾ verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige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

Bestimmung als MgO.

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

Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

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

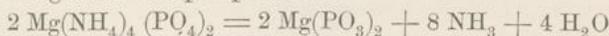


Bisher war es allgemein üblich, die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Kälte vorzunehmen. Dabei erhält man, wie H. Neubauer²⁾ zeigte, je nach den Versuchsbedingungen bald zu niedrige, bald zu hohe Resultate. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn die Fällung in stark ammoniakalischer ammonsalzärmer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

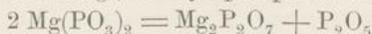
¹⁾ Verbindungen, die heftig mit H_2SO_4 reagieren, übergießt man zuerst mit Wasser und fügt nach und nach verdünnte H_2SO_4 hinzu.

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

$[\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2]$ verunreinigt. Beim mäßigen Glühen geht dieses Salz in Magnesiummetaphosphat über:



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



Neubauer empfiehlt daher die schwach saure Magnesiumsalzlösung mit Natriumphosphat im Überschusse zu versetzen, hierauf unter Umrühren $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums 10%iges Ammoniak zuzufügen, nach 4–5stündigem Stehen zu filtrieren, mit $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak einigemal zu waschen, dann den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und nach Zusatz von einigen Tropfen Natriumphosphatlösung, das Magnesiumammoniumphosphat ein zweites Mal durch Versetzen der Lösung mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an 10%igem Ammoniak zu fällen.

Nach K. K. Järvinen¹⁾ erhält man nach der Neubauerschen Methode stets zu hohe Resultate, was ich auch bestätigen kann. Mein Assistent Dr. P. Joshua erhielt bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) statt des theoretischen Wertes 9·88% Mg, 9·97; 9·95; 9·98% Mg.

Ganz anders verhält sich die Sache, wenn man die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats in der Hitze vornimmt. Dabei verfährt man am besten nach B. Schmitz²⁾ wie folgt:

Methode von B. Schmitz.

Man versetzt die saure, ammonsalzhaltige³⁾ Magnesiumsalzlösung mit einem Überschusse von Natrium- oder Ammoniumphosphat, erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt die heiße Lösung sofort mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an 10%igem Ammoniak, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, am besten durch einen Platin-Goochtiigel mit Neubauerschem Platinfilter (vgl. Seite 24), wäscht mit $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, trocknet und glüht im elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man das gebildete $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Aus dem Gewichte (p) des letzteren berechnet man das des Magnesiums nach der Gleichung:

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 1905, S. 333.

²⁾ Z. f. anal. Chem. 1906, S. 512. Ferner G. Jørgensen, Z. f. anal. Chem. 1906, S. 278.

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

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

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

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

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

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

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

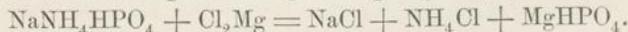
Nach dieser Methode erhielten meine Assistenten Dr. P. Joshua und A. Wein bei der Analyse von Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$), statt der theoretischen Magnesiummenge 9·88%, als Mittel von 25 Versuchen 9·89% Mg

Auch nach der alten

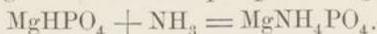
Methode von W. Gibbs.¹⁾

erhält man vorzügliche Resultate. Man verfährt wie folgt:

Die neutrale, nicht zu konzentrierte, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung wird bei Siedehitze mit einer $\frac{1}{1}$ n-Lösung von Natriumammoniumphosphat ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$) versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Es fällt jetzt schon fast 90% des vorhandenen Magnesiums als amorphes Dimagnesiumphosphat (MgHPO_4) aus:



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



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

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

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

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

Bemerkung. Nach K. K. Järvinen erhält man nach der Gibbsschen Methode zu hohe Resultate. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen, denn meine Assistenten P. Joshua und A. Wein fanden bei der Analyse von reinem Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) im Mittel von 14 Versuchen 9.90⁰/₀ Mg, statt der berechneten Menge 9.88 und nach der Methode von Järvinen¹⁾ im Mittel von 12 Versuchen 9.86⁰/₀.

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

Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

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

Soll aber das Magnesium von den Alkalien getrennt werden behufs Bestimmung letzterer, so scheidet man das Magnesium aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Barytwasser als Magnesiumhydroxyd ab, filtriert und bestimmt nach Entfernung der Baryumsalze durch Fällen mit Ammonkarbonat im Filtrat die Alkalien. Die detaillierte Schilderung dieser Methode siehe Silikat-analyse.

¹⁾ Z. f. anal. Ch. 1906, S. 337 u. 341.

Metalle der IV. Gruppe.

Kalzium, Strontium, Baryum.

Kalzium = Ca; At.-Gew. = 40·1.

Bestimmungsformen: CaO, CaCO₃, CaSO₄.

1. Bestimmung als Kalk (CaO).

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

Ausführung: Die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, welche außer Alkalien¹⁾ keine anderen Metalle enthalten darf, wird mit Chlorammonium versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat gefällt. Nach einigem Stehen setzt sich der Niederschlag grob kristallinisch ab und man überzeugt sich durch erneuten Zusatz von Ammonoxalat von der vollständigen Fällung. Nach 4–12stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, übergießt den Niederschlag mit warmem ammonoxalathaltendem Wasser,²⁾ gießt nach dem Absitzen des Niederschlages die Flüssigkeit ab und wiederholt diese Operation dreimal. Schließlich bringt man den ganzen Niederschlag aufs Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem ammonoxalathaltigem Wasser aus, erwärmt so lange im Trockenschrank, bis der Niederschlag fast trocken ist, bringt ihn dann samt Filter in einen geräumigen Platintiegel und verbrennt naß. Hierbei muß man sehr sorgfältig verfahren, damit nicht durch zu rasche Entwicklung von Kohlenmonoxyd Verluste entstehen. Nachdem das Filter verbrannt ist, bedeckt man den Tiegel und erhitzt kräftig, zuerst über dem Teclubrenner und schließlich 20 Minuten vor dem Gebläse.

Hierauf stellt man den Tiegel noch recht warm in den Exsikkator, Fig. 7, neben ein offenes Wägegöläschen und läßt darin 1 Stunde stehen. Beim Abkühlen strömt die Luft von außen durch das U-Rohr, dessen äußere Hälfte mit Natronkalk und dessen

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

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

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

In ammonoxalathaltigem Wasser ist das Kalziumoxalat fast unlöslich.

innere Hälfte mit Chlorkalzium gefüllt ist, kohlenstofffrei und trocken in den Exsikkator. Man stellt den Tiegel nun in das Wägeschälchen, bedeckt rasch, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde neben der Wage an der Luft stehen und wägt. Nun glüht man den Tiegel wieder 10 Minuten vor dem Gebläse, läßt in genau derselben Weise, wie eben geschildert, erkalten und wägt. Sollte das Gewicht nicht konstant sein, so muß das Glühen etc. wiederholt werden. Verfährt man genau nach Vorschrift, so wird, wenn nicht über 1 g CaO gewogen werden soll, meistens nach dem zweiten Glühen das Gewicht konstant sein.

Beispiel: Kalzit: 0.5 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials löst man in einem 300 ccm fassenden Becherglase, übergießt mit 20 ccm Wasser, bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, fügt tropfenweise konzentrierte reine Salzsäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang, um die Kohlensäure zu vertreiben, neutralisiert möglichst genau mit Ammoniak; verdünnt mit heißem Wasser auf ca. 150–200 ccm und fällt die siedende Lösung, wie oben angegeben, mit siedender Ammonoxalatlösung etc.

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

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

2. Bestimmung des Kalziums als Sulfat (CaSO₄).

Diese Bestimmungsart wird meistens ausgeführt bei Kalziumsalzen organischer Säuren. Zu diesem Zwecke wird das Kalziumsalz zunächst im gewogenen Platintiegel verascht, dann sorgfältig bei aufgesetztem Uhrglase mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade bis zum Aufhören der meist auftretenden Kohlensäureentwicklung erwärmt, das Uhrglas mit Wasser in den Tiegel abgespült, die Flüssigkeit so weit wie möglich verdampft, die überschüssige Schwefelsäure im schrägliegenden Tiegel (oder auch im Luftbade, vgl. Fig. 11, S. 24) abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht und gewogen. Durch starkes Glühen verliert das Kalziumsulfat leicht SO₃.¹⁾

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

¹⁾ 0.2052 g CaSO₄ blieben bei einstündigem Erhitzen auf Dunkelrotglut unverändert, verloren aber nach einstündigem Erhitzen mit der vollen Flamme des Teclubrenners 0.0004 g und nach einstündigem Erhitzen vor dem Gebläse 0.0051 g (J. Weber).

Salzsäure enthalten soll, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit 4 Volumen Alkohol, läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 70⁰/₀igem Alkohol vollständig aus, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse hinzu, glüht schwach und wägt.

3. Bestimmung des Kalziums als Karbonat (CaCO_3).

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

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

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

Bestimmungsformen: SrSO_4 , SrCO_3 und SrO .

Am sichersten bestimmt man das Strontium als Sulfat.

Bestimmung des Strontiums als Sulfat.

Ausführung: Zu der möglichst neutralen Strontiumlösung fügt man einen reichlichen Überschuß an verdünnter Schwefelsäure und hierauf ebenso viel Alkohol, als wässrige Lösung vorhanden ist, rührt um, läßt zwölf Stunden stehen, filtriert und wäscht zuerst mit 50⁰/₀igem Alkohol, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, hierauf mit reinem Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und verbrennt, wie beim Kalziumsulfat angegeben.

Löslichkeit des Strontiumsulfats nach Fresenius:

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

9638 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil SrSO_4 .

In schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Sulfat schwerer löslich:

12000 Teile schwefelsäurehaltiges Wasser lösen 1 Teil SrSO_4 .

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

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

Bestimmung des Strontiums als SrO .

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

Löslichkeit des Strontiumkarbonats in Wasser nach Fresenius:

18045 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil SrCO_3 .

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

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

Löslichkeit des Strontiumoxalats in Wasser:

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

In ammonoxalathaltigem Wasser ist die Löslichkeit sehr vermindert.

Baryum = Ba; At.-Gew. = 137.40.

Bestimmungsformen: BaSO_4 , BaCrO_4 und BaCO_3 .

1. Bestimmung als Baryumsulfat.

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

verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Gebläse) und wägt.

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

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

Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser:
344000 Teile Wasser lösen 1 Teil BaSO_4 .

2. Bestimmung des Baryums als Chromat.

Man versetzt die auf ca. 200 *ccm* verdünnte, neutrale Baryumsalzlösung mit 4—6 Tropfen Essigsäure (sp. Gew. 1·065), erhitzt zum Sieden, fällt mit etwas überschüssigem Ammonchromat (hergestellt durch Versetzen einer reinen, schwefelsäurefreien Ammonbichromatlösung mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung) in geringem Überschusse, läßt erkalten, filtriert durch einen Goochiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, bis 20 Tropfen des Filtrats mit neutraler Silbernitratlösung eine kaum noch rotbräunliche Färbung geben. Nun trocknet man den Niederschlag im Trockenschrank und befestigt den Tiegel hierauf in einem größeren Porzellantiegel mittels eines Asbestringes so, daß überall ein etwa $\frac{1}{2}$ *cm* weiter Zwischenraum besteht (vgl. S. 24) und erhitzt bei offenem Tiegel so lange zum schwachen Glühen, bis der Niederschlag hellgelb erscheint.¹⁾

Löslichkeit des Baryumchromats:²⁾

86957	Teile	Wasser	von gewöhl.	Temperatur	lösen	1	Teil	BaCrO_4
23000	"	siedendes	Wasser	"	1	"	"	"
49381	Teile	einer	0·75 ⁰ / ₁₀ igen	Ammonazetatlösung	(15 ⁰)	lösen		
			1	Teil BaCrO_4				
45152	"	einer	0·5 ⁰ / ₁₀ igen	Ammonnitratlösung	(14 ⁰)	lösen		
			1	Teil BaCrO_4				
23555	"	einer	1·5 ⁰ / ₁₀ igen	Ammonazetatlösung	(15 ⁰)	lösen		
			1	Teil BaCrO_4				
22988	"	einer	0·5 ⁰ / ₁₀ igen	Ammonchloridlös.	lösen	1	Teil	BaCrO_4
3670	"	"	1 ⁰ / ₁₀	" Essigsäure	"	1	"	"
2618	"	"	5 ⁰ / ₁₀	" "	"	1	"	"
1986	"	"	10 ⁰ / ₁₀	" "	"	1	"	"
1893	"	"	10 ⁰ / ₁₀	" Chromsäure	"	1	"	"

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

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

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

Trennung der alkalischen Erden von Magnesium und den Alkalien.

Trennung des Kalziums von Magnesium (und Alkalien).

Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Oxalate. Das Kalziumoxalat ist in heißem Wasser praktisch unlöslich, während das Magnesiumoxalat darin verhältnismäßig leicht löslich ist.

1500 Teile kaltes Wasser lösen 1 Teil $MgC_2O_4 + 2 H_2O$
1300 Teile kochendes Wasser lösen 1 Teil $MgC_2O_4 + 2 H_2O$.

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

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

Nun hat T. W. Richards¹⁾ gezeigt, daß die vom Kalziumoxalat okkludierte Magnesiumoxalatmenge abhängig ist von der Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles des in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats und ferner von der Dauer der Berührung des Kalziumoxalats mit der Magnesiumoxalatlösung, und daß diejenigen Mittel, die zur Zurückdrängung der Dissoziation dieses Salzes beitragen, eine Erhöhung der okkludierten Menge desselben und infolgedessen auch eine Erhöhung des Kalziumresultats bedingen. Ferner zeigte Richards, daß alle die Mittel, welche die Ionisierung des Magnesiumoxalats begünstigen, diesen Fehler auf ein Minimum herabdrücken.

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

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

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

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

Ausführung der Trennung:

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

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

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

Nach der Neutralisation fügt man einen großen Überschuß an heißer Ammoniumoxalatlösung hinzu, läßt vier Stunden¹⁾ stehen, filtriert und wäscht mit warmer 1%iger Ammonoxalatlösung aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Fällung mit Silbernitrat mehr gibt.

Der Niederschlag, der 0.1—0.2% Magnesium enthält, wird naß verbrannt und gewogen (vgl. S. 24).

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

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

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

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

Trennung des Strontiums von Magnesium.

Diese Trennung findet bei der Analyse fast aller Mineralwässer und strontiumhaltigen Mineralien praktische Anwendung. In allen diesen Fällen kommt aber das Strontium in relativ kleiner Menge neben großen Mengen Kalzium und wechselnden Mengen Magnesium vor, so daß es sich immer darum handelt, Kalzium und Strontium von Magnesium zu trennen.

Die Trennung geschieht durch Fällung des Kalziums und Strontiums als Oxalat, wie auf S. 60 und 63 geschildert.

Das magnesiumhaltige Filtrat kann noch Spuren von Strontium enthalten, wovon man sich überzeugt, indem man den nach dem Verjagen der Ammonsalze erhaltenen Rückstand in Salzsäure löst, mit Schwefelsäure und etwas Alkohol versetzt und stehen läßt (12 Stunden). Ein entstehender Niederschlag von Strontium- oder auch Baryumsulfat wird abfiltriert und gewogen. Aus dem magnesiumhaltigen Filtrat scheidet man das Magnesium nach S. 57, als Magnesiumammoniumphosphat ab und wägt als Pyrophosphat.

Trennung des Baryums von Magnesium.

Handelt es sich um die Trennung des Baryums von Magnesium, so versetzt man die Lösung, die keine Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und fällt aus der siedenden Lösung das Baryum mit siedender verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 63) und aus dem Filtrat das Magnesium wie üblich als Magnesiumammoniumphosphat. Meistens wird es sich um eine Trennung von Ca, Sr, Ba von Magnesium handeln. In diesem Falle werden die drei alkalischen Erden als Oxalat gefällt, aus dem Filtrat das noch vorhandene Strontium und Baryum mittels Schwefelsäure gefällt und aus dem Filtrat hievon das Magnesium wie üblich abgeschieden und bestimmt.

Trennung der alkalischen Erden voneinander.

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

Ausführung:

a) Trennung des Kalziums von Strontium und Baryum nach Rose-Stromeyer-Fresenius.

Die drei Metalle seien als Nitrate in Lösung. Man verdampft die Lösung in einem kleinen Erlenmeyer, wie bei Lithium S. 47 angegeben, zunächst im Ölbad, unter beständigem Durchsaugen von trockener, warmer Luft. Ist alles Wasser verdunstet, so steigert man die Temperatur auf 140°C und erhält 1—2 Stunden bei dieser Temperatur, indem man beständig trockene, warme Luft durchstreichen läßt. Nach dem Erkalten versetzt man die trockenen Salze mit der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 1—2 Stunden stehen. Hierauf setzt man ein gleiches Volum absoluten Äthers hinzu, verschließt, schüttelt um und läßt 12 Stunden stehen. Nun filtriert man durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter, wäscht mit Ätheralkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen am Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen.

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

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

Diese Trennung findet bei jeder Mineralwasseranalyse Anwendung.

b) Trennung des Baryums vom Strontium nach Fresenius.

Erfordernisse:

1. Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (1 *ccm* Lösung enthält 0.1 g Salz). Man stellt die Lösung dar durch Versetzen von reinem, schwefelsäurefreiem Ammoniumbichromat mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung. Die Lösung soll eher sauer als alkalisch sein.
2. Lösung von Ammonazetat (1 *ccm* enthält 0.31 g Salz).
3. Essigsäure vom spez. Gew. 1.065.
4. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.20.

Ausführung: Den Rückstand, bestehend aus Strontium- und Baryumnitrat, löst man in wenig Wasser und verdünnt für je 1 g Salzmischung auf 300 *ccm*, kocht, fügt 6 Tropfen Essigsäure und

ca. 10 *ccm* Ammonchromat (also einen Überschuß) hinzu, läßt eine Stunde stehen und wäscht durch Dekantation mit ammonchromathaltigem Wasser, bis das Filtrat mit Ammon und Ammonkarbonat keine Fällung mehr gibt; dann wäscht man mit reinem warmem Wasser, bis das letzte Waschwasser mit neutralem Silbernitrat nur noch eine ganz geringe rötlichbraune Färbung gibt. Den auf dem Filter befindlichen, noch strontiumhaltigen Niederschlag spritzt man vorsichtig in die Schale zurück, löst den am Filter noch haftenden Teil des Niederschlages in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure, wäscht das Filter in die Schale, welche das Baryumchromat enthält und fügt tropfenweise noch so viel Salpetersäure hinzu, daß das Baryumchromat beim Erwärmen völlig gelöst wird (hiezu sind ca. 2 *ccm* der Salpetersäure erforderlich). Nun verdünnt man auf 200 *ccm*, erhitzt und setzt nach und nach unter beständigem Umrühren 6 *ccm* Ammonazetat und noch Ammonchromat bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches zu (hiezu werden ca. 10 *ccm* erforderlich sein). Nach einer Stunde gießt man die Flüssigkeit durch einen Goochtiigel, behandelt den Niederschlag in der Schale mit heißem Wasser, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat mit neutraler Silbernitratlösung nur noch eine geringe Opaleszenz erzeugt, trocknet und glüht gelinde im Luftbade (vgl. S. 64) und wägt.

Die Resultate nach dieser Methode sind recht befriedigend. Versuche, die in diesem Laboratorium ¹⁾ ausgeführt wurden, bestätigten Fresenius' Angaben vollauf.

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

Metalle der III. Gruppe.

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

A. Abteilung der Sesquioxyde.

Aluminium, Chrom, Eisen, Titan und Uran.

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

Bestimmungsform: Al_2O_3 .

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

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

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

Hieraus ergibt sich folgende Methode:

Die Aluminiumlösung, welche keine Phosphorsäure oder andere durch Ammoniak fällbare Substanzen enthalten darf, versetzt man mit viel Salmiak oder Ammonnitrat, erhitzt zum Sieden in einer Platin- oder Porzellanschale und versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, läßt den Niederschlag absitzen, gießt die Lösung durch ein Filter, das sich in einem mit Platinkonus versehenen Trichter befindet, ohne aber vorläufig unter Druckverminderung zu arbeiten, dekantiert den Niederschlag dreimal mit heißem Wasser, dem man 1 Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat zugesetzt hat, und bringt ihn schließlich auf das Filter. Die an der Schalenwandung noch anhaftenden kleinen Mengen des Niederschlages wischt man mittels eines Stückchens reinen Filtrierpapiers ab und wirft letzteres in den Trichter. Nun wäscht man möglichst rasch durch Aufspritzen der heißen Waschflüssigkeit (und zwar so, daß der Niederschlag jedesmal aufgewirbelt wird), bis kein Chlor mehr im Filtrat nachgewiesen werden kann. Nun erst saugt man mit der Pumpe den Niederschlag möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel. Ist das Filter weiß gebrannt, so erhitzt man ca. 10 Minuten im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse und überzeugt sich durch abermaliges Glühen und Wägen von der Gewichtskonstanz.

Bestimmung des Aluminiums nach der Methode von

Alfred Stock.²⁾

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

¹⁾ Vgl. Bd. I, S. 76, 4. Aufl.

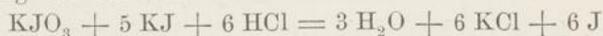
²⁾ B. B. 1900, S. 548.

Methode sehr in die Länge gezogen wird. Durch andauerndes Auswaschen des Niederschlages mittels Ammoniak und Ammonnitrat enthaltenden Wassers gelingt es schließlich die Schwefelsäure zu entfernen; die Operation ist aber sehr mühsam und erfordert enorm viel Waschflüssigkeit. Zweitens hat die Methode noch einen Nachteil. Wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages ist, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure, die Filtration mühevoll und langwierig.

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



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



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

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

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

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

¹⁾ Dieselbe enthält ca. 7% KJO₃.

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

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

Eisen = Fe; At.-Gew. = 55.9.

Bestimmungsformen: Eisenoxyd (Fe_2O_3) und metallisches Eisen.

1. Bestimmung als Fe_2O_3 .

Dies ist die gebräuchlichste Form der Bestimmung des Eisens (abgesehen von der volumetrischen Bestimmung; siehe weiter unten). Sie wird meistens so ausgeführt, daß man die salmiakhaltige Ferrisalzlösung in einer Porzellanschale oder auch in einem Jenaer Becherglas auf ca. 70^0 erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschusse fällt, filtriert, durch Aufspritzen¹⁾ von heißem Wasser wäscht, trocknet und im Porzellantiegel verbrennt, dann im bedeckten Tiegel allmählich erhitzt und später im halbbedeckten Tiegel über halbaufgedrehtem Teclubrenner.²⁾ Das so erhaltene Fe_2O_3 hat je nach dem Erhitzungsgrade ein verschiedenes Aussehen. Schwach geglühtes Eisenoxyd ist rotbraun, stark geglühtes fast graphitfarbig. Beide sind in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich, leicht aber nach einiger Digestion mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade.



Fig. 26.

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

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

Ist das Eisen in Lösung (sei es als Ferri- oder als Ferrosalz flüchtiger Säuren), so läßt es sich leicht durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Eindampfrückstandes in Fe_2O_3 überführen.

2. Bestimmung als metallisches Eisen.

Das Eisen läßt sich auch durch Elektrolyse abscheiden. Diese Methode bietet aber vor der obigen und namentlich der folgenden maÑanalytischen Bestimmung keinen Vorteil, weshalb wir die nähere Beschreibung derselben hier übergehen wollen.

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

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

Hiedurch wird das Eisenoxyd zu Metall reduziert:



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

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

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

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

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

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

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

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

Obwohl diese Methode außerordentlich einfach ist, so möchte ich bemerken, daß sie mit der größten Vorsicht angewendet werden muß. Sie eignet sich nur dann zur Bestimmung des Eisens, wenn das Eisenoxyd gegenüber den übrigen Oxyden sehr stark vorwiegt; ist die Menge der letzteren einigermaßen erheblich, so erfolgt keine vollständige Reduktion des Eisenoxyds, wie dies aus der Arbeit von Daniel und Leberle¹⁾ hervorgeht und was ich in bezug auf Gemische von Eisenoxyd und Zirkonoxyd vollauf bestätigen kann.²⁾

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

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

	Angewandt Fe ₂ O ₃	Angewandt ZrO ₂	O-Verlust	Fe ₂ O ₃ aus O-Verlust	Differenz in mgr	% Fe ₂ O ₃ aus O-Verlust	Gebr. cem 1/10 KMnO ₄	Fe ₂ O ₃ aus Titration	% Fe ₂ O ₃ aus Titration
1	0.2598	0.0887	0.0771	0.2567	— 3.1	98.81	32.93	0.2598	100.0
2	0.2672	0.0913	0.0793	0.2640	— 3.2	98.80	33.83	0.2669	99.93
3	0.2640	0.0904	0.0789	0.2627	— 1.3	99.51	33.44	0.2638	99.92
4	0.2689	0.0916	0.0804	0.2677	— 1.2	99.56	34.09	0.2689	100.0
5	0.1345	0.1835	0.0393	0.1308	— 3.7	97.25	16.43	0.1296	96.58
6	0.1281	0.1745	0.0374	0.1245	— 3.6	97.19	15.82	0.1248	97.42
7	0.1335	0.1818	0.0388	0.1292	— 4.3	96.78	16.34	0.1289	95.55
8	0.1337	0.1826	0.0389	0.1295	— 4.2	96.86	16.38	0.1291	96.56
9	0.0683	0.3721	0.0178	0.0093	— 9.0	86.82			
10	0.0670	0.3657	0.0174	0.0579	— 9.1	86.42			
11	0.0676	0.3685	0.0177	0.0589	— 8.7	87.21			
12	0.0671	0.3657	0.0173	0.0576	— 9.5	85.84			

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

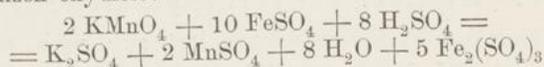
Noch genauer verfährt man, wenn man das entstandene metallische Eisen bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auflöst und mit Kaliumpermanganatlösung maÑanalytisch bestimmt.

3. MaÑanalytische Bestimmung des Eisens nach Margueritte.¹⁾

Ogleich die maÑanalytische Bestimmung der Elemente im zweiten Teil dieses Buches behandelt wird, so führe ich diese wichtige volumetrische Bestimmung des Eisens an dieser Stelle an, weil wir uns dieser Methode oft bedienen, um das auf gravimetrischem Wege gefundene Eisenoxyd auf Reinheit zu prüfen.

Prinzip der Methode:

Ferrosalze werden in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ferrisalzen oxydiert:

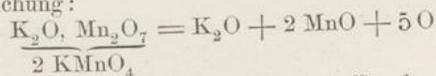


Läßt man zu einer sauren Ferrosalzlösung eine Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke fließen, so wird sie so lange entfärbt, als noch Ferrosalz vorhanden ist. Sobald alles Ferrosalz oxydiert ist, erteilt der nächste Tropfen des Permanganats der Lösung eine bleibende Rötung, wodurch der Endpunkt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

Herstellung und Titerstellung der Permanganatlösung.

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

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



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

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

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

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

Mühe, genau die richtige Menge des Salzes zum Liter zu lösen; denn wenn sie auch wirklich anfänglich den richtigen Titer besäße, so würde dieser am folgenden Tage schon merklich abnehmen, weil das destillierte Wasser, worin wir das Permanganat lösen, Spuren von organischer Substanz, Ammoniak etc. enthält, Stoffe, die sämtlich von dem Permanganat oxydiert werden. Wir wägen daher auf einer Hornwaage ungefähr die erforderliche Menge (3·2—3·3 g) Kaliumpermanganat ab, lösen diese zu einem Liter auf und lassen die Lösung 8—14 Tage lang stehen. Nach dieser Zeit werden alle im Wasser enthaltenen, oxydierbaren Stoffe verbrannt sein und die Lösung hält sich von nun an fast unbegrenzt lange, vorausgesetzt daß die Flasche wohl verschlossen aufbewahrt wird. Nun erst schreiten wir zur

Titerstellung der Permanganatlösung.

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

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

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

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

Die Hauptschwierigkeit bei dieser Bestimmung besteht in der Beschaffung von chemisch reinem Eisen. Im Handel ist solches nicht erhältlich. Das reinste Eisen des Handels ist der sogenannte Blumendraht mit einem wechselnden Gehalt von 99·6 bis 99·9% Eisen. Bisher begnügte man sich mit diesem Produkt und legte den mittleren Gehalt von 99·7% Eisen den Bestimmungen zu Grunde. Wenn auch zufällig der Blumendraht wirklich 99·7% Eisen enthielte, so dürften wir dennoch diese Zahl unseren Berechnungen bei feinen Bestimmungen nicht zu Grunde legen; wir würden stets einen zu niedrigen Titer für die Permanganatlösung finden! Die an 100 fehlenden 0·3% bestehen aus Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Phosphor und geringen Spuren von Mangan etc. Die erstgenannten Elemente

befinden sich im Blumendraht als Karbid, Sulfid, Silizid und Phosphid, Körper, welche beim Lösen in Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe (zum Teil flüssige) Schwefel-, Silizium- und Phosphorwasserstoff entwickeln, also Stoffe, die durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden und die nach dem Lösen des Blumendrahtes zum Teil in der Lösung noch vorhanden sind.

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

Dieser Fehler kann, wie die unten angeführten Belege beweisen, oft 0,5—1% betragen. Um ihn zu vermeiden, werden wir nach dem Vorschlage A. Classens¹⁾ den Titer unserer Permanganatlösung mit chemisch reinem elektrolytischem Eisen stellen.

Herstellung des elektrolytischen Eisens.

Man geht aus von dem Eisenchlorid des Handels. In die mit Salzsäure versetzte Lösung dieses Salzes in Wasser leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert von ausgeschiedenem Schwefel und etwa vorhandenen Metallsulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe ab und befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff. Hierauf oxydiert man mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neutralisiert nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors durch Kochen mit Natriumkarbonat und fällt das Eisen nach der Baryumkarbonatmethode (vgl. S. 112). Der gut gewaschene Niederschlag wird nun in Salzsäure gelöst und durch doppelte Fällung mit Ammoniak vom Baryum getrennt. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird hierauf getrocknet, geglüht und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert, und dieses, nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom, in der berechneten Menge reiner, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß (also in einem Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd²⁾) gelöst und mit Wasser so verdünnt, daß 20 *ccm* der

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

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

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

Lösung ca. 0.35 g Eisen enthalten. Außer dieser Lösung bedarf man noch einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Ammonoxalatlösung.

Zur Ausführung der Elektrolyse stellt man sich zwei Platinelektroden ¹⁾ K her, indem man ein Stück Platinblech von ca. 25 qcm Oberfläche an einem nicht zu dünnen Platindrahte angeschweißt, wie in Fig. 27 angedeutet, biegt die Elektroden so, daß sie bequem durch den Hals eines 1 l fassenden Kolbens gehen, reinigt sie durch Auskochen in Salzsäure, Waschen mit Wasser und schließlich durch Ausglühen, indem man sie an einem dicken Platindraht aufhängt und mit der nichtleuchtenden Flamme eines großen Teclubrenners ausglüht (Fig. 28)²⁾.

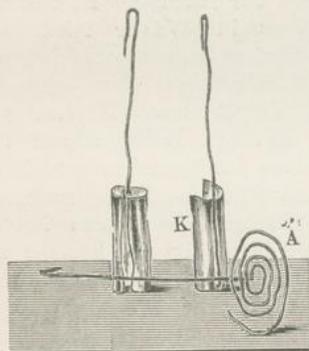


Fig. 27.

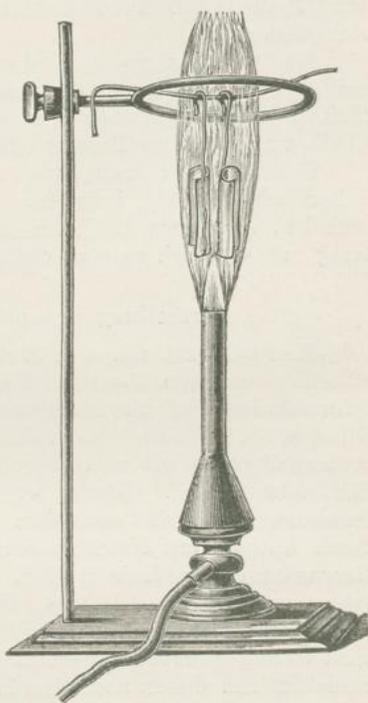


Fig. 28.

Nach dem Ausglühen läßt man sie im Exsikkator erkalten und wägt sie aufs genaueste (nach der Schwingungsmethode. Vgl. S. 8). Jetzt bringt man in ein 400 ccm fassendes Becherglas 350 ccm der Ammonoxalatlösung und hierauf 20 ccm (= ca. 0.35 g Fe) der Ferrosulfatlösung, bedeckt mit einer dreimal durchbohrten Glasplatte (Fig. 29), an deren Rändern zwei Korke k k befestigt sind und die

¹⁾ Classen führt die Elektrolyse in Platinschalen aus. Um eine Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Eisens beim späteren Lösen in Schwefelsäure sicher zu vermeiden, ziehe ich vor, die oben beschriebenen zylindrischen Elektroden zu verwenden.

²⁾ Die Platinelektroden müssen oberhalb des inneren Flammenkegels in Flamme hängen.

zwei dicke Platindrähte *a* und *b* tragen. Durch die zwei seitlichen Löcher schiebt man von unten die umgebogenen Drähte der Kathoden *K* und hängt sie an *a*; durch das mittlere Loch geht das Ende der spiralförmigen Anode *A* und hängt an dem Querdraht *b*. Nun verbindet man *a* mit dem negativen und *b* mit dem positiven Pol einer Batterie und elektrolysiert bei ca. 60° mit einer Stromstärke von 0.5 bis 0.7 Amperes $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang. Es wird sich nach dieser Zeit an jeder der Kathoden ca.

0.15—0.17 *g* Eisen als festhaftende, völlig blanke, stahlgraue Schicht niedergeschlagen haben. Nach Verlauf dieser Zeit unterbricht man den Strom, nimmt die eine Kathode heraus und schließt den Strom wieder. Die herausgenommene Kathode taucht man sofort in bereitstehendes destilliertes Wasser, betupft die untere Kante des Bleches mit Fließpapier und spült sofort mit absolutem, über Kalk destilliertem

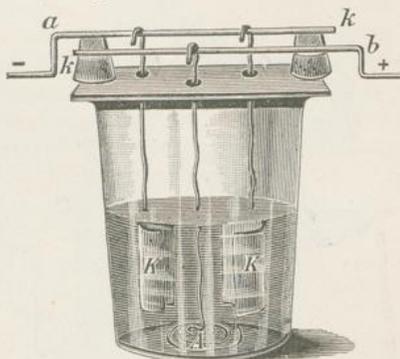


Fig. 29.

Alkohol reichlich ab, stellt wieder einen Moment auf Fließpapier und spült gleich darauf reichlich mit über Pottasche destilliertem Äther ab, hält einen Moment in einen Dampftrockenschrank, bis der Äther verdampft ist ($\frac{1}{2}$ Minute) und stellt dann in einen Exsikkator. Nun erst nimmt man die zweite Kathode heraus und behandelt sie ebenso. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen der Kathoden im Exsikkator wägt man.

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

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

Nun wird eine der gewogenen Elektroden samt dem Eisen in den mit der Schwefelsäure gefüllten Kolben geworfen, der mit Einleitungsrohr versehene Kork sofort aufgesetzt (Fig. 30) und langsam, während man gleichzeitig im Wasserbade gelinde erwärmt, oder noch besser zum Sieden erhitzt, Kohlendioxyd durchgeleitet. Das Eisen löst sich nach wenigen Minuten, ohne irgend einen Rückstand zu

hinterlassen.¹⁾ Man verschließt nun bei b, stellt den Kolben in kaltes Wasser, läßt aus einer Glashahnbürette die mittels eines Reyschen Schwimmers²⁾ auf Null eingestellte Permanganatlösung unter beständigem Schwenken des Kolbens tropfenweise zur Ferrosulfatlösung fließen, bis eine $\frac{1}{2}$ Minute lang andauernde schwache

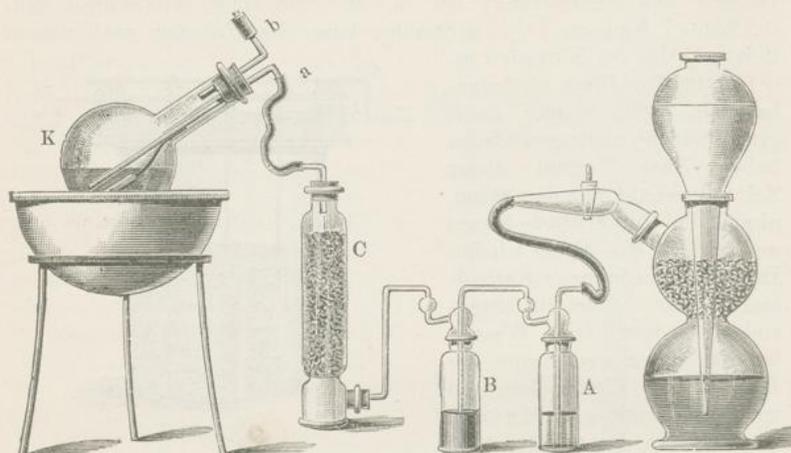


Fig. 30.

Rosafärbung entsteht, und notiert sich den Stand des Permanganats in der Bürette. Zur Hervorrufung der Rotfärbung wird ein kleiner Überschuß an Permanganat verwendet, der durch einen blinden Versuch ermittelt wird, d. h. man läßt zu 500 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure, nach dem Auskochen im Kohlendioxidstrom und Erkalten, Permanganatlösung bis zur $\frac{1}{2}$ Minute lang andauernden Rotfärbung zufließen und zieht diesen Betrag von den bei der Titrierung des Eisens verbrauchten Kubikzentimetern Permanganatlösung ab.

Die so erhaltenen Resultate sind tadellos.³⁾

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

²⁾ Siehe diese unter Maßanalyse.

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

1 *ccm* KMnO_4 = 0.005485 g Fe mit elektrolyt. Fe

1 *ccm* " = 0.005470 g " " Jod

1 *ccm* " = 0.005468 g " " Oxalsäure.

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

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

Bestimmung des scheinbaren Eisengehaltes von Blumendraht.

Man reinigt den Draht, indem man ihn wiederholt durch ein zusammengefaltetes Stück Smirgelpapier zieht, bis er völlig blank wird. Hierauf zieht man ihn so oft durch Fließpapier, bis er an letzterem keinen grauen Strich mehr hinterläßt. Nun wickelt man den Draht um einen trockenen Glasstab zu einer Spirale und wägt ca. 0·15—0·2 g ab, löst nach Seite 466 im Bunsenschen Ventilkolben in 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (50 ccm Wasser + 5 ccm konz., reiner Schwefelsäure), kocht einige Minuten, nachdem das Eisen gelöst ist, läßt erkalten und titriert mit auf elektrolytisches Eisen eingestellter Permanganatlösung und berechnet den scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes.

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

Die Titerstellung der Permanganatlösung mit elektrolytischem Eisen ergab:

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

Bestimmung des Eisengehaltes eines Blumendrahtes

1.	0·1486 g	Blumendraht	verbrauchten	26·51 ccm	Permanganatlösung
2.	0·1576 g	"	"	28·14 ccm	"
3.	0·1430 g	"	"	25·51 ccm	"

Da 1 ccm Permanganatlösung 0·005600 g reines Eisen anzeigt, so enthalten:

1.	0·1486 g	Blumendraht:	26·51 · 0·0056 = 0·1485 g	Eisen = 99·93%
2.	0·1576 g	"	: 28·14 · 0·0056 = 0·1576 g	" = 100·00%
3.	0·1430 g	"	: 25·51 · 0·0056 = 0·1429 g	" = 99·92%
			Mittel =	$\frac{99\cdot94\%}{3}$

Der scheinbare Eisengehalt des Blumendrahtes ist daher 99·94%.

Würde man den wirklichen Gehalt von 99·7% unserer Berechnung zu Grunde legen, so erhielten wir ganz falsche Resultate.

Ich empfehle daher stets, den Titer der lang gestandenen Permanganatlösung nach der etwas umständlichen Methode mittels elektrolytischen Eisens zu bestimmen und am gleichen Tage den

scheinbaren Eisengehalt des Blumendrahtes, um letzteren zu späteren Titerstellungen benützen zu können. Vor der Verwendung eines neuen Vorrats an Blumendraht muß der scheinbare Eisengehalt wieder ermittelt werden.

Noch viel bequemer und ebenso genau kann man den Titer der Permanganatlösung nach Sørensen mittels Natriumoxalat stellen. Vgl. Kapitel Maßanalyse, S. 463.

Bestimmung von Ferriverbindungen nach der Methode von Margueritte.

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

Zur Ausführung der Reduktion verfährt man wie folgt: Es liege eine Lösung von Ferrisulfat vor. Man bringt sie in ein kleines Kölbchen von ca. 200 *ccm* Inhalt, säuert mit $\frac{1}{10}$ Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure an, verschließt den Kolben mit einem mit Gaseinleitungs- und -Austrittsrohr versehenen Pfropfen, erhitzt zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Nun setzt man das Sieden fort, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd¹⁾, bis der Schwefelwasserstoff völlig verdrängt ist, läßt im Kohlendioxydstrom, genau wie oben bei der Titerstellung geschildert, erkalten und titriert.

Wenn die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Permanganat *t ccm* ist und 1 *ccm* der Permanganatlösung *a g* Eisen entspricht, so enthält die titrierte Lösung *a, t g* Eisen.

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

Bemerkung zu der maßanalytischen Bestimmung des Eisens nach Margueritte.

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

¹⁾ Zum Einleiten von Kohlendioxyd verwendet man einen neuen Gummischlauch, denn Schläuche, durch welche Schwefelwasserstoff geleitet worden ist, halten den letzteren sehr hartnäckig zurück und geben ihn beim Durchleiten von Kohlendioxyd sehr langsam wieder ab.

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

Das Titan wird, wenn in größerer Menge vorhanden, ausschließlich als Titandioxyd (TiO_2) bestimmt, in kleinen Mengen dagegen, wie es in vielen Gesteinen und Eisenerzen vorkommt, auf kolorimetrischem Wege.

1. Bestimmung als Titandioxyd.

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

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

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

(Verwendbar für geringe Mengen Titan.)

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

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer normalen Titansulfatlösung, die man sich am besten bereitet, indem man 0.6003 g mehrmals unkristallisiertes und schwach geglühtes Titanfluorkalium, entsprechend 0.2 g TiO_2 , in einem Platintiegel

¹⁾ B. B. 15 (1882), S. 25, 92.

wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Zusatz von wenig Wasser, abraucht, den Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und mit 5%iger kalter Schwefelsäure auf 100 *ccm* verdünnt.

1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.002 *g* TiO_2 .

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

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

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

Bestimmungsformen: Chromoxyd (Cr_2O_3), Baryumchromat BaCrO_4 .

a) Chromverbindungen.

Bestimmung als Chromoxyd.

1. Durch Fällung mit Ammoniak oder Ammonsulfid.

Ist das Chrom als Chromverbindung in Lösung, so wird es genau so wie das Aluminium bei Gegenwart von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak,²⁾ oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonitrathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozent zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromats entstehen, auch wenn die ganze Operation in Platingeräßen vorgenommen wird. Das Alkali entstammt den Reagenzien. Daß das geglühte Chromoxyd stets chromathaltig ist, kann man daran erkennen, daß der wässerige Auszug desselben eine gelbe

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

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

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

Bei Anwesenheit von Phosphorsäuren befinden sich diese im Niederschlag. In diesem Falle schmilzt man den getrockneten Niederschlag mit Soda und Salpeter im Platintiegel, wobei man Natriumchromat und Natriumphosphat erhält. Zur Trennung derselben löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, macht ammoniakalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, wie unten „Phosphorsäure“ angegeben. Aus dem Filtrat des Magnesiumammoniumphosphats fällt man, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Chrom, nach S. 86, als Baryumchromat.

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

Die Bestimmung ist ganz ähnlich der des Aluminiums (vgl. S. 70.) Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche schwach saure²⁾ Chromisalzlösung mit einem Überschusse des Kalium-Jodid-Jodatgemisches, entfärbt nach einigen Minuten mittels Natriumthiosulfatlösung und erhitzt, nach Zusatz noch einiger Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, eine halbe Stunde im Wasserbade. Der flockige Niederschlag von Chromhydroxyd setzt sich rasch ab und wird am besten durch einen Heißwassertrichter unter mäßigem Drucke filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, dann im Platintiegel naß verbrannt und gewogen.

b) Chromate.

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

Ausführung: Man versetzt die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung mit einer reinen Merkuronitratlösung, wobei braunes basisches Merkurchromat ($4 \text{ Hg}_2\text{O}$, 3 CrO_3) entsteht. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so wird der Niederschlag prächtig feuerrot, indem das basische in das neutrale Salz (Hg_2CrO_4) übergeht. Das rote Salz setzt sich sehr rasch ab und man erkennt an der Farblosigkeit der überstehenden Lösung die beendete Fällung. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag filtriert und mit merkuronittrathaltigem Wasser vollständig gewaschen, getrocknet, so viel als möglich davon in einen Platintiegel gebracht, das Filter

¹⁾ B. B. 1901, S. 467.

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

in der Platinspirale eingeäschert, die Asche zur Hauptmasse im Tiegel gefügt, unter gut ziehender Kapelle allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und das Cr_2O_3 gewogen.

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

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

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

Baryumchromat

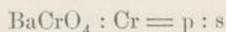
ab und wägt dieses nach schwachem Glühen.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

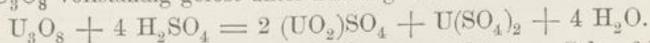
Uran = U; At.-Gew. = 238.5.

Bestimmungsformen: U_3O_8 und UO_2 .

1. Bestimmung als U_3O_8 .

Das Uran wird fast immer mittels Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und letzteres durch starkes Glühen an der Luft im Platintiegel in U_3O_8 übergeführt und gewogen. Nach Zimmermann¹⁾ ist diese Überführung nur dann vollständig, wenn man im Sauerstoffströme glüht; der Fehler ist aber so klein, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann.

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



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

2. Bestimmung als UO_2 .

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

Das so erhaltene UO_2 stellt ein braunes Pulver dar, das in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen löslich in

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

konzentrierter Schwefelsäure nach langem Erhitzen, besser durch Erhitzen im Rohr. Auch in Salpetersäure ist das UO_2 löslich.

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

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

Trennung des Eisens von Aluminium.

1. Man versetzt die in einer Porzellanschale befindliche Lösung mit reiner Kaliumhydroxydlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert. Der Niederschlag enthält das Eisen als Hydroxyd, während das Filtrat das Aluminium als Aluminat enthält.¹⁾ Zur Bestimmung des Eisens löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt dasselbe mittels Ammoniak,²⁾ trocknet, glüht, nach S. 68, und wägt als Fe_2O_3 . Das Aluminium scheidet man aus dem Filtrat aus, indem man letzteres mit Salpetersäure ansäuert und mit Ammoniak fällt.

2. Man versetzt die saure Lösung mit Weinsäure (auf einen Teil der Oxyde $[Fe_2O_3 + Al_2O_3]$ drei Teile Weinsäure), leitet Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, versetzt mit Ammoniak in möglichst geringem Überschusse und läßt das Schwefeleisen im geschlossenen Erlenmeyer sich absetzen, filtriert, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, löst in Salzsäure, oxydiert mit etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure und fällt das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd etc. Um aus dem Filtrat das Aluminium abzuscheiden, verdampft man es unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockene, glüht schwach, um die Weinsäure zu zerstören, löst in Salpetersäure, filtriert von der Kohle ab und fällt mit Ammoniak etc.

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

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

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

Liegt letzterer Fall vor, so bringt man die geglühten Oxyde in Lösung durch Schmelzen mit der 12–15fachen Menge Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Vgl. Bd. I, S. 79, 4. Aufl. In ca. 2–4 Stunden ist meistens Aufschließung erfolgt.¹⁾ Man bringt den Tiegel samt Deckel in ein Becherglas, fügt Wasser, das man mit etwas Schwefelsäure versetzt hat, hinzu, leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um diese fortwährend in Bewegung zu halten, und erwärmt gelinde. Die Lösung, welche immer geringe Mengen Platin gelöst enthält (vom Tiegel stammend), erhitzt man zum Sieden (nach Entfernung des Tiegels und Deckels) und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert in einen Kolben, durch welchen Kohlensäure streicht, kocht im CO_2 -Strome bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser im Kohlensäurestrom ab und titriert mit Permanganatlösung, nach S. 75. Das Aluminium bestimmt man aus der Differenz. Für die Bestimmung des Eisens in Silikaten ist die soeben geschilderte Methode die beste (Hillebrand). Die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz mittels Schwefelwasserstoff hat gegenüber der Reduktion mit Zink den enormen Vorteil, daß kein fremdes Metall in die Lösung gebracht wird und daß die in Silikatgesteinen fast nie fehlende Titansäure nicht reduziert wird, was durch Zink geschieht und wodurch man einen zu hohen Eisengehalt erhält.

Ging bei der oben geschilderten Digestion des Oxydgemisches mit Salzsäure alles Eisen in Lösung, so verdampft man zur Trockene, übergießt den Trockenrückstand mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich, erhitzt über freier Flamme, bis starke Schwefelsäuredämpfe entweichen, löst nach dem Erkalten in Wasser und reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat, indem man ein Stück eisenfreies Zink in

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

den Tiegel wirft und letzteren mit einem Uhrglase bedeckt.¹⁾ Nach 20—30 Minuten ist die Reduktion vollendet; man filtriert von schwarzem Platin²⁾ und überschüssigem Zink in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben ab, wäscht das Filter mit ausgekochtem kaltem Wasser und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat.

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

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

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

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

Trennung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure.

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

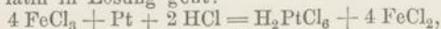
1. Die vorliegende Lösung enthält nur wenig (einige Zentigramme oder noch weniger) Eisen, Aluminium und Phosphorsäure.

2. Die Lösung enthält größere Mengen dieser Körper.

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

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

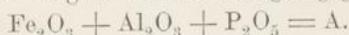
²⁾ Durch lange Digestion von Ferrichlorid im Platintiegel wird letzterer merklich angegriffen, indem das Platin das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, wodurch Platin in Lösung geht:



welches aber durch das Zink wieder gefällt wird.

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

stimmenden Mengen zu klein wären und daher fehlerhafte Resultate ergeben würden. Man fällt die Lösung zunächst mit Ammoniak, wodurch alles Eisen, Aluminium und die Phosphorsäure¹⁾ gefällt werden. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht und gewogen:



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

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

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

Zieht man B von A ab, so erhält man die Summe des Eisen- und Aluminiumoxyds, in welcher nun das Eisen volumetrisch und die Tonerde aus der Differenz bestimmt wird. Zur Bestimmung des Eisens wird der in Wasser unlösliche Rückstand mit Salzsäure in einem kleinen Porzellantiegel bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds digeriert, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so weit wie möglich im Wasserbade verdampft und dann über freier Flamme bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, digeriert längere Zeit im bedeckten Tiegel im Wasserbade, filtriert von der Kieselsäure ab, reduziert mit Schwefelwasserstoff, wie sub 3 S. 89 angegeben, und titriert das Eisen nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Permanganatlösung. Bezeichnet man die so gefundene Menge Eisenoxyd mit C, so ist die Menge des Aluminiumoxyds gleich:

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

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

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

bestimmt in der ersten durch Fällung mit Ammoniak die Summe A; in der zweiten Portion bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode (siehe Phosphorsäure) und in der dritten Probe das Eisen durch Titration.

Trennung des Eisens von Chrom.

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

Ausführung: Die Lösung der Chloride, welche sich entweder in einem Porzellantiegel oder in einem Erlenmeyerkolben von Jenenser Glas befindet, durch dessen eingeschliflenen Stopfen ein Gas-Zu- und -Ableitungsrohr geht, versetzt man mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion und leitet, während man gleichzeitig im Wasserbade erwärmt, Chlorgas ein oder setzt starkes Bromwasser zu, bis die Lösung reingelb ist und das Eisenhydroxyd die charakteristische braune Farbe annimmt. Führt man die Oxydation durch Einleiten von Chlorgas aus, so ist bei 0.5 g Oxydgemisch die Reaktion in 15—20 Minuten fertig. Man verdünnt nun die Lösung mit Wasser, filtriert, säuert das Filtrat sorgfältig mit Essigsäure an, fällt das Chrom mittels Baryumazetat als Baryumchromat und behandelt dieses weiter nach S. 86. Das Eisenoxyd löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt es als Eisenoxyd.

Bemerkung: Will man das Chrom als Baryumchromat bestimmen, so darf die Lösung keine Schwefelsäure enthalten. Ist solche zugegen, so reduziert man die Chromsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zu Chromisalz, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Chromoxyd.

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

Will man das Chrom als Merкуроchromat abscheiden, so schmilzt man den Niederschlag mit Soda und Salpeter (nicht Kaliumchlorat), laugt die Schmelze mit Wasser aus, neutralisiert die Lösung fast mit verdünnter Salpetersäure und fällt mit Mercuronitratlösung nach S. 85.

2. Man hat vorgeschlagen, in einem Gemisch von Chrom- und Eisenoxyd letzteres dadurch zu bestimmen, daß man das Gemisch im Wasserstoffstrome stark erhitzt, wodurch das Eisenoxyd zu Metall reduziert werden soll, während das Chromoxyd unverändert bleibt. Aus der Gewichtsabnahme soll dann das Eisen berechnet werden.

Diese Methode ist nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen ganz unbrauchbar, weil das Eisen so von Chromoxyd umhüllt ist, daß es nicht annähernd, auch vor Gebläsefeuer nicht, zu Metall reduziert wird.

3. Eisen läßt sich von Chrom durch Fällung des ersteren aus ammoniarthaltiger Lösung durch Schwefelammonium trennen, genau wie bei Aluminium, S. 88 sub 2, angegeben.

Trennung des Aluminiums von Chrom.

Ist das Chrom als Chromsalz zugegen, so oxydiert man die durch Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung durch Chlor oder Brom, säuert schwach mit Salpetersäure an, fällt das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd, filtriert und bestimmt als Aluminiumoxyd. Aus dem Filtrat scheidet man bei Abwesenheit von Schwefelsäure das Chrom als Baryumchromat (S. 86) ab. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure reduziert man mit Salzsäure und Alkohol, fällt mit Ammoniak und bestimmt als Oxyd.

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

Trennung des Eisens von Titan.

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

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

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

Die so erhaltene Lösung bringt man auf ein bestimmtes Volumen, teilt nach gehöriger Mischung in zwei Teile und bestimmt in dem einen Teile das Eisen, in dem anderen das Titan. Zur Bestimmung des Eisens sättigt man die saure Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid, Schwefel und etwas Titansäure in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser völlig aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden

und leitet so lange Kohlendioxyd durch, bis der Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben ist, läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat. Zur Bestimmung des Titans versetzt man die zweite gemessene Probe der Lösung mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe Fällung entsteht, löst diese durch möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure, sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, fügt 5 g mit Essigsäure neutralisiertes Natriumazetat hinzu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als TiO_2 .

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

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

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

Trennung des Aluminiums von Titan.

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

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

Die beste Trennung ist die von Gooch; sie besteht darin, daß durch Kochen einer alkaliazetathaltenden, stark essigsauren Lösung beider Metalle alles Titan als basisches Azetat abgeschieden wird, während Tonerde in Lösung bleibt. Ist aber die Menge der Tonerde groß, wie dies bei Gesteinen fast immer der Fall ist, so enthält der Niederschlag stets geringe Mengen Aluminium,

weshalb die Trennung wiederholt werden muß. Nie aber hat man eine unvollständige Fällung des Titans zu befürchten.

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

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

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

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

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

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

Trennung des Urans von Eisen und Aluminium.

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

Der Niederschlag enthält das Eisen als Schwefeleisen, das Aluminium als Hydroxyd; im Filtrat befindet sich das Uran als $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, dann das Ferrosalz durch Kaliumchlorat zu Ferrisalz oxydiert und das Eisen und Aluminium nach einer der auf S. 88 angegebenen Methoden bestimmt.

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

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

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

B. Abteilung der Monoxyde.

Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

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

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

1. Bestimmung des Mangans als Mangansulfat.

Diese zuerst von Volhard¹⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Mangans ist neuerdings von Gooch und Austin²⁾ geprüft und als streng richtig gefunden worden. Versuche, die in

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, S. 328.

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

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

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

$$\begin{aligned} MnSO_4 : Mn &= p : x \\ x &= \frac{Mn}{MnSO_4} \cdot p. \end{aligned}$$

a) Abscheidung des Mangans als Karbonat.

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

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

Nun wird der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht und entweder nach 1 in Sulfat oder nach 3 in Mn_3O_4 übergeführt und gewogen.

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

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

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

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

b) Abscheidung des Mangans als Sulfid.

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

Wir wollen zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

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

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

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

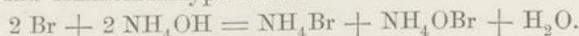
Man versetzt die in einem Erlenmeyer von Jenenser Glas befindliche Lösung mit ca. 5 g Chlorammonium oder Ammonnitrat, fügt hierauf, falls die Lösung sauer reagieren sollte, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann frisch bereitetes farbloses Schwefelammonium in geringem Überschusse zu, füllt den Kolben mit ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser fast ganz an, verkorkt und läßt 24 Stunden stehen oder besser noch länger. Nach dieser Zeit hat sich der fleischrote Niederschlag schön abgesetzt. Nun gießt man die überstehende klare Lösung, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein (Schleicher und Schülls) Filter Nr. 590 mit der Vorsicht, daß man das Filter immerwährend angefüllt hält. Der Niederschlag, wenn er bedeutend ist, wird dreimal mit einer 5⁰/₁₀igen Ammonnitratlösung, der man 1 *ccm* Ammonsulfid zugesetzt hat, dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht und mit verdünntem Ammonsulfidwasser gewaschen, bis 20 Tropfen des Filtrats, auf einem Porzellantiegeldeckel verdampft und schwach geglüht keinen Rückstand hinterlassen. Nun erst läßt man die Flüssigkeit aus dem Filter vollständig abtropfen, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag als möglich in einen dünnwandigen, möglichst kleinen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die

Asche zu der Hauptmasse hinzu, erhitzt über kleiner Flamme im offenen Tiegel, bis der Schwefel größtenteils abgebrannt ist, steigert dann die Flamme, erhitzt schließlich kräftig über der Flamme eines Teclubrenners bis zu konstantem Gewichte und wägt als Mn_3O_4 (vgl. S. 100, sub 3). Die Überführung des Mangansulfids in Mn_3O_4 geht ganz glatt von statten, wenn die Menge nicht gar zu groß ist. Bei Mengen über 0.2 g riskiert man zu hohe Resultate zu erhalten, indem der Glührückstand noch unzersetztes Mangansulfat enthält. In diesem Falle ist es empfehlenswert, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure zu lösen, die Lösung zur Trockene zu verdampfen, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, den Eindampfrückstand in wenig Wasser zu lösen und das Mangan mit Ammonkarbonat nach a zu fällen etc., oder man bestimmt es als Sulfid (s. S. 100).

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

c) Abscheidung des Mangans als Mangandioxyd.

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



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



weshalb man das Glas während des Kochens bedeckt halten muß.

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

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

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

2. Bestimmung des Mangans als Sulfid.

Hat man das Mangan, wie auf S. 98 geschildert, als Sulfid gefällt, so trocknet man dasselbe, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in einen Roseschen Tiegel (von unglasiertem Porzellan), äschert das Filter ein und fügt die Asche zur Hauptmasse im Tiegel, versetzt mit etwas reinem aus CS_2 umkristallisierten Schwefel, erhitzt wie bei Kupfersulfür (siehe Bestimmung des Kupfers als Sulfür) angegeben im Wasserstoffstrome über einem Bunsenbrenner bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das MnS .

3. Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 .

Da alle Oxyde des Mangans, sowie alle seine Verbindungen, welche durch Glühen in Oxyd zerfallen (Manganosalze flüchtiger organischer und anorganischer Säuren, ausgenommen die Halogen- und Phosphorverbindungen) durch Glühen an der Luft in Mn_3O_4 übergehen, so ist diese Bestimmungsmethode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Sie ist zwar nicht so genau wie die Bestimmung nach 1 und 2, weil die Zusammensetzung des Glühprodukts nicht ganz konstant ist; bald enthält es MnO_2 , bald Mn_2O_3 , und zwar ist es um so reicher an MnO_2 , wenn das Erhitzen bei zu niedriger Temperatur erfolgt, dagegen enthält es Mn_2O_3 , wenn es bei reichlichem Sauerstoffzutritt bei hoher Temperatur erhitzt wird. Recht brauchbar fallen die Resultate aus, wenn nach Gooch¹⁾ der Porzellantiegel (mit dem Karbonat, Manganomanganit oder Sulfid) ganz von der Oxydationsflamme eines Teclubrenners umgeben ist, wodurch mäßig hohe Hitze bei nicht übermäßigem Luftzutritt erhalten wird.²⁾

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. XVII. (1898), S. 268.

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

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

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

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

4. Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat.

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

Die schwachsaure Lösung, die in 200 *ccm* nicht mehr Mangan als 0.5 *g* Manganpyrophosphat entspricht und keine anderen Metalle als Alkalien enthalten darf, versetzt man mit 20 *g* Ammonchlorid, dann mit 5–10 *ccm* einer kaltgesättigten Lösung von Natriumphosphat und hierauf in der Kälte tropfenweise mit Ammoniak in geringem Übersusse. Jetzt erhitzt man die Lösung zum Sieden und erhält sie solange im Sieden (3–4 Minuten), bis der Niederschlag seideglänzend und kristallinisch ist. Nach dem Erkalten, filtriert man den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser (ca. 0.5^{0/10}ig) aus, trocknet, glüht im elektrischen Ofen und wägt als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. In Ermanglung eines Gooch-Neubauer-Platintiegels filtriert man durch einen gewöhnlichen Porzellan-Goochtiiegel mit Asbestfilter und glüht den Niederschlag, nach dem Trocknen desselben, durch Einstellen des Tiegels in einen größeren Platin- oder Porzellantiegel über dem Teclubrenner.

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

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

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

sulfatlösung mit Ammonkarbonat und Umwandeln des Karbonats in Sulfat: 0.1025 *g* Mn, und durch Fällung als Sulfid: 0.1027 *g* Mn, und durch Verwandeln des Sulfids in Mn_3O_4 : 0.1029 *g* Mn.

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

²⁾ Z. f. anorgan. Ch. 18 (1898), S. 339.

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

man das Mangan zu Permangansäure oxydiert, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt und deren Färbung mit der einer anderen Lösung von bekanntem Permanganatgehalt vergleicht. Zeigen die Lösungen dieselbe Nuance, so enthalten sie dieselbe Manganmenge.

Ausführung: Man stellt zunächst eine Normallösung von Kaliumpermanganat dar, durch Lösung von 0.072 g kristallisiertem Salz in 500 *ccm* Wasser, 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0.05 *mg* Mn.

Nun löst man genau 0.2 g der zu untersuchenden Eisensorte in einem mit Marke versehenen 100 *ccm*-Kolben in 15—20 *ccm* Salpetersäure (spez. Gew. 1.2), erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen und verdünnt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt und bringt mit einer Pipette 10 *ccm* der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, fügt 2 *ccm* Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme, fügt 0.5 g Bleiperoxyd hinzu, schüttelt und erhitzt 2 Minuten zum Sieden. Nach einigem Stehen filtriert man die noch warme violett gefärbte Lösung durch ein kleines Asbestfilter¹⁾ und fängt die Lösung in ein ca. 20 *cm* hohes, in Kubikzentimeter eingeteiltes, mit Glasstöpsel versehenes Reagenzglas auf. Das Filter wäscht man mit möglichst wenig Wasser nach, verschließt mit dem eingeschlifenen Stopfen und bewirkt durch Umschütteln gleichmäßige Mischung. In ein zweites Reagenzglas von derselben Größe bringt man 1—5 *ccm* der Normallösung, verdünnt diese sorgfältig mit Wasser, bis bei horizontaler Durchsicht beide Flüssigkeiten dieselbe Farbennuance zeigen, und notiert sich den Stand der Flüssigkeit in beiden Zylindern.

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

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

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

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

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

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

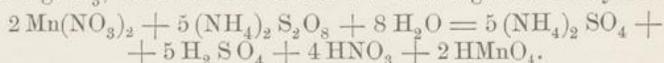
Genauer fallen die Resultate aus, wenn man statt der normalen Permanganatlösung Eisenproben von bekanntem Mangangehalt

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

vorrätig hält, jedesmal 0·2 g der Normalprobe mit derselben Menge der fraglichen Probe verarbeitet und die Färbung der von beiden erhaltenen Lösungen miteinander vergleicht, wie oben geschildert.

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

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



Ausführung: 0·2 g Stahl löst man in 20 *ccm* Salpetersäure (s. G. = 1·2) in einem 100 *ccm*-Kolben in der Kälte. Hierauf setzt man 10 *ccm* Silbernitrat (1·38 g AgNO₃ in 1 l Wasser gelöst) zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt. Von dieser Lösung bringt man 10 *ccm* in eine eingeteilte lange Reagensröhre mit eingeschliffenem Glasstöpsel, fügt 2·5 *ccm* Ammoniumpersulfat (200 g in 1 l Wasser gelöst) zu, mischt und stellt die Röhre in Wasser von 80—90°, bis die aufsteigenden Bläschen zahlreicher werden und oben einige Sekunden bestehen. Nun kühlt man die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser und vergleicht die Farbe mit der einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt³⁾ wie oben angegeben.

Nickel = Ni; At.-Gew. = 58·7.

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

1. Bestimmung als Nickeloxyd.

a) Man erhitzt die Nickellösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt mit überschüssiger, reiner Kalilauge, nach Zusatz von Bromwasser, wodurch sich das Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxyd [Ni(OH)₂] grobflockig abscheidet, filtriert, wäscht durch Dekantation mit heißem Wasser, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters und wägt als NiO. Das so erhaltene graugrüne Oxyd ist fast immer durch geringe Spuren Kieselsäure (nicht durch Alkali⁴⁾) verunreinigt, die man bestimmen und von Nickelooxyd + Kieselsäure abziehen muß. Zu diesem Zwecke behandelt man das Oxyd im Porzellantiegel mit Salzsäure, verdampft völlig zur Trockene,

¹⁾ Chem. News 83, S. 76 (1904).

²⁾ Chem. News 84, S. 239 (1904).

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

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

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

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

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

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

2. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse.

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

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

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

a) Methode von Gibbs.

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

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

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

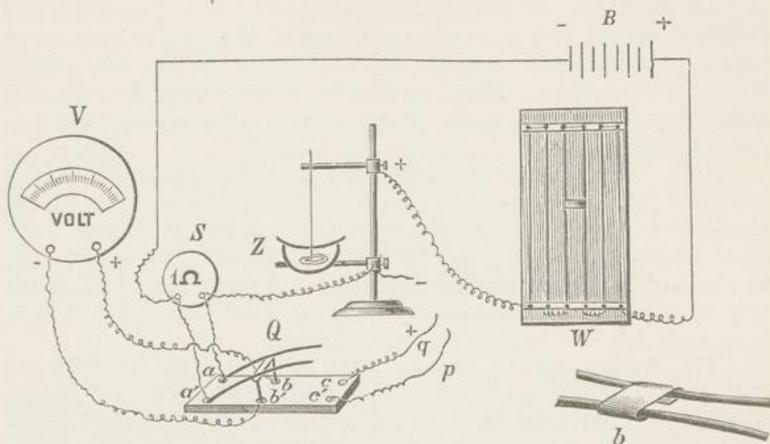


Fig. 31.

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

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

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

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

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

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

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

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

Den Widerstand $W^1)$ stellt man her, indem man einen ca. 10 *m* langen Nickelindraht von ca. $\frac{1}{2}$ *mm* Querschnitt auf ein Brett spannt und je zwei benachbarte Drahtgänge mittels eines breiten Messinghakens verbindet. In der Skizze ist nur ein solcher Haken *b* angegeben. Durch passende Verschiebung des Verbindungshakens kann man nach Belieben mehr oder weniger Widerstand einschalten.

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

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

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

b) Methode von Classen.

Als Elektrolyten wendet Classen das Nickelammoniumoxalat an.

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

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

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

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

Kobalt = Co; At.-Gew. = 59·0.

Bestimmungsformen: Co, CoSO₄.

1. Bestimmung als Metall.

Man erhitzt die Kobaltlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt das Kobalt als schwarzes Kobaltihydroxyd durch Zusatz von Kalilauge und Bromwasser, filtriert,¹⁾ trocknet, glüht, extrahiert nach dem Erkalten mit Wasser, um stets zurückgehaltenes Alkali zu entfernen, glüht schließlich im Wasserstoffstrome und wägt das Metall. Nach dem Wägen löst man das Metall in Salzsäure, verdampft zur Trockene, befeuchtet die trockene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser hinzu und filtriert die zurückbleibende Kieselsäure ab, wägt dieselbe nach dem Glühen und zieht deren Gewicht von dem durch Glühen im Wasserstoffstrome erhaltenen Reduktionsprodukt ab. Auch durch Kalilauge allein läßt sich das Kobalt fällen, aber der erhaltene Niederschlag ist nicht so leicht zu filtrieren und auszuwaschen wie das Kobaltihydroxyd. Mit Natriumkarbonat gelingt die Fällung nicht gut.

Durch Glühen der erhaltenen Oxyde des Kobalts an der Luft erhält man ein Gemisch von CoO und Co₃O₄ von wechselnder Zusammensetzung, weshalb man dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Kobalts nicht verwerten kann.

2. Elektrolytische Bestimmung des Kobalts.

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

¹⁾ Das Kobaltihydroxyd hat die Neigung, beim Auswaschen trüb durchs Filter zu gehen (Nickelhydroxyd nicht). Wendet man Schleicher- und Schüllsche Filter Nr. 589₃, Blauband an, so geht nichts vom Niederschlage durchs Filter.

3. Die Bestimmung als Sulfat

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

Zink = Zn; At.-Gew. 65.4.

Bestimmungsformen: ZnO; ZnS; Zn.

1. Bestimmung als Zinkoxyd.

* Karbonat, Nitrat, Azetat und Oxalat des Zinks lassen sich leicht durch Glühen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd verwandeln; das Sulfat, wenn es in einigermaßen großer Menge vorhanden ist, dagegen nur schwer. Kleine Mengen gehen vor der Gebläseflamme in Oxyd über. Es ist aber stets anzuraten, das Zink, falls es als Sulfat vorliegt, als Sulfid abzuscheiden und nach 2. als solches zu bestimmen; oder man löst das Sulfid auf dem Filter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fängt die Lösung in einer gewogenen Platinschale auf, verdampft sie im Wasserbade zur Trockene und verwandelt das Chlorid, wie unten angegeben, nach Volhard in Oxyd, welches gewogen wird.

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



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

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

Enthält die Lösung außer Zink noch Alkalien, so scheidet man das Zink als Karbonat ab und führt es durch Glühen in Oxyd über. Zur Abscheidung des Zinkkarbonats versetzt man die in einer

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

Porzellanschale befindliche schwach saure, ammonsalzfreie Zinklösung, in der Kälte, tropfenweise mit Natriumkarbonatlösung bis zur beginnenden Trübung und erhitzt zum Sieden, wobei der größte Teil des Zinks als körniges Zinkkarbonat ausfällt. Nun fügt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf Sodalösung, bis die Lösung deutlich rosa wird. Auf diese Weise erhält man das Karbonat frei von Alkali, was nicht der Fall ist, wenn die heiße Lösung sofort mit einem Überschusse von Natriumkarbonat gefällt wird.¹⁾ Der erhaltene Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis 20 Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen, getrocknet, der größte Teil des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale (S. 19) verascht, die Asche der Hauptmasse zugefügt, zunächst gelinde, dann kräftig über einem Teclubrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.²⁾

2. Bestimmung als Sulfid.

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

Fällung des Zinksulfides in ammoniakalischer Lösung. ¶

Die schwachsaure Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit Natriumkarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzt. Man löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, fügt für je 100 *ccm* Flüssigkeit 5 *g* Ammonazetat oder besser Ammonrhodanat und hierauf frisch bereitetes, farbloses Ammonsulfid in geringem Überschusse hinzu, füllt den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt 12—24 Stunden stehen. Ohne den Niederschlag aufzurühren, gießt man die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter Nr. 590. Den Niederschlag übergießt man mit einer Lösung,

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

²⁾ Enthält die Lösung Sulfate, so enthält das durch Natriumkarbonat erzeugte Zinkkarbonat stets basisches Zinksulfat, wodurch leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Bei Anwesenheit von Sulfaten ist es ratsam, das Zink als Sulfid abzuscheiden und als solches nach 2. zu bestimmen.

die in 100 *ccm* 5 *g* Ammonazetat oder Ammonrhodanat und 2 *ccm* Schwefelammonium enthält, schüttelt, läßt absitzen und gießt die trübe überstehende Lösung durch das Filter, fängt aber das Filtrat in einem frischen Becherglase auf, und sollte es trüb sein, so gießt man es nochmals durch das Filter. Das Dekantieren wiederholt man dreimal, bringt alsdann den Niederschlag aufs Filter und wäscht zuerst völlig mit der Waschflüssigkeit aus, indem man während der ganzen Operation das Filter voll hält, und zuletzt mit schwefelammonhaltigem Wasser. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon in einen gewogenen Rosaschen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert und die Asche der Hauptmasse zugefügt. Nun mischt man den Niederschlag mittels eines Platindrahtes, mit $\frac{1}{3}$ seiner Menge reinen Schwefels, bedeckt mit einer dünnen Schicht Schwefel, erhitzt, wie bei Mangan angegeben (S. 100), im Wasserstoffstrome, wägt nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome das Sulfid und berechnet aus dessen Gewicht das Zink:

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

und in Prozenten, wenn *a* die angewandte Substanz ist:

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

3. Elektrolytische Bestimmung des Zinks.

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

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

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

Ausführung: Die neutrale Lösung der Chloride, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, versetzt man mit Chlorammonium, wenn nicht schon solches vorhanden ist, und hierauf auch

tropfenweise mit frischbereitetem, farblosem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht und die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelammonium riecht. Hierauf füllt man den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und läßt 12 Stunden stehen. Man filtriert und wäscht den Niederschlag genau, wie bei Zinksulfid angegeben (S. 109).

War die Menge der alkalischen Erden klein und das Ammonsulfid frei von Ammonkarbonat, so ist die Trennung nach einmaliger Fällung meist vollkommen; bei Anwesenheit von viel Kalzium, Strontium, Baryum oder Magnesium enthält der Sulfidniederschlag stets etwas von diesen Körpern. In diesem Falle muß die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zwecke trocknet man den gewaschenen Niederschlag, bringt so viel als möglich davon in eine Porzellanschale, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmasse in der Schale, bedeckt letztere mit einem Uhrglase und behandelt zuerst mit verdünnter Salzsäure, erhitzt, nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, zum Sieden, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt nun ganz wenig konzentrierte Salpetersäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockene, fügt etwas konzentrierte Salzsäure hinzu und verdampft abermals zur Trockene, um etwa gebildete Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockene Masse befeuchtet man mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und filtriert den ausgeschiedenen Schwefel ab, der, falls Baryum zugegen ist, immer geringe Mengen Baryumsulfat enthält, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt das zurückbleibende Baryumsulfat. Das Filtrat wird dann, wie oben geschildert, noch einmal mit Schwefelammonium gefällt etc.

Bei Anwesenheit von Nickel achte man darauf, daß kein großer Überschuß von Ammonsulfid zur Fällung benützt wird, weil sonst leicht Nickel in Lösung geht (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 129). In allen Fällen prüfe man das Filtrat auf Nickel, indem man es mit Essigsäure eben ansäuert, zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff einleitet. Entsteht hiebei eine geringe schwarze Fällung, so wird sie abfiltriert, der Niederschlag mit dem Hauptniederschlag vereinigt und mit diesem weiter verarbeitet (vgl. S. 112 ff.). Das Filtrat, welches die alkalischen Erden enthält, wird durch Eindampfen zur Trockene und schwaches Glühen von Ammonsalzen befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach S. 65 ff. weiter verarbeitet.

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

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

Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

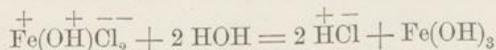
Man bezeichnet diese Trennung oft als die der Monoxyde von den Sesquioxiden; die Bezeichnung paßt aber nicht für Titan und Uranylderivate.

1. Die Baryumkarbonat-Methode.

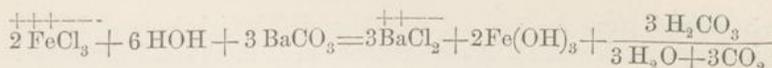
Diese Methode beruht darauf, daß Ferri-, Aluminium- und Chromisalze (ebenso Titan- und Uranylsalze) durch Baryumkarbonat in der Kälte gefällt werden, während Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze, ebenso Ferrosalze nicht gefällt werden. Die dreiwertigen Metallsalze werden durch Wasser stark hydrolytisch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



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



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



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

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

Den Niederschlag löst man nun in verdünnter Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure völlig zu vertreiben, und trennt Eisen, Aluminium und Chrom (Titan und Uran) vom Baryum²⁾ durch doppelte Fällung mit Schwefelammonium, nach S. 110, worauf die Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms (Titans und Urans) nach S. 88 und 92 vorgenommen wird.

Das Filtrat, welches die Monoxyde nebst Baryumchlorid enthält, befreit man von Baryum durch sorgfältige Fällung der mit Salzsäure angesäuerten kochenden Lösung mittels Schwefelsäure,³⁾ filtriert und trennt die Monoxyde nach Seite 115.

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

¹⁾ Das Baryumkarbonat muß frei von Alkalikarbonat sein.

²⁾ Meistens findet man die Angabe, daß man das Baryum zuerst mit Schwefelsäure ausfällen und erst dann die Trennung des Eisens, Aluminiums etc. vornehmen soll. Da aber mit dem Baryumsulfat stets kleine Mengen der schweren Metalle mitgefällt werden, so halte ich das oben angegebene Verfahren für richtiger.

³⁾ Oder besser, wie oben angegeben, durch doppelte Fällung mit Ammonsulfid.

mit Salmiak (ca. 3—5 g auf je 100 *ccm* Flüssigkeit) und hierauf mit Baryumkarbonat, so ist die Trennung auch in diesem Falle sicher.

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

2. Nach der Azetatmethode.¹⁾

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

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

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

3. Nach der Natriumsuccinatmethode.

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

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

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

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

⁴⁾ Um eine Ausscheidung von schwerlöslichem Braunstein zu verhüten.

ist, beruht darauf, daß das Ferrieisen aus neutraler Lösung durch neutrale Alkalisuccinatlösung quantitativ als hellbraunes Ferrisuccinat gefällt wird, während Mangan, Nickel etc. in Lösung bleiben.

Ausführung: Man versetzt die Lösung, welche das Eisen in der Ferriform enthält, falls freie Säure zugegen ist, mit Ammoniak bis zur rotbraunen Färbung. Hierauf fügt man neutrales Natrium- oder Ammoniumazetat bis zur tief braunroten Färbung hinzu und dann Alkalisuccinatlösung (bernsteinsaures Natrium), erwärmt gelinde, läßt erkalten, filtriert und wäscht zunächst viermal mit kaltem Wasser, dann mit warmem, ammoniakhaltigem Wasser, bis 20 Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Durch das Auswaschen mit Ammoniak geht das Ferrisuccinat in Ferrihydroxyd über, welches nach dem Trocknen und Glühen im Porzellantiegel gewogen wird. War gleichzeitig Aluminium zugegen, so bestimmt man es im geglühten Rückstand nach S. 88 ff. Die im Filtrat befindlichen zweiwertigen Metalle scheidet man am besten mit Ammonsulfid ab und trennt sie wie folgt.

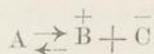
Trennung der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe voneinander.

Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt und Mangan.

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

Löslichkeitsprodukt.

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



Bezeichnet man die Konzentration der Ionen B und C mit [B] und [C] und die des nicht dissoziierten Teiles mit [A], so gilt nach

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

dem Massenwirkungsgesetze für eine bestimmte Temperatur die Beziehung:

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

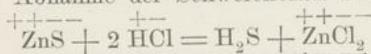
Jede Vergrößerung von [B] oder [C] bedingt eine Vergrößerung von [A] und, da die Lösung mit A bereits gesättigt ist, eine neue Ausscheidung dieses Körpers.

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

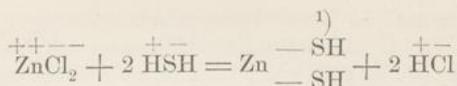
Vorgang bei dem Lösen von Sulfiden in Säuren.

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

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



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



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

Auf diesem Prinzip beruht die

Methode von Smith und Brunner.²⁾

Ausführung: Die chlorwasserstoffsäure Lösung der vier Metalle versetzt man so lange mit Natriumkarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die man durch Zusatz von einigen wenigen Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder in Lösung bringt. In diese fast neutrale Lösung leitet man 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff in der Kälte ein, fügt hierauf einige Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Natrium- oder Ammoniumazetatlösung hinzu und leitet weiter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 *ccm* 2 *g* Ammonsalz, Chlorid, Sulfat oder Rhodanat enthält, und bestimmt das Zink entweder als Oxyd oder als Sulfid nach einer der auf Seite 108 oder 109 angegebenen Methoden.

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

Methode von Cl. Zimmermann³⁾

ausführen.

Ausführung: Die schwachsaure Lösung versetzt man mit Natriumkarbonatlösung, bis eine kleine bleibende Trübung entsteht, und bringt die Trübung durch Zusatz von wenigen Tropfen ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Verschwinden, fügt auf je 80 *ccm* Lösung 10 bis höchstens 15 Tropfen doppelnormaler

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

²⁾ Chem. Zentralbl. 1895, 26.

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

Salzsäure,¹⁾ hierauf 10 *ccm* Ammonrhodanatlösung (1 : 5) hinzu, erhitzt auf ca. 70° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Anfangs trübt sich die Lösung nur wenig,²⁾ aber nach einiger Zeit scheidet sich das rein weiße Zinksulfid in immer dichter werdenden Wolken aus. Ist die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so stellt man das Glas bedeckt an einen mäßig warmen Ort, bis der Niederschlag sich völlig abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint, filtriert und wäscht aus, wie oben bei der Smith-Brunnerschen Methode angegeben.

Aus dem Filtrat scheidet man Nickel, Kobalt und Mangan mittels Schwefelammonium ab und trennt sie nach Filtration und Lösen im Königswasser nach der folgenden Methode.

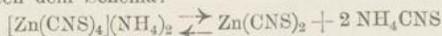
Bemerkung: Welche Rolle spielt das Ammonrhodanat bei dieser Trennung? Gewiß nicht dieselbe Rolle wie das Ammonazetat in der oben besprochenen Smith-Brunnerschen Methode, denn die Rhodanwasserstoffsäure ist nicht wie die Essigsäure eine schwache, sondern eine sehr starke Säure, fast ebenso stark wie die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

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

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

¹⁾ Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ist unumgänglich notwendig, weil sonst Nickelsulfid mit dem Zinksulfid niedergeschlagen wird. G. H. Kramers, welcher diese Methode einer genauen Prüfung in diesem Laboratorium unterzog, fand die Trennung, ohne Zusatz von Mineralsäure, besonders bei Gegenwart von viel Nickel und wenig Zink, unzureichend.

²⁾ Da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammonrhodanathaltige Lösung das Zink nur allmählich als Sulfid ausfällt, so können ursprünglich nur sehr wenige freie Zinkionen in der Lösung vorhanden sein. Die vier Metalle sind zum Teil als komplexe Rhodanate von der Formel $[R(CNS)_4](NH_4)_2$ in der Lösung vorhanden. Das Zinksalz (die übrigen auch) wird in geringer Menge, ähnlich dem Karnallit (vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 9) nach dem Schema:



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

Aussalzmethode.

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

Ausführung: Die neutrale Lösung²⁾, welche das Nickel und Zink entweder in Form von Sulfat oder Chlorid enthält (und zwar soll die Summe der Oxyde ca. $\frac{1}{4}\%$ der Lösung betragen), versetzt man für je 80—100 *ccm* mit 8—10 Tropfen doppelnormaler Salzsäure und etwa 2 *g* Ammonsulfat oder Ammonchlorid (bezogen auf die Gesamtmenge Flüssigkeit) und leitet bei ca. 50° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein; hierauf läßt man das rein weiße Zinksulfid in der Wärme absitzen und verfährt dann weiter, wie bei der Zimmermannschen Methode beschrieben.

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

	NH ₄ CNS		Anzahl <i>ccm</i> ZnSO ₄	Anzahl <i>ccm</i> NiSO ₄	<i>ccm</i> Wasser	Tropfen $\frac{2}{1}$ <i>n</i> HCl	<i>ccm</i> NH ₄ CNS 1:5	<i>ccm</i> (NH ₄) ₂ SO ₄ 1:5	<i>ccm</i> NH ₄ Cl 1:5	Gefundenes Zn	Berechnetes Zn	Gefundenes Ni	Berechnetes Ni
	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄											
	20	20	—	—	—	3	5	—	—	0.1188	0.1178	0.1072	0.1064
	60	20	—	—	—	3	5	—	—	0.3553	0.3534	0.1051	0.1064
	20	60	—	—	—	10	10	—	—	0.1184	0.1178	0.3206	0.3192
	20	60	—	—	—	15	10	—	—	0.1182	0.1178	—	—
	20	60	—	—	—	30	10	—	—	0.1189	0.1178	—	—
	20	20	—	—	—	5	—	5	—	0.1173	0.1178	—	—
	60	20	—	—	—	6	—	10	—	0.3536	0.3534	0.1082	0.1064
	20	60	—	—	—	12	—	10	—	0.1184	0.1178	—	—
	20	60	—	—	—	12	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	60	60	—	—	8	—	5	—	0.1184	0.1178	0.1064	0.1064
	60	20	110	—	—	8	—	10	—	0.3542	0.3534	—	—
	20	60	100	—	—	24	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	20	60	—	—	8	—	—	5	0.1182	0.1178	0.1074	0.1064
	60	20	110	—	—	8	—	—	10	0.3552	0.3534	—	—
	20	60	100	—	—	34	—	—	20	0.1190	0.1178	—	—

Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.

Man versetzt die Lösung der Chloride oder Sulfate mit Natriumkarbonat im Überschuße, säuert stark mit Essigsäure an, fügt für

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

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

je 1 g Nickel oder Kobalt 5 g Ammonazetat hinzu, erhitzt die 100–200 *ccm* betragende Flüssigkeitsmenge auf ca. 70–80° C und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Mangan ist in Lösung, Nickel und Kobalt im Niederschlag.

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

Trennung des Kobalts von Nickel.

a) Nach der Kaliumnitritmethode von Fischer.¹⁾

Man versetzt die konzentrierte Lösung beider Salze mit reiner Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion; säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt die so erhaltene essigsäure Lösung mit einer konzentrierten, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von reinstem Kaliumnitrit,²⁾ rührt gehörig um und läßt 24 Stunden bedeckt an einem mäßig warmen Orte stehen. Vor der Filtration überzeuge man sich von der völligen Ausfällung des Kobalts, indem man einen Teil der klaren Lösung herauspipettiert, mit mehr Kaliumnitrit versetzt und mehrere Stunden stehen läßt, wobei keine weitere Fällung entstehen darf. Entsteht aber eine Fällung, so fügt man zu dem ganzen noch mehr Kaliumnitrit hinzu, läßt wiederum längere Zeit stehen etc. bis zur vollständigen Fällung. Nun filtriert man und wäscht mit einer 5⁰/₁₀igen ganz schwach essigsäuren Lösung³⁾ von Kaliumnitrit aus, bis 1 *ccm* des letzten Waschwassers nach dem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Versetzen mit Kalilauge und Bromwasser keine schwarze Fällung von Nickeldihydroxyd mehr gibt. Den Niederschlag bringt man mittels eines

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

²⁾ Das käufliche 95⁰/₁₀ige Kaliumnitrit enthält oft geringe Mengen Kaliumsilikat, das aber auf Zusatz von Essigsäure unter Abscheidung von Kieselsäureflocken, die abfiltriert werden, zersetzt wird.

³⁾ Meistens findet man die Angabe, daß der Niederschlag mit einer 10⁰/₁₀igen Kaliumazetatlösung, der man ein wenig Kaliumnitrit zusetzt, gewaschen werden müsse. Man wählt Kaliumazetat, weil dasselbe nachher durch Waschen mit Alkohol entfernt werden soll, behufs Bestimmung nach der Methode von Brauner, Zeitschr. f. anal. Ch. 16, 395 (das Kaliumazetat ist in Alkohol leichtlöslich, das Kaliumnitrit sehr schwer). Wenn man aber, wie oben geschildert, verfährt, ist es nicht notwendig, den Überschuß des Kaliumsalzes zu entfernen.

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

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

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

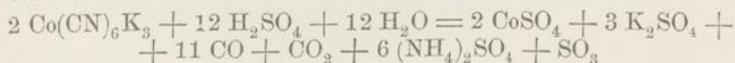
b) Nach Liebigs Cyankaliummethode.¹⁾

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

Ausführung: Man versetzt die neutrale Lösung, die außer Nickel, Kobalt und Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, mit reinstem, 98⁰/₁₀igem Cyankalium im Überschusse, fügt 5 g reines Kaliumhydroxyd und hierauf, unter beständigem Umrühren, Bromwasser hinzu, bis kein Nickelhydroxyd mehr gefällt wird. Man muß Sorge tragen, daß die Lösung bis zum Schlusse stark alkalisch bleibt; hievon hängt das Gelingen dieser schönen Methode ab.

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

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



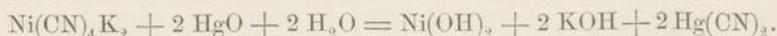
Die erkaltete Masse löst man in Wasser, fällt das Kobalt mit Kalilauge nach Zusatz von Bromwasser, filtriert, trocknet und bestimmt nach Seite 107 als Metall.

c) Liebigs Merkurioxydmethode.

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

¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 65, S. 244, ferner 87, S. 128.

silberoxyd zersetzt, das Kobaltcyankalium dagegen nicht zersetzt wird:



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

Auch die Methode von Ilinsky und Knorre (B. B. 18). S. 669) habe ich geprüft und gut gefunden; sie hat, meiner Ansicht nach, gegenüber den besprochenen Methoden keine Vorzüge; ich begnüge mich daher mit ihrer Erwähnung.

Neuerdings haben Rosenheim und Huldshinsky,¹⁾ Vogels qualitative Reaktion auf Kobalt (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 135) zur quantitativen Trennung dieses Metalls von Nickel verwendet und dabei recht befriedigende Resultate erhalten.

Metalle der II. Gruppe.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn.

(Platin, Gold, Selen, Tellur, Molybdän, Germanium, Wolfram und Vanadium.)

A. Abteilung der Sulfobasen.

Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium.

Quecksilber = Hg; At.-Gew. = 200·0.

Bestimmungsformen: HgS, Hg₂Cl₂ und Hg.

¹⁾ B. B. 34 (1901), S. 2050.

1. Bestimmung als Sulfid.

a) Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Lösung, welche keine oxydierenden Substanzen (FeCl_3 , Cl , viel HNO_3 etc.) und das Quecksilber nur als Merkurisalz enthalten darf, sättigt man in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet bei $105-110^\circ\text{C}$ und wägt.

Bemerkung: Diese Methode liefert ganz vorzügliche Resultate und sollte wo immer möglich angewendet werden. Leider ist das nicht immer ausführbar, da meistens eine stark salpetersaure Lösung vorliegt, erhalten durch Auflösen von rohem Quecksilbersulfid in Königswasser oder durch Zersetzung von organischen Quecksilberverbindungen (nach Carius), oder durch Oxydation von Merkursalzen. Man darf alsdann die Salpetersäure nicht durch Verdampfen der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure verjagen, weil sich hiebei mit den Wasserdämpfen ganz bedeutende Mengen Quecksilberchlorid verflüchtigen. So ergaben 50 *ccm* einer Merkurichloridlösung mit 0.5235 *g* Salz, nach dem Versetzen mit 10 *ccm* Salpetersäure und fünfmaligem Verdampfen mit je 50 *ccm* konzentrierte Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade fast zur Trockene, einmal 0.3972 *g* Merkurisulfid = 88.56% und ein anderes Mal 0.3695 *g* Merkurisulfid, entsprechend 82.39% Merkurichlorid, also einen Verlust von 11 bis 17% !

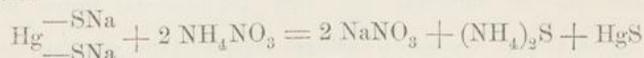
In einem solchen Falle verfährt man am besten nach Volhard

b) durch Fällen mit Ammonsulfid.

Die saure Merkurisalzlösung wird mit reinem Natriumkarbonat fast neutralisiert und dann mit frisch bereitetem Schwefelammonium in geringem Überschusse versetzt. Hierauf setzt man reinste Natronlauge (frei von Ag , Al_2O_3 und SiO_2) unter Umschwenken zu, bis die dunkle Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt, erhitzt zum Sieden und fügt so lange Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Die Lösung enthält nun das Quecksilber als Sulfosalz:

$\text{Hg} \begin{matrix} -\text{SNa} \\ -\text{SNa} \end{matrix}$. Man versetzt sie mit Ammoniumnitrat und kocht,

bis das Ammoniak nahezu vertrieben ist, und läßt den Niederschlag in der Wärme absitzen, was viel rascher geschieht, als wenn derselbe durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erzeugt würde. Durch das Kochen mit Ammonnitrat wird das Sulfosalz nach der Gleichung zersetzt:



Man gießt hierauf die Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel und wäscht so lange durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Waschwasser mit Silberlösung nicht mehr reagiert. Nun erst bringt

man den Niederschlag in den Tiegel, trocknet bei 110° C und wägt. Befürchtet man, daß der Niederschlag mit Schwefel verunreinigt sei, so fügt man etwas Natriumsulfit¹⁾ hinzu, hält kurze Zeit im Sieden und filtriert erst dann.

H. Rauschenbach fand nach dieser Methode bei der Analyse des reinen mit Salpetersäure versetzten Mercurichlorids im Mittel von zwei Versuchen 73·80% Hg statt der berechneten Menge 73·85%.

Noch besser läßt sich der Niederschlag von Schwefel befreien durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff. Zu diesem Zwecke filtriert man das Quecksilbersulfid samt Schwefel durch einen Goochtiegel, wäscht vollständig mit Wasser und dann dreimal mit Alkohol aus. Nun stellt man den Tiegel, nach Friedheim und Michaelis²⁾ auf einem Glasreifüße in ein Becherglas (Fig. 32), welches etwas Schwefelkohlenstoff enthält, setzt das Becherglas auf ein mit heißem Wasser gefülltes Gefäß und bedeckt mit einem Rundkolben, der kaltes Wasser enthält und als Rückflußkühler wirkt. Nach ca. einer Stunde ist die Extraktion des Schwefels beendet. Hierauf entfernt man den noch im Niederschlage verbliebenen Schwefelkohlenstoff, indem man einmal mit Alkohol und dann einmal mit Äther wäscht. Durch gelindes Erwärmen verreibt man den Äther, trocknet bei 110° C und wägt.

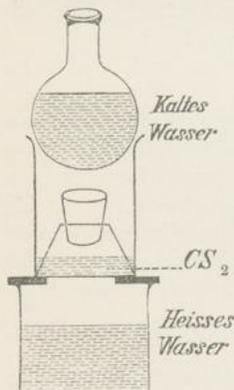


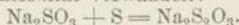
Fig. 32.

H. Rauschenbach fand bei der Analyse des reinen Mercurichlorids nach der soeben geschilderten Methode im Mittel von acht Versuchen 73·79% Hg statt 73·85% und im Mittel von acht weiteren Versuchen, bei welchen der Schwefel nicht entfernt wurde, 74·17% Hg, statt des theoretischen Wertes 73·85%.

Will man Quecksilber in einem organischen Nichtelektrolyten bestimmen, so zersetzt man die Verbindung im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet nach Volhard das Quecksilber als Sulfid ab; oder man versetzt die saure Lösung mit reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit reinem Cyankalium, bis sich das Quecksilberoxyd gelöst hat, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fügt Ammonazetat hinzu, kocht,

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

¹⁾ Durch Kochen des schwefelhaltigen Niederschlages mit Natriumsulfit wird letzteres in Natriumthiosulfat verwandelt:



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

bis das Ammoniak fast vertrieben ist, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert und wäscht zuerst mit heißem Wasser, dann mit heißer verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 110° C wägt man.

2. Bestimmung als Chlorür (Hg_2Cl_2).

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

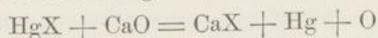
Ausführung: Die fast immer Salpetersäure enthaltende Quecksilberlösung versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit überschüssiger phosphoriger Säure, läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind stets um ca. 0.4% zu niedrig, aber immerhin ist die Methode zu empfehlen.

Man erhält die zu verwendende phosphorige Säure durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft oder durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser, Eindampfen bis zur Verjagung der Salzsäure und Lösen des Rückstandes in Wasser.

3. Bestimmung als Metall.

Quecksilberverbindungen, mit Kalk erhitzt, werden fast alle quantitativ nach der Gleichung:



zersetzt.

Nur beim Jodid verläuft die Reaktion nicht ganz glatt.

Zur Ausführung der Bestimmung beschickt man eine 50 cm lange und 1.5 cm weite, beiderseits offene Glasröhre zunächst mit einem Asbestpfropfe, dann mit einer 8 cm langen Schicht von reinem Kalk, hierauf mit einer innigen Mischung von gewogener Substanz und Kalk, und sodann mit einer 30 cm langen Kalkschicht, die man mit einem Asbestpfropfe abschließt. Nach der Beschickung der Röhre zieht man das Ende derselben, hinter dem letztgenannten Asbestpfropfen, zu einer 4 mm weiten Spitze aus, biegt diese rechtwinklig um und verbindet sie mittels eines Gummischlauches mit dem leeren engeren Schenkel einer sehr kleinen Péligotröhre. Der

andere weitere Schenkel der Péligröhre ist lose mit reinem Goldblatt angefüllt. Nun leitet man durch die Verbrennungsröhre $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen langsamen Leuchtgasstrom (Kohlendioxyd ist weniger geeignet), erhitzt zunächst die 30 cm lange Kalkschicht bis zur schwachen Rotglut und schreitet hierauf mit dem Erhitzen nach rückwärts, bis die ganze Röhre schwach glüht. Während der ganzen Operation ist der Leuchtgasstrom durch den Apparat im Tempo von ca. 3 bis 4 Blasen pro Sekunde zu leiten. Der größte Teil des Quecksilbers sammelt sich im unteren leeren Teile der Péligröhre, während fortgeführter Quecksilberdampf sich mit dem Golde amalgamiert und zurückgehalten wird. Ein kleiner Teil des Quecksilbers kondensiert sich in der ausgezogenen Röhre. Nach dem Erkalten des Apparats (im Leuchtgasstrom) schneidet man die Spitze rechts und links von den Quecksilbertropfen ab und wägt sie, erhitzt hierauf, indem man gleichzeitig Luft durchleitet, und wägt nach dem Erkalten wieder. Die Differenz gibt die Menge Quecksilber, die in der engen Röhre enthalten war. Die Péligröhre ist meistens feucht; man leitet daher längere Zeit trockene Luft durch und wägt.

Die nach dieser ursprünglich von Erdmann und Marchand¹⁾ angegebenen Methode erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Winteler fand bei der Analyse von reinem Mercurichlorid 73·81, 73·88, 73·74 Quecksilber, statt des theoretischen Wertes 73·85%.

Versuche, welche angestellt wurden, um das Quecksilber unter Wasser zu kondensieren, gaben durchweg zu niedrige Zahlen (ca. 1—2%).

Obleich man leicht genaue Resultate nach dieser Methode erhält, so ist sie doch ganz entbehrlich, weil die Sulfidmethode in viel kürzerer Zeit ebenso exakte Resultate gibt.

Handelt es sich darum, die in einem Raume vorhandenen Quecksilberdämpfe zu bestimmen, so aspiriert man das vorhandene Gas durch eine mit Goldblatt gefüllte Chloralkaliumröhre. Die Gewichtszunahme der letzteren gibt die im durchgesaugten Gase vorhandene Quecksilbermenge an.

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.²⁾

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

¹⁾ Journ. f. prakt. Ch. 31 (1844), S. 385.

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

Form von kleinen Metalltröpfchen, die, wenn in geringer Menge vorhanden fest an der Schalenwandung haften, wenn in größerer Menge dagegen, sich in Form von größeren Tropfen am Boden der Schale ansammeln.

Am besten führt man die Elektrolyse in schwach salpetersaurer Lösung aus.

Ausführung. Man bringt die neutrale oder schwach saure Lösung des Merkuro- oder Merkurisalzes in eine Classensche mattierte Platinschale, verdünnt auf 150 *cm* mit Wasser, fügt 2—3 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0.3—0.5 Ampère. Die Spannung beträgt je nach dem Säurezusatz 3.5—5 Volt. Setzt man die Elektrolyse abends in Gang, so ist die Abscheidung des Quecksilbers am nächsten Morgen beendet, wenn die Menge desselben 1 *g* nicht überschreitet. Bei Anwendung stärkerer Ströme (0.6—1 Amp.) ist die Abscheidung schon nach 2—3 Stunden beendet. Nach beendeter Elektrolyse wäscht man das Metall ohne Stromunterbrechung mit Wasser, nicht mit Alkohol und Äther! und gießt das Wasser so vollständig wie möglich von den Quecksilbertröpfchen ab. Den Rest des Wassers entfernt man durch Betupfen mit Fließpapier und trocknet nach A. Miolati¹⁾, in einem Exsikkator, der geschmolzenes Kalihydrat und ein Schälchen mit etwas Quecksilber enthält. Auf diese Weise erhält man richtige Resultate. Trocknet man, wie die meisten Autoren angeben, zuerst bei ca. 100° und läßt dann über Schwefelsäure erkalten, so erhält man nach A. Miolati zu niedrige Resultate, weil die Schwefelsäure erhebliche Mengen Quecksilberdampf absorbiert.²⁾

Bei der Elektrolyse des Merkurichlorides trübt sich häufig die Lösung infolge der Bildung von unlöslichem Merkurochlorid, was aber durchaus nicht schadet, da dieses Salz an der Kathode bald zu Metall reduziert wird.

Auch läßt sich das Quecksilber aus der Lösung in Cyankalium bei Gegenwart von etwas Kali- oder Natronlauge, ebenso aus der Lösung des Merkurisulfides in Schwefelnatrium (50—60 *ccm* konzentrierte Na₂S-Lösung) leicht quantitativ durch Elektrolyse abscheiden.

Der große Vorteil der Elektrolytischen Quecksilberbestimmung ist, daß man vollständig unabhängig ist von der Natur des an das Quecksilber gebundenen Säurerestes; stets findet eine glatte Abscheidung des Metalles statt.

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

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

Blei = Pb; At.-Gew. 206.9.

Bestimmungsformen: Bleioxyd (PbO), Bleisulfat (PbSO₄), Bleiperoxyd (PbO₂), in seltenen Fällen Bleichlorid (PbCl₂).¹⁾

1. Bestimmung als Bleioxyd.

Liegt das Blei als Karbonat, Nitrat oder als Bleiperoxyd vor, so glüht man die abgewogene Probe über kleinem Flämmchen im bedeckten Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Die Überführung des Nitrats erfordert Vorsicht, weil bei zu raschem Erhitzen die Masse dekrepiert.

2. Bestimmung als Bleisulfat.

Ist das Blei als Chlorid oder Nitrat in Lösung, so versetzt man letztere in einer Porzellanschale mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich, erhitzt sodann über freier Flamme, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen, und läßt erkalten. Hierauf fügt man etwas Wasser hinzu, rührt um, läßt einige Stunden stehen und filtriert dann durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet bei 100° C und erhitzt durch Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel (S. 24) mit der vollen Flamme eines Teclubrenners.

Will man ein gewöhnliches Filter anwenden, so wäscht man den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet und bringt so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen gewogenen Porzellantiegel, äschart das Filterchen in der Platinspirale (S. 19) ein und bringt die Asche zur Hauptmasse in den Tiegel. Durch das Einäschern wird immer ein Teil des am Papier haftenden Bleisulfats zu Metall reduziert, welches vor dem Wägen in Sulfat verwandelt werden muß. Zu diesem Zwecke befeuchtet man den ganzen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, fügt 2 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erwärmt über freier Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, glüht dann schwach und wägt. Liegt das Blei als Azetat vor, so versetzt man die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit dem doppelten Volumen Alkohol, filtriert nach einigen Stunden und behandelt den Niederschlag, wie oben angegeben.

Um das Blei in organischen Verbindungen zu bestimmen, kann man die Verbindung in einem geräumigen Porzellantiegel mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure behandeln und sehr sorgfältig im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen erhitzen, bis die Schwefelsäure völlig verjagt ist. Hierauf wird schwach geglüht,

¹⁾ Vergl. Analyse des Vanadinites.

und wenn der Rückstand im Tiegel weiß ist, gewogen; andernfalls fügt man wieder etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verdampft von neuem, glüht etc., bis die Masse weiß erscheint.

Im Falle die organische Bleiverbindung im Wasser löslich ist, so ist es oft vorteilhafter, das Blei zunächst mittels Schwefelwasserstoff abzuscheiden, das Bleisulfid zu filtrieren mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen und zu trocknen. Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich auf ein Uhrglas, das Filter mit dem noch daran haftenden Rest des Niederschlages dagegen in einen geräumigen, schräg stehenden Porzellantiegel und erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme, bis das Filter vollkommen verascht ist. Jetzt fügt man die Hauptmenge des Niederschlages zu der Asche im Tiegel, befeuchtet mit Wasser, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und behandelt den Tiegelinhalt bei Wasserbadtemperatur mit konzentrierter Salpetersäure, später, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wiederholt man die Behandlung mit rauchender Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiß erscheint. Jetzt entfernt man das Uhrglas, fügt 5—10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade soweit wie möglich, raucht dann die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade (Vgl. S. 24, Fig. 11) ab und wägt das Bleisulfat. Sollte der Niederschlag nach dem Glühen dunkel gefärbt sein, so befeuchtet man ihn mit konzentrierter Schwefelsäure und raucht diese wieder ab.

Ist das Blei in nicht ionisierbarer Form in einer organischen Verbindung vorhanden, so zersetzt man die Verbindung* durch Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr nach Carius (siehe Elementaranalyse) und scheidet aus dem ausgespülten Röhreninhalt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure als Bleisulfat ab etc., wie oben geschildert.

Trennung des Bleisulfats von Baryumsulfat und Kieselsäure.

Bei der Analyse von bleihaltigen Sulfiden pflegt man meistens das feingepulverte Erz mit Salpetersäure oder Königswasser zu zersetzen, und um die flüchtigen Säuren zu entfernen, fügt man nach der Zersetzung eine genügende Menge Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade so weit wie möglich und erhitzt hierauf über freier Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, filtriert und wäscht mit 10%iger Schwefelsäure. Dieser Rückstand, der alles Blei als Sulfat, oft aber Kieselsäure (Gangart) und Baryumsulfat enthält, wird am besten mit einer konzentrierten Lösung von Ammonazetat, der man Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt hat, $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade digeriert, hierauf mit Ammonazetatlösung, dann mit Wasser gewaschen. Jetzt befindet sich alles Bleisulfat in Lösung, die Gangart und das Baryumsulfat im Rückstand.

Um das Blei aus der Lösung zu gewinnen, fällt man es mittels Schwefelwasserstoff, filtriert das Bleisulfid ab und verwandelt nach dem Trocknen nach Seite 129 in Bleisulfat.

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

3. Elektrolytische Bestimmung des Bleies als Bleiperoxyd (PbO_2).

Viele neutrale Lösungen komplexer Bleisalze, ebenso eine neutrale Bleiazetatlösung oder auch alkalische Bleilösungen scheiden, wenn man sie der Elektrolyse unterwirft, das Blei als Metall an der Kathode ab; allein diese Methode wird in der quantitativen Analyse nicht verwendet, teils wegen ihrer Umständlichkeit, teils wegen der leichten Oxydierbarkeit des abgeschiedenen Bleies. Unterwirft man dagegen eine neutrale oder schwach salpetersaure Bleinitratlösung der Elektrolyse, so scheidet sich das Blei zum Teil als Metall an der Kathode, zum Teil als braunes Peroxyd an der Anode ab. Enthält aber die Lösung genügend freie Salpetersäure so gelingt es leicht, alles Blei quantitativ als fest anhaftendes Bleiperoxyd an der Anode abzuscheiden.

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

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

was bei Innehaltung der obigen Bedingungen sicher der Fall sein wird, so wäscht man die Schale, ohne den Strom zu unterbrechen, mit Wasser aus. Dies geschieht durch Einleiten von destilliertem Wasser, während man gleichzeitig mittels eines Hebers die Flüssigkeit aus der Schale abfließen läßt. Wichtig bei dieser Operation ist es, das Abfließen der Flüssigkeit so zu regulieren, daß der Beschlag von Bleiperoxyd während der ganzen Zeit von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die abfließende Flüssigkeit nicht oder nur noch ganz schwach sauer reagiert. Nun erst unterbricht man den Strom, spült die Schale noch einigemal mit destilliertem Wasser aus, trocknet bei 180°C im Trockenschrank und wägt als PbO_2 . Die erhaltenen Resultate sind immer etwas zu hoch (das PbO_2 wird bei dieser Temperatur nicht ganz entwässert), daher empfehle ich, die Schale, nachdem man konstantes Gewicht erhalten hat, ganz schwach zu glühen, wobei das Bleiperoxyd glatt in Bleioxyd (PbO) übergeht, und dann zu wägen.¹⁾ Die so in diesem Laboratorium erhaltenen Zahlen lassen nichts zu wünschen übrig.

Belege: a) 10 *ccm* Bleinitratlösung enthaltend 0.0631 *g* Blei gaben PbO_2 : 0.0734, 0.0731, 0.0735, 0.0733; im Mittel 0.07332, entsprechend 0.0635 *g* Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.0679, 0.0678, 0.0679, 0.0681; im Mittel 0.0679, entsprechend 0.0630 statt 0.0631 *g* Blei.

b) 10 *ccm* einer Bleinitratlösung enthaltend 0.1898 *g* Blei gaben PbO_2 : 0.2202; 0.2200; 0.2203; 0.2202, im Mittel 0.2202, entsprechend 0.1907 *g* Blei. Nach dem Glühen wurde Bleioxyd gefunden: 0.2042, 0.2046, 0.2043, 0.2044; im Mittel 0.2044, entsprechend: 0.1897 *g* Blei statt 0.1898 *g*. Diese Versuche wurden von M. Stoffel ausgeführt.

Bemerkung: Durch Anwendung von stärkerem Strom und Elektrolysieren in der Hitze ist die Elektrolyse in kürzerer Zeit beendet, aber die Resultate sind nach meiner Erfahrung nicht so günstig, wie nach der obigen Angabe.

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

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

Bestimmungsformen: Wismutoxyd (Bi_2O_3), Wismut-sulfid (Bi_2S_3), metallisches Wismut.

1. Bestimmung als Wismutoxyd.

Liegt das Wismut als festes Nitrat oder Karbonat vor, so läßt es sich leicht durch schwaches Glühen in Oxyd überführen. Ist aber das Wismut als Nitrat in Lösung, so scheidet man es

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

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

Ausführung: Man verdünnt die Lösung mit Wasser (eine hierbei entstandene Trübung ist ohne Belang) und fügt Ammonkarbonat in geringem Überschusse hinzu, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht¹⁾ und wägt als Bi_2O_3 . Enthält die Lösung, woraus das Wismut gefällt wurde, außer Salpetersäure noch andere Säuren (HCl , H_2SO_4 etc.), so enthält der durch Ammonkarbonat erzeugte Niederschlag stets basische Salze dieser Säuren, welche durch Glühen nicht in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle, und das ist bei Analysen der häufigste, bestimmt man das Wismut nach einer der folgenden Methoden.

2. Bestimmung als Sulfid.

Man sättigt die schwachsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiigel (oder durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter), wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, hierauf mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, und dann mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aus,²⁾ um eventuell beigemengten Schwefel zu entfernen.

Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff setzt man so lange fort, bis einige Tropfen der Waschlösung, auf einem Uhrglase im Wasserbade verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man mehrmals mit Alkohol aus, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, dann mit Äther, trocknet bei 100°C und wägt als Bi_2S_3 .

Die Destillation des Schwefelkohlenstoffes wird wie folgt ausgeführt: Man bringt von dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff des Handels in einen langhalsigen Kolben, den man mit einem einfach durchbohrten, dicht passenden Kork versieht (nicht Gummipfropfen).

Durch die Bohrung des Korkes geht eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren zweites Ende in einen trockenen Kolben (ohne Kork) mündet. Man stellt nun zwei große Bechergläser nebeneinander auf den Tisch, füllt das eine Glas mit Wasser

¹⁾ Ist der Niederschlag bedeutend, so bringt man den größten Teil davon auf ein Uhrglas, löst den am Filter noch haftenden Teil in heißer, verdünnter Salpetersäure, fängt die Lösung in einem gewogenen Porzellantiigel auf, verdampft zur Trockene, fügt dann die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht, anfangs schwach, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners.

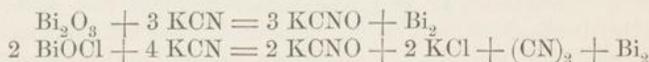
Bei kleinen Niederschlägen von Wismutoxyd trocknet man das Filter nicht, sondern löst sofort in heißer verdünnter Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt.

²⁾ Entweder nach S. 124 oder nach S. 161.

von ca. 60—70° und das andere mit kaltem Wasser. Hält man nun den mit Schwefelkohlenstoff beschickten Kolben in das warme, den als Vorlage dienenden Kolben in das kalte Wasser, so destilliert der Schwefelkohlenstoff rasch in die Vorlage über. Bei dieser Operation sorge man dafür, daß sich nicht offene Gasflammen in der Nähe befinden, weil sich der leicht flüchtige Schwefelkohlenstoff entzünden und Brandwunden verursachen könnte.

3. Bestimmung als Metall nach H. Rose.¹⁾

Man fällt das Wismut als basisches Salz mit Ammonkarbonat, wie sub 1. angegeben, und bringt den trockenen Niederschlag samt Filterasche in einen Porzellantiegel, glüht schwach, fügt die fünf-fache Menge 98⁰/₁₀igen Cyankaliums hinzu und schmelzt, wobei Oxyd und basisches Salz zu Metall reduziert werden:



Da das Wismut bei 269° C schmilzt und erst bei ca. 1600° siedet, so kann man getrost mit einer auf halbe Höhe geschraubten Bunsenflamme erhitzen, ohne einen Verlust an Metall befürchten zu müssen. Meistens ist die Reduktion nach 20 Minuten beendet. Nachdem die Schmelze erkaltet ist, behandelt man sie mit Wasser. Die Salze gehen in Lösung, während das Wismut in Form von geschmolzenen Metallkügelchen ungelöst zurückbleibt. Häufig werden beim Schmelzen der Masse im Porzellantiegel Teilchen von der Glasur des Tiegels abgelöst, welche beim Wismut nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleiben. Man filtriert die Metallkügelchen durch ein bei 100° C getrocknetes Filter, das man mit dem Tiegel vor dem Versuche wägt, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und Äther, trocknet bei 100°, legt das Filter wieder in den Tiegel und wägt. Die Gewichtszunahme gibt metallisches Wismut an.

Wismutsulfid läßt sich auch durch Cyankalium reduzieren, nur ist hiezu stärkeres und längeres Erhitzen erforderlich.

4. Bestimmung als Metall nach Vanino und Treubert.²⁾

Nach L. Vanino und F. Treubert wird das Wismut mittels alkalischer Formalinlösung als Metall gefällt, indem man die schwachsaure Wismutlösung mit Formalin und einem starken Überschuß an reiner Natronlauge (10⁰/₁₀ig) versetzt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis sich die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollständig geklärt hat; man erhitzt dann, unter erneutem Zusatz

¹⁾ Pogg. Ann., 110, S. 425.

²⁾ B. B. 31 (1898), S. 1303.

von Formalin und Natronlauge (10⁰/₀ig) über freier Flamme,³⁾ dekantiert wiederholt mit Wasser, dem man stets ein wenig Formalin zusetzt, kocht wieder auf und bewirkt durch Drücken mit einem Glasstabe, daß das teils schwammig, teils pulverig ausgeschiedene Metall sich größtenteils zu Klümpchen vereinigt. Nun filtriert man durch ein bei 105⁰ C getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 105⁰ C und wägt.

Bemerkung: Die in diesem Laboratorium nach dieser Methode gewonnenen Resultate fielen meistens etwas zu hoch aus. So erhielt W. Urech aus einer reinen Wismutnitratlösung im Mittel von vier Versuchen 100·78⁰/₀ Bi statt 100.

Die zu hohen Resultate rühren daher, daß es sehr schwer ist, die letzten Spuren des Alkalis zu entfernen. Ganz genaue Resultate werden erhalten, wenn man das abgeschiedene Wismut in Salpetersäure löst, mit Ammoniak und Ammonkarbonat fällt und dann nach 1. in Oxyd überführt und wägt. Diesen Umweg würde man aber selbstverständlich nur dann einschlagen, wenn die Wismutlösung außer Salpetersäure noch andere Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthält; man umgeht so die sonst notwendige, etwas umständliche Cyankaliumschmelze.

Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts liefert keine brauchbaren Resultate.

Kupfer = Cu; At.-Gew. = 63·6.

Bestimmungsformen: Kupferoxyd CuO, Kupfersulfür Cu₂S, Metall Cu, Kupferrhodanür Cu₂(CNS)₂.

1. Bestimmung als Kupferoxyd.

Die Lösung, welche frei von organischen Substanzen und Ammonsalzen sein muß, wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und tropfenweise so lange mit reiner Kalilauge versetzt, bis der Niederschlag dunkelbraun wird und bleibt und die Lösung schwach alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier zeigt. Nach dem Absetzen des Niederschlages gießt man die überstehende Flüssigkeit sorgfältig durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser, bis das Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht vollends aus. An der Schale bleibt meistens eine geringe Menge Kupferoxyd so fest haften, daß es nur sehr schwer durch Reiben mittels eines mit Gummischlauch versehenen Glasstabes entfernt werden kann, und wenn es schließlich doch gelingt, so bleibt am Gummi immer noch eine bestimmbare Menge hängen. Man verfährt daher

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

besser wie folgt: Sobald so viel des Niederschlages wie möglich durch Ausspülen mit der Spritzasche entfernt ist, fügt man zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu und benetzt, durch Neigen der Schale und Reiben mit dem Glasstabe, die ganze mit Kupferoxyd bedeckte Fläche damit. Zwei Tropfen der Säure genügen stets, bei richtiger Arbeit, um alles Kupferoxyd zu lösen. Nun bereitet man sich ein neues, kleines Filter vor, spült die Wandung der schiefgehaltenen Schale einmal mit heißem Wasser ab, so daß die ganze Flüssigkeitsmenge nahe dem Ausgusse zu liegen kommt, erhitzt die immer noch schief gehaltene Schale über sehr kleinem Flämmchen zum Sieden und fällt nun tropfenweise mit Kalilauge, bis das Kupferoxyd braun fällt und so bleibt (ein großer Überschuß an Alkali ist hiebei zu vermeiden, weil das Kupferoxyd merklich darin löslich ist).¹⁾ Hierauf gießt man den ganzen Schaleninhalt rasch auf das kleine Filter und spült sofort einmal mit Wasser nach. Jetzt ist alles Kupferoxyd auf dem Filter. Man wäscht mit heißem Wasser völlig aus, trocknet beide Filter, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert die Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse und glüht zunächst gelinde im bedeckten Tiegel und hierauf mit der vollen Bunsenflamme und wägt. Bei richtiger Ausführung liefert diese Methode fast theoretische Werte; meistens sind die Resultate ein klein wenig zu hoch.

2. Bestimmung als Kupfersulfür.

Man erhitzt die Lösung, welche auf 100 *ccm* ca. 5 *ccm* konzentrierte Säure (am besten Schwefelsäure) enthält, zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff bis zum Kaltwerden der Lösung ein. War die richtige Säuremenge vorhanden, so setzt sich der Niederschlag rasch grobflockig ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen farblos. Ehe man zur Filtration schreitet, bereitet man sich das Waschwasser, indem man durch die lange Röhre einer Spritzflasche rasch Schwefelwasserstoff durch das darin befindliche Wasser leitet (1 Minute), dann das kurze Rohr mit einem Gummischlauch und Glasstab verschließt und kräftig schüttelt. Sobald keine Blasen mehr durch die Waschflasche gehen, ist das Wasser gesättigt, was nach höchstens einer Minute der Fall ist.

Nun bringt man ein Filter in einen mit Platinkonus versehenen Trichter, befestigt den Trichter in einer Saugflasche und filtriert anfangs ohne Druck, sorgt aber, daß das Filter immer gefüllt bleibt. Ist aller Niederschlag auf dem Filter, so wäscht man mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, indem man auch hiebei das Filter immer voll hält. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis 1 *ccm*

¹⁾ Vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 168.

des Waschwassers mit Methylorange keine Rotfärbung mehr zeigt. Nun erst läßt man die Flüssigkeit völlig abfließen, saugt mit ganz schwachem Drucke den Niederschlag möglichst trocken und trocknet hierauf vollständig durch Erhitzen des Trichters im Trockenschranke bei 90—100°.

Nun bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen gewogenen Roseschenschen Tiegel¹⁾ (von unglasiertem Porzellan),

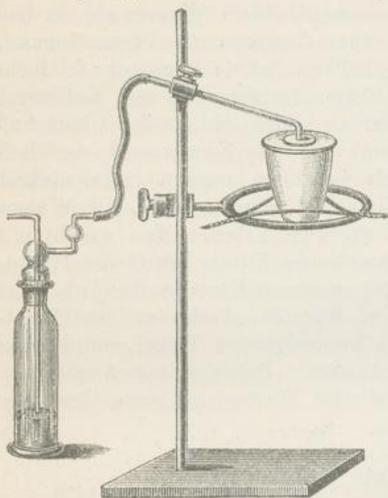
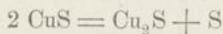


Fig. 33.

äschert das Filter in der Platinspirale ein, läßt die Asche zunächst auf einen glasierten Porzellantiegeldeckel fallen und erhitzt nochmals schwach zum Glühen, um sicher zu sein, daß kein unverbrannter Kohlenstoff dabei ist, bringt erst jetzt die Asche in den Tiegel zur Hauptmasse, bestreut mit ein wenig aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Schwefel, setzt den durchlocherten Deckel, wie in Fig. 33 ersichtlich auf, leitet einen trockenen Wasserstoffstrom durch (die Waschflasche ist mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt) und erhitzt zunächst über kleinem Flämmchen und schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners, bei welcher Temperatur das Kuprisulfid in Kuprosulfid übergeht:



Ist der überschüssige Schwefel vertrieben (was leicht daran konstatiert werden kann, daß oben am Deckel keine blaue Flamme mehr sichtbar ist und kein Geruch von SO_2 mehr wahrgenommen wird), so verstärkt man den Wasserstoffstrom so, daß 8 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche streichen (anfänglich gibt man dem Strome eine Geschwindigkeit von höchstens 4 Blasen pro Sekunde), löscht die Flamme, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt nach $\frac{1}{4}$ stündigem Verweilen im Exsikkator. Das erhaltene Kuprosulfid muß braunschwarz bis schwarz aussehen und darf keine rotbraunen Stellen (Cu oder Cu_2O) enthalten, was der Fall ist, wenn beim Erkalten der Wasserstoffstrom zu schwach war. In diesem Falle fügt man noch ein wenig Schwefel hinzu und erhitzt von neuem.

¹⁾ Noch viel praktischer ist es, Quarztiegel zu verwenden, weil man den ganzen Vorgang der Umwandlung des CuS in Cu_2S sehen kann.

Bemerkung: Der zu diesem Versuche verwendete Schwefel darf selbstredend beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Daher ist es zweckmäßig, aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten Schwefel zu verwenden.

Der Grund, weshalb beim Auswaschen des Kuprisulfids der Niederschlag von Anfang bis Ende mit der Waschlösung bedeckt sein muß, ist der: Setzt man das feuchte Kupfersulfid der Luft aus, so wird es rasch oxydiert, und beim Aufgießen von Schwefelwasserstoff das durch Oxydation entstandene Salz (CuS_2O_3 , CuSO_4) in kolloidales Kuprisulfid verwandelt, welches als Pseudolösung durch das Filter geht und beim Zusammentreffen mit dem säurehaltigen Filtrat koaguliert. Hält man den Niederschlag aber bedeckt, so findet keine Oxydation statt und das Filtrat bleibt klar.

Anstatt das Kuprosulfid in Kuprisulfid zu verwandeln, hat man vorgeschlagen, dasselbe durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen und dieses zu wägen. Wenn es auf den höchsten Grad von Genauigkeit ankommt, darf das nicht geschehen, denn das geglühte Produkt ist immer schwefelsäurehaltig. Will man die Umwandlung doch vornehmen, so erhitzt man das Sulfid in einem glasierten Porzellantiegel zunächst über ganz kleiner Flamme, so daß die Masse nicht schmilzt, steigert allmählich die Hitze, erhitzt schließlich vor dem Gebläse und wägt als CuO . Das so erhaltene Kupferoxyd enthält sehr wenig Schwefelsäure, so daß die Resultate, obgleich ca. 0.1% zu hoch, immerhin brauchbar sind, bei Anwendung von nicht mehr als 0.2 g. Holthof¹⁾ gibt an, daß man völlig sulfatfreies Kupferoxyd erhält, wenn man das Kuprisulfid im schrägliegenden Porzellantiegel naß verbrennt.

3. Bestimmung als Rhodanür nach Rivot.²⁾

Die neutrale oder schwach schwefel- oder chlorwasserstoffsäure Lösung (oxydierende Körper dürfen nicht zugegen sein) versetzt man mit schwefliger Säure im Überschuß³⁾ und hierauf tropfenweise, unter beständigem Umrühren mit Rhodanammium in geringem Überschuß, wobei zuerst ein grünlicher Niederschlag von Kupri- und Kuprorhodanid ausfällt, der nach dem Umrühren rein weiß wird. Man läßt nun den Niederschlag sich vollständig absetzen, wozu mehrere Stunden erforderlich sind, filtriert durch ein bei 110—120° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem SO_2 -haltigem, später mit reinem Wasser, bis das Filtrat nur

¹⁾ Z. f. anal. Ch. 28 (1889), S. 680.

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

³⁾ Statt schwefliger Säure, kann man auch Ammonbisulfit anwenden. Das Bisulfit stellt man dar durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit SO_2 .

noch eine schwache Rötung mit Ferrichlorid gibt, trocknet bei 110—120° C und wägt. R. Philipp fand nach dieser Methode als Mittel von 12 Versuchen 99·95%, statt 100% Kupfer. Das Kupfer-rhodanür läßt sich sogar bei 160° C ohne Zersetzung trocknen, erst bei 180° C beginnt die Zersetzung. Ausgezeichnete Dienste leisten die Gooch-Neubauer-Platintiegel bei der Bestimmung des Kupfers als Rhodanür. Der Niederschlag filtriert sich sehr rasch und nie erhält man ein trübes Filtrat. Nach beendeter Bestimmung schüttet man den größten Teil des Niederschlages aus dem Tiegel und entfernt die Reste durch Lösen in warmer Salpetersäure.

4. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers.

Diese genaueste und bequemste aller Kupferbestimmungsmethoden wurde zuerst 1864 von W. Gibbs¹⁾ in die analytische Chemie eingeführt.

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

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

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1874), S. 334.

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

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

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

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

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

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

Bestimmungsformen: Metallisches Kadmium, elektrolytisch; Kadmiumsulfat CdSO_4 , Kadmiumoxyd CdO .

1. Elektrolytische Bestimmung des Kadmioms.

Von allen Bestimmungsmethoden des Kadmioms ist die elektrolytische nicht nur die bequemste, sondern weitaus die genaueste, und von den vielen Methoden der Elektrolyse dieses Metalls kann nur die von Beilstein und Jawein¹⁾ empfohlen werden. Nach den in diesem Laboratorium gesammelten Erfahrungen verfährt man am besten wie folgt: Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einem Tropfen Phenolphthalein und hierauf mit reiner Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Nun fügt man unter beständigem Umrühren so lange eine Lösung von 98%igem Cyankalium hinzu, bis sich der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag von Kadmiumhydroxyd

¹⁾ B. B. 12 (1879), S. 446.

vollständig gelöst hat, und hierauf noch ein wenig mehr der Cyankaliumlösung, verdünnt mit Wasser auf 100—150 *ccm* und elektrolysiert in der Kälte 5—6 Stunden mit einem Strom von 0·5—0·7 Ampère und einer Klemmenspannung von 4·8 bis 5 Volt; hierauf steigert man die Stromstärke auf 1—1·2 Ampère und elektrolysiert weiter 1 Stunde lang. Arbeitet man in dieser Weise, so wird alles Kadmium (wenn nicht mehr als 0·5 *g* vorhanden sind) als fest anhaftendes, mattes, fast silberweißes Metall abgeschieden. Nun unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit rasch ab,¹⁾ wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther, trocknet und wägt. Versuche, welche v. Girsewald ausführte, lieferten tadellose Resultate.

Bemerkung: Elektrolysiert man mit einem Strom von 0·5 Ampère, so wird nach 12 Stunden nicht alles Kadmium abgeschieden: verstärkt man aber den Strom, wie oben angegeben, zum Schlusse auf 1 Ampère, so geschieht dies sicher nach 6—7 Stunden. Von vornherein mit dem starken Strome zu arbeiten, ist nicht zu empfehlen, weil sich das Metall dann in schwammiger Form absetzt und beim Auswaschen leicht etwas verloren gehen kann.

2. Bestimmung als Kadmiumsulfat.

Nächst der elektrolytischen, ist die Bestimmung des Kadmiums als Sulfat die beste. Ist das Kadmium an eine flüchtige Säure gebunden, so behandelt man die Verbindung in einem gewogenen Porzellantiegel mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Überschusse, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im Luftbade (Porzellantiegel mit Asbestring, vgl. S. 24). Man erhitzt zuerst gelinde und steigert die Temperatur allmählich, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den äußeren Tiegel kann man sogar mit der vollen Flamme eines Teclubrenners erhitzen, ohne befürchten zu müssen, das Kadmiumsulfat zu zersetzen; es ist aber nicht nötig, so hoch zu erhitzen. Sobald keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, ist die Operation beendet. Das Kadmiumsulfat stellt eine rein weiße, in Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit lösliche Masse dar.

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

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

geräumigen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Uhrglase und behandelt mit Salzsäure (1 : 3) im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gelöst und die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, spült man das Uhrglas in den Tiegel ab, stellt den Tiegel unter den Trichter und löst den am Filter noch haftenden Niederschlag durch Auftröpfeln von heißer Salzsäure (1 : 3), wäscht mit heißem Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft im Wasserbade und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Resultate vorzüglich.

Die Abscheidung des Kadmiums als Sulfid.

Die oft empfohlene Bestimmung des Kadmiums als Sulfid muß, weil unbrauchbar, verworfen werden. Es ist nicht möglich, reines Kadmiumsulfid aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten; stets ist der Niederschlag durch basisches Salz ($\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{S}$ — $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$ etc.) verunreinigt, einerlei ob die Fällung in der Kälte oder in der Wärme, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke (Druckflasche) vorgenommen wird, und zwar enthält der Niederschlag um so mehr von dem basischen Salz, je reicher die Lösung an Säure ist. Man erhält also stets viel zu hohe Resultate, bis zu 5% zu hoch! Follenius¹⁾ suchte die Methode dadurch zu einer brauchbaren zu gestalten, daß er einen aliquoten Teil des getrockneten und gewogenen Niederschlages in einem Strom von Schwefelwasserstoff schwach glühte. War das Sulfid mit Sulfat verunreinigt, so gelang es ihm, letzteres in Sulfid zu verwandeln, so daß er recht brauchbare Resultate erhielt. War aber Chlorid vorhanden, so sublimierte dieses zum größten Teile fort, wodurch viel zu niedrige Resultate erhalten wurden. Auch geht es nicht an, das durch basisches Salz verunreinigte Kadmiumsulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bestimmen zu wollen, wie bei Zink und Kupfer angegeben, denn das Kadmiumsulfid ist so flüchtig, daß bedeutende Verluste entstehen würden.

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

3. Bestimmung als Kadmiumoxyd.

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

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. XIII. (1874), S. 422.

Man fällt das Kadmium aus seinen Lösungen, bei Siedehitze, mit Kaliumkarbonat in geringem Überschusse als Karbonat, läßt bei Wasserbadtemperatur längere Zeit stehen und filtriert nach dem völligen Absitzen des Niederschlages, wäscht mit heißem Wasser und trocknet. Von dem trockenen Niederschlage bringt man so viel wie möglich auf ein Uhrglas und stellt letzteres vorläufig beiseite. Das Filter, an welchem noch kleine Mengen des Niederschlages haften, wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und fängt die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel auf, verdampft zur Trockene, fügt jetzt die auf dem Uhrglase befindliche Hauptmenge des Niederschlages hinzu, und erhitzt anfangs sehr gelinde, indem man den offenen Tiegel hoch über die ganz kleine Flamme eines Teclubrenners stellt und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die Masse gleichmäßig braun geworden ist. Nun steigert man ganz allmählich die Hitze, bis man schließlich die volle Temperatur des Teclubrenners erhält. Hierbei lasse man den inneren Flammenkegel den Boden des Tiegels nicht berühren, weil sonst reduzierende Gase in den Tiegel gelangen und einen Teil des Oxyds zu Metall reduzieren, welches sich leicht verflüchtigt.¹⁾ Das so erhaltene Kadmiumoxyd stellt ein braunes Pulver dar, das ganz unsmelzbar, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist.²⁾

Bemerkung: Die Fällung des Kadmiums mittels Natriumkarbonat ist nicht statthaft, weil der Niederschlag dann immer Alkali zurtückhält, das durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, was bei der Fällung mit Kaliumkarbonat nicht der Fall ist.

Trennung der Sulfobasen von den Metallen der vorhergehenden Gruppen.

Durch Schwefelwasserstoff werden aus saurer Lösung nur die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt und somit die Trennung bewerkstelligt. Zu bemerken ist, daß Zink leicht mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe namentlich mit dem Kupfer ausgefällt wird; ist aber genügend Mineralsäure vorhanden, so fällt kein Zinksulfid aus. 100 *ccm* Flüssigkeit sollen wenigstens 5 bis 7 *ccm* konz. Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure enthalten.

Beispiel: Analyse des Messings.

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

²⁾ Das durch Glühen des Kadmiumnitrats erhaltene Oxyd stellt ein schwarzes kristallinisches Pulver dar.

Legierung von Kupfer und Zink (mit geringen Mengen Zinn, Blei, Eisen und Nickel).

Man löst ca. 0.4—0.5 *g* der Legierung [am besten in Form von Bohrspänen]¹⁾ in einer 200 *ccm* fassenden, mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale, in ca. 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man im Wasserbade bis zur völligen Lösung, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit wenig Salpetersäure, löst in ca. 50 *ccm* heißen Wassers, rührt um und läßt die fast immer vorhandene Metazinnsäure sich absetzen, filtriert und wäscht mit heißem selpetersäurehaltigem Wasser aus, trocknet und bestimmt das Zinn nach Seite 165. Das Filtrat versetzt man in der Kälte mit 3 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und erhitzt dann sorgfältig über freier Flamme bis zum Auftreten von schweren weißen Dämpfen von Schwefelsäure. Nach dem Erkalten versetzt man den Rückstand mit 50 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Alkohol, rührt um, filtriert, wäscht und bestimmt das Bleisulfat nach Seite 128. Das Filtrat vom Bleisulfat verdampft man bis zur völligen Verjagung des Alkohols, fügt 100 *ccm* Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten derselben, filtriert das Kupfersulfid, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 *ccm* 20 *ccm* $\frac{2}{1}$ n.-Schwefelsäure enthält und zum Schlusse mit reinem Schwefelwasserstoffwasser, trocknet und bestimmt das Kupfer nach Seite 135 als Cu_2S .

Das Filtrat vom Kupfersulfid dampft man auf ein kleines Volumen ein, um den Schwefelwasserstoff völlig zu verjagen, oxydiert durch Zusatz von etwas Bromwasser und kocht, fällt das Eisen mit Ammoniak und filtriert. Um sicher zu sein, daß der Niederschlag kein Zink enthält, löst man denselben in wenig Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Das filtrierte und gewaschene Eisenhydroxyd wird nach dem Glühen im Porzellantiegel als Fe_2O_3 gewogen (vgl. S. 72).

Die beiden Filtrate vom Eisenhydroxyd säuert man schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt auf ca. 50° C und bestimmt das Zink als Zinksulfid nach der Aussalzmethode Seite 119. Zur Bestimmung des Nickels verdampft man das Filtrat des Zinksulfids zur Trockene, zerstört die Ammonsalze durch schwaches Glühen, löst den Glührückstand in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet aus dieser Lösung das Nickel, nach Seite 103, als $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ab und bestimmt als Oxyd oder als Metall.

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

Trennung der Sulfobasen voneinander.

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

Methode von Gerhard v. Rath.

Prinzip: Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Merkurisulfids in kochender, verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1·2—1·3) und die Löslichkeit der übrigen Sulfide in dieser Säure.

Ausführung: Die Lösung, welche das Quecksilber nur in der Merkuriform enthalten darf, wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, hierauf in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von obiger Konzentration längere Zeit gekocht, mit ein wenig Wasser verdünnt, filtriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Merkurisulfid ist stets mit Schwefel und, bei Anwesenheit von viel Blei, mit Bleisulfat verunreinigt. Man löst es daher in möglichst wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel und Bleisulfat ab und fällt das Quecksilber nach Volhard mit Schwefelammonium (vgl. S. 123, b). Sollte beim Behandeln mit Königswasser etwas Bleisulfat in Lösung gegangen sein, so wird dieses bei Zusatz von Schwefelammonium und Kalilauge in Bleisulfid übergehen, während das Quecksilber als Sulfosalz in Lösung geht. In diesem Falle filtriert man das Bleisulfid ab, wäscht mit verdünnter Kalilauge und scheidet erst dann, wie auf Seite 123 beschrieben, das Quecksilber als Sulfid ab.

2. Trennung des Wismuts vom Blei und Kadmium.

a) Methode von Löwe.

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

Ausführung: Die Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure verdampft man im Wasserbade bis zur sirupdicken Konsistenz, fügt Wasser hinzu, rührt gehörig mit einem Glasstabe um und verdampft wieder, fügt von neuem Wasser hinzu und wiederholt diese Operation so oft, bis auf weiteren Wasserzusatz keine milchweiße Trübung mehr entsteht, ein Zeichen, daß die Umwandlung des Wismutnitrats in das basische Salz: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NO}_3\text{OH}$ vollständig statt-

gefunden hat. Nun setzt man eine kalte Lösung von Ammonnitrat ($1 \text{ NH}_4\text{NO}_3 : 500 \text{ H}_2\text{O}$) hinzu und läßt unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen, um sicher zu sein, daß alles Bleinitrat in Lösung geht. Hierauf filtriert man und wäscht mit der verdünnten Ammonnitratlösung völlig aus, trocknet den Niederschlag, bringt so viel wie möglich davon in einen gewogenen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein,¹⁾ fügt die Asche zur Hauptmasse hinzu, glüht anfangs gelinde, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners und wägt als Bi_2O_3 .

Aus dem Filtrat scheidet man das Blei nach Seite 128 als Sulfat ab und wägt es. Weniger gut ist es, dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid abzuscheiden und letzteres, nach gelindem Erhitzen mit Schwefel im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrom, zu wägen.

b) Methode von Jannasch.

Prinzip: Die Trennung beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide. Das Wismutbromid ist ziemlich leicht flüchtig, das Bleibromid nur sehr schwer.

Ausführung: Die Lösung der Nitrats verdampft man zur Trockene, fügt 100 *ccm* Wasser und hierauf genügend starke Salzsäure hinzu, um eine klare Lösung zu erhalten, setzt hierauf einige Tropfen rauchende Salpetersäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein.²⁾ Die gefällten Sulfide werden nun sofort filtriert, der Niederschlag bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet, so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen Achatmörser gebracht, das Filter verascht, der Hauptmasse zugesetzt, mit dem Pistill fein verrieben, hierauf ohne Verlust in ein gewogenes Porzellanschiffchen und in die in Fig. 34, S. 146 angegebene Zersetzungsröhre R von schwerschmelzbarem Glase gebracht.³⁾ Zunächst leitet man einen trockenen Kohlensäurestrom durch den Apparat und erhitzt dabei die Substanz ganz gelinde mit einem kleinen Flämmchen, um den Niederschlag vollkommen trocken zu erhalten. Das vorn in der Röhre R sich kondensierende Wasser wird durch sorgfältiges Erhitzen in die Vorlage E getrieben.

¹⁾ Noch besser ist es nach Seite 142, zu verfahren.

²⁾ Durch den Zusatz der rauchenden Salpetersäure erhält man bemi Einleiten von H_2S einen stark mit Schwefel verunreinigten Niederschlag, der aber viel leichter durch Brom zersetzt wird als die reinen Sulfide.

³⁾ Dem Zersetzungsröhre R gibt man zu dieser Bestimmung die Form wie in Fig. 34 II, also ohne Kugel. Für die Fahlerzanalyse und andere natürliche Sulfide dagegen ist die Kugelhöhre vorteilhafter.

Nun schaltet man die mit Brom¹⁾ beschickte Flasche A ein und leitet Kohlensäure durch; letztere führt Bromdampf mit, zunächst durch die mit Kalzitstücken gefüllte, aufrechtstehende Chlorkalziumröhre, hierauf durch die in B befindliche konzentrierte Schwefelsäure, dann durch die mit Glasperlen beschickte Röhre C (die Glasperlen sind mit wenigen Tropfen Schwefelsäure benetzt) und schießlich

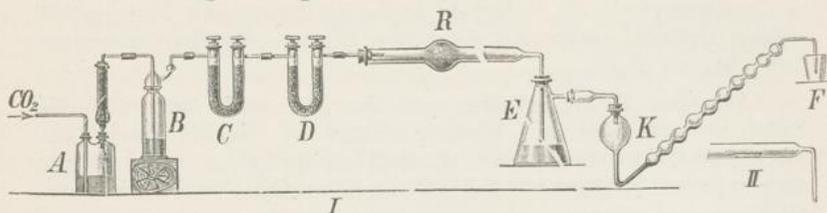


Fig. 34.

durch die mit Glaswolle gefüllte Röhre D, wodurch der Bromdampf vollständig trocken zur Substanz gelangt. Man erhitzt die Substanz über kleiner Flamme, welche man fortwährend in Bewegung hält, wobei das gelbe Wismutbromid abdestilliert und sich zum Teil vorn in der Spritze der Röhre kondensiert, zum Teil aber in die mit verdünnter Salpetersäure (1 HNO_3 : 2 H_2O) beschickten Vorlagen E und K gelangt. Nun erhitzt man die im Schiffchen befindliche Substanz sorgfältig von neuem, wobei wieder gelbes Wismutbromid entsteht, das wiederum möglichst vollständig in die Vorlage E hindüberdestilliert wird. Schließlich erhitzt man die Substanz noch stärker, bis das zurückbleibende Bleibromid eben schmilzt. Tritt nun kein gelbes Sublimat mehr auf, so ist die Zersetzung beendet und man läßt im Bromstrom erkalten. Das aus der 10-Kugelhöhre K entweichende Brom leitet man in Alkohol, welcher sich im Becherglas F befindet. Ist der Apparat kalt, so schaltet man die Bromflasche A wieder aus und leitet längere Zeit Kohlensäure durch, um das überschüssige Brom zu verjagen. Nun wird das Schiffchen mit dem Bleibromid gewogen und aus dem Gewicht des gefundenen PbBr_2 das Blei berechnet. Zur Kontrolle löst man das Bleibromid in frischbereitetem Chlorwasser, versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdampft bis zur völligen Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zuerst im Wasserbade und schließlich

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

über freier Flamme bis zum Auftreten von dicken Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten setzt man Wasser und Alkohol hinzu, filtriert und bestimmt das Gewicht des Bleisulfats nach Seite 128. Um das Wismut zu bestimmen, gießt man die in E und K enthaltene salpetersaure Lösung in ein Becherglas, filtriert, wenn nötig, vom ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft auf ein kleines Volumen, scheidet das Wismut mittels Ammonkarbonat ab und bestimmt es nach Seite 133 als Metall.

Außer diesen soeben geschilderten Trennungsmethoden von Blei und Wismut gibt es eine Menge andere, welche diesen beiden in jeder Beziehung nachstehen (vgl. Olav Steen, Zeitschrift für angewandte Chemie 1895, S. 530), weshalb ich deren nähere Schilderung hier unterlassen will.

3. Trennung des Wismuts von Kupfer.

Man versetzt die Lösung mit Ammonkarbonat und Ammoniak im Überschusse, erwärmt gelinde und filtriert. Den Niederschlag von basischem Wismutkarbonat, der fast immer geringe Menge Kupfer enthält, löst man in Salpetersäure auf und wiederholt die Trennung mit Ammonkarbonat, reduziert den schließlich erhaltenen Niederschlag von basischem Wismutsalz durch Schmelzen mit Cyankalium und bestimmt nach Seite 133 als Metall.

Zur Bestimmung des Kupfers vereinigt man die beiden Filtrate, verdampft, um das Ammonkarbonat zu vertreiben, säuert mit Schwefelsäure an, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt nach Seite 135 als Kupfersulfür, oder man scheidet das Kupfer aus der schwefelsauren Lösung durch Elektrolyse ab nach Seite 138 und bestimmt als Metall.

Nach Fresenius und Haidlin läßt sich das Wismut recht gut mittels Cyankalium vom Kupfer trennen. Zu diesem Behufe wird die saure Lösung mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse gefällt, dann Cyankalium hinzugefügt, erwärmt und filtriert. In Lösung befindet sich alles Kupfer, im Rückstand alkalihaltiges Wismutoxyd. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, fällt mit Ammonkarbonat und bestimmt nach Seite 133 als Metall. Das kupferhaltige Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, um die Cyanverbindungen zu zerstören, und bestimmt das Kupfer elektrolitisch nach Seite 138.

4. Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse.

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

titativ als PbO_2 an der Anode abgeschieden wird, während sich das Kupfer entweder gar nicht oder nur teilweise an der Kathode abscheidet. Nach der völligen Abscheidung des Bleies gießt man die kupferhaltige Lösung in eine zweite gewogene Schale, stumpft die überschüssige Säure mit Ammoniak ab und elektrolysiert weiter, wobei das Kupfer an der Kathode quantitativ zur Ausscheidung gelangt.

Ausführung: Man bringt die Lösung der beiden Nitate in eine mattierte Classensche Schale, fügt 20 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·35—1·38 hinzu, verdünnt auf 150 *ccm* und elektrolysiert bei 50—60° mit einem Strome von 1 bis 1·5 Ampère und einer Klemmenspannung von 1·4 Volt. Nach 3—4 Stunden ist meistens alles Blei an der Anode (Schale) in Form eines festhaftenden, braunen Überzuges als Peroxyd abgeschieden. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen (vgl. S. 131), und behandelt das PbO_2 nach Seite 131. Die abgeheberte Lösung dampft man auf ca. 130 *ccm* ein, fügt Ammoniak zu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich mit dunkelblauer Farbe löst, hierauf 10 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·20 und elektrolysiert mit einem Strome von 1 Ampère bei 2·2—2·5 Klemmenspannung. Die Schale dient diesmal als Kathode, während man eine gewogene, mattierte Scheibenelektrode als Anode verwendet, damit, falls noch Spuren von Blei vorhanden sein sollten, diese bestimmt werden können. Letztere scheiden sich an der mattierten Scheibenelektrode ab. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen, aus und ermittelt das Gewicht des Kupfers und des PbO_2 .

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

Sind nur kleine Mengen von Kupfer und Blei vorhanden, so führt man die Elektrolyse, wie bei Kupfer (S. 138) angegeben, aus, nur wendet man als Anode eine gewogene mattierte Scheibenelektrode an. An dieser scheidet sich alles Blei als Bleiperoxyd ab, während sich alles Kupfer an der Kathode befindet.

5. Trennung des Bleies von Kupfer und Kadmium (weniger gut von Wismut).

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

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

5. Trennung des Kupfers von Kadmium.

a) Methode von A. W. Hofmann.¹⁾

A. W. Hofmann erwähnt, daß man Kupfer und Kadmium voneinander trennen kann durch Kochen der beiden Sulfide mit Schwefelsäure (1 : 5), wobei das Kadmiumsulfid gelöst wird, während das Kupfersulfid ungelöst zurückbleibt. Hofmann scheint diese Trennung nur in qualitativer, nicht in quantitativer Hinsicht geprüft zu haben, aber nichtsdestoweniger ist diese Methode in fast alle Lehrbücher übergegangen, ohne aber Belege für deren Richtigkeit geliefert zu haben. Versuche, die in diesem Laboratorium angestellt wurden, lehrten, daß die Methode in der von Hofmann geschilderten Form nicht zu einer quantitativen Trennung der beiden Metalle verwendet werden kann; dagegen führt sie in der folgenden Modifikation ganz ausgezeichnet zum Ziele.

Ausführung: Man versetzt die Lösung der Sulfate mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß auf 4 Teile der wässrigen Lösung 1 Teil Schwefelsäure kommt. Nun erhitzt man die Lösung zum Sieden und leitet während des Siedens 20 Minuten lang einen raschen Strom Schwefelwasserstoff durch, worauf man letzteren abstellt, das Sieden aber noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang fortsetzt. Man filtriert dann sofort die noch heiße Flüssigkeit, indem man dabei den Trichter mit Kohlendioxyd gefüllt hält, und wäscht mit ausgekochtem, heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Das so erhaltene Kupfersulfid läßt sich vorzüglich filtrieren und auswaschen; es enthält aber stets geringe Mengen Kadmiumsulfid, weshalb die Trennung ein zweites Mal wiederholt werden muß. Man spült daher den Niederschlag des Schwefelkupfers in eine Porzellanschale, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockene, versetzt die trockene Masse mit etwas Schwefelsäure (1 : 4) und verdampft so weit als möglich im Wasserbade, um die Salpetersäure möglichst zu vertreiben. Hierauf spült man die Masse, ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenen Schwefel, mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben, fügt auf je 0.3 — 0.5 g Kupfer ca. 150—200 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und wiederholt die Trennung genau, wie oben geschildert. Das nun rein erhaltene Kupfersulfid wird getrocknet und nach Seite 135, als Sulfür bestimmt, oder in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch nach Seite 138, abgeschieden und gewogen.

¹⁾ Ann. d. Ch. und Pharm. 115 (1860), S. 286.

Zur Bestimmung des Kadmiums fällt man aus den vereinigten Filtraten vom Kupfersulfid das Kadmium in der Kälte mit Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und bringt den größten Teil des nicht gewaschenen Niederschlages mittels eines Spatels in eine Porzellanschale, übergießt das Kadmiumsulfid mit Salzsäure (1 : 3), bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt im Wasserbade bis zur völligen Lösung und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes. Nun stellt man die Schale unter den Trichter und löst das noch am Filter haftende Kadmiumsulfid durch Aufträufeln von heißer Salzsäure (1 : 3) und wäscht dann mit Wasser vollständig aus. Den Inhalt der Schale verdampft man nun zur Trockene, löst die trockene Masse in wenig verdünnter Schwefelsäure auf, spült in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt 1 *ccm* konzentrierte Salpetersäure¹⁾ und noch Schwefelsäure in geringem Überschusse hinzu verdampft im Wasserbade so weit als möglich, vertreibt hierauf den Überschuß der Schwefelsäure im Luftbade und bestimmt als Sulfat nach Seite 140.

Herr Oberer, welcher obige Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterzog, erhielt folgende Resultate:

	Angewandt	Gefunden	Differenz	Gefunden in Pro- zenten des theo- retischen Wertes
1.	{Cu = 0·3126 g	0·3130 g	+ 0·0004	100·12
	{Cd = 0·2504 g	0·2506 g	+ 0·0002	100·08
2.	{Cu = 0·2126 g	0·2125 g	— 0·0001	99·96
	{Cd = 0·2504 g	0·2501 g	— 0·0003	99·88
3.	{Cu = 0·3126 g	0·3134 g	+ 0·0008	100·25
	{Cd = 0·2504 g	0·2496 g	— 0·0008	99·68
4.	{Cu = 0·3126 g	0·3120 g	— 0·0006	99·81
	{Cd = 0·6259 g	0·6252 g	— 0·0007	99·88
5.	{Cu = 0·3142 g	0·3147 g	+ 0·0005	100·16
	{Cd = 0·6259 g	0·6248 g	— 0·0011	99·82
6.	{Cu = 0·3142 g	0·3150 g	+ 0·0008	100·25
	{Cd = 0·6259 g	0·6240 g	— 0·0019	99·69

b) Methode von Rivot-Rose.

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

Resultate gut.

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

c) Methode von Fresenius und Haidlen.

(Die Cyankaliummethode.)

Man versetzt die neutrale Lösung beider Metallsalze mit Cyankalium bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Niederschlages, fügt dann noch etwas (ca. dreimal mehr, als man zur Fällung und zum Wiederauflösen verwendet) Cyankalium zu und fällt mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in der Kälte. Das Kadmium fällt als gelbes Sulfid, während Kupfer als Kaliumkuprocyanid in Lösung bleibt.¹⁾

Da das so gefällte Kadmiumsulfid so sehr leicht durchs Filter geht, sogar durch „Hartfilter“, so salzt man den Niederschlag aus. Man versetzt die Lösung mit viel reinem, festem Chlorkalium, rührt um und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Schleicher, und Schülliches Hartfilter. wäscht den Niederschlag zuerst durch Dekantation mit konzentrierter Chlorkaliumlösung und schließlich mit derselben Lösung, nachdem der Niederschlag aufs Filter gebracht worden ist. Zur Bestimmung des Kadmiums kann man den Niederschlag, wegen des noch anhaftenden Chlorkaliums, nicht direkt verwenden und ein Auswaschen mit Wasser ist nicht zu empfehlen, weil der Niederschlag nach Entfernung des Chlorkaliums trüb durchs Filter geht. Man löst ihn daher durch Aufspritzen von heißer Salzsäure (1 : 3), verdampft zur Trockene, löst in Wasser, filtriert, wenn nötig, von ausgeschiedenem Schwefel ab, fügt für je 100 *ccm* Lösung 5—7 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und fällt das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte als leicht filtrierbares Kadmiumsulfid, welches nach Seite 140 in Sulfat übergeführt und bestimmt wird.

Das Filtrat verdampft man mit Salpetersäure, bis der Geruch von Blausäure nicht mehr auftritt, und bestimmt das Kupfer am bequemsten nach Seite 135 als Sulfür (Cu_2S).

Bemerkung: Resultate gut, Methode jedoch sehr umständlich.

d) Die Trennung des Kupfers von Kadmium durch Elektrolyse.

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

¹⁾ Das Kupfer bleibt aber nur dann quantitativ in Lösung, wenn mehr Cyankalium vorhanden ist, als erforderlich, um das komplexe Salz $\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{K}_6$ zu erzeugen. Löst man das reine Kaliumcuprocyanid in viel Wasser auf und leitet H_2S ein, so wird es teilweise unter Abscheidung von Cu_2S zersetzt, und zwar hängt die Menge des abgeschiedenen Cu_2S von der Verdünnung ab. Nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium wird kein Kupfersulfür abgeschieden. Eine konzentrierte wässrige Lösung von $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8]\text{K}_6$ wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (v. Girsowald, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902); ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 92.

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

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

Nach R. Philipp erhält man stets richtige Resultate, wenn 150 *ccm* Lösung 4—5 *ccm* konzentrierte Salpetersäure, beziehungsweise 10 *ccm* Salpetersäure s. G. 1·2, und nicht mehr als 0·2 *g* Kadmium enthalten, in Platinschalen mit Scheibenelektroden der Elektrolyse unterworfen werden. Dabei muß die Anode in den obersten Schichten der Flüssigkeit sich befinden. Unter diesen Bedingungen wird alles Kupfer bei Anwendung von Strömen von 0·2 bis 0·3 Amp. und 1·9—2·3 Volt Klemmspannung in 12—14 Stunden, bei Strömen von 1 bis 1·5 Amp. und 2·5—2·6 Volt in ca. 5 Stunden frei von Kadmium gefällt. Die Lösung wird nun abgehebert, indem man gleichzeitig Wasser nachfließen läßt, ohne den Strom zu unterbrechen, die Schale dann mit Alkohol gespült, getrocknet und mit dem Kupfer gewogen. Das Filtrat wird nach Zusatz von genügend Schwefelsäure, zur Trockene, verdampft, um das Kadmiumnitrat in Sulfat zu verwandeln, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Seite 139 aus cyankaliumhaltiger Lösung elektrolytisch abgeschieden, oder mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, welches dann nach Seite 140 in Sulfat umgewandelt und gewogen wird.

Bemerkung: Enthält die Lösung, welche man der Elektrolyse unterwirft, auf 150 *ccm* erheblich mehr als 0·2 *g* Kadmium, so scheiden sich während des Auswaschens oft kleinere oder größere Mengen Kadmium auf das Kupfer aus; besonders stark, wenn die Anode tief in die Flüssigkeit taucht. Der Grund dieser nachträglichen Kadmiumabscheidung liegt in der Abnahme der Säurekonzentration, infolge der Verdünnung mit Wasser. Ist man daher genötigt, die Elektrolyse bei Anwesenheit von großen Kadmiummengen auszuführen, was bei kupferarmen Kadmiumlegierungen der Fall ist, so verfährt man, wie oben angegeben, nur wäscht man anfänglich statt mit Wasser, mit 2%iger Salpetersäure — 2(0—300 *ccm* genügen — und dann mit Wasser aus.

Belege: R. Philipp fand nach der soeben geschilderten Methode bei der Elektrolyse einer Lösung, welche 0·2010 *g* Kupfer und 0·2032 *g* Kadmium enthielt, folgende Kupfermengen: 0·2013 — 0·2009 — 0·2011 — 0·2012 — 0·2013 — 0·2011 — 0·2013 — 0·2010 — 0·2010. Das Kupfer war fast durchwegs frei von Kadmium; in einigen wenigen Fällen war eine minimale Spur Kadmium vorhanden, höchstens $\frac{8}{10}$ *mg*.

B. Abteilung der Sulfosäuren.

Arsen, Antimon, Zinn.

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

Arsen = As; At.-Gew. = 75·0.

Bestimmungsformen: Arsentrisulfid (As_2S_3), Arsenpentasulfid (As_2S_5), Magnesiumpyroarseniat ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$).

1. Bestimmung als Arsentrisulfid (As_2S_3).

Zur Bestimmung des Arsens in Form des Trisulfids muß die Lösung das Arsen in der dreiwertigen Form enthalten, also als arsenige Säure oder als Arsenit.

Man säuert die Lösung stark mit Salzsäure an und fällt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verdrängt hierauf den Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert durch einen bei 105° C getrockneten Goochtiigel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 105° bis zu konstantem Gewicht und wägt das As_2S_3 .

2. Bestimmung als Arsenpentasulfid (As_2S_5) nach Bunsen.¹⁾

Modifiziert von Fr. Neher.²⁾

Die Lösung, welche alles Arsen in Form von Arsensäure enthalten muß, wird nach und nach, am besten unter Eiskühlung, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß die Lösung auf 1 Teil Wasser wenigstens 2 Teile konzentrierter Salzsäure enthält. In diese Lösung, welche sich in einem geräumigen Erlenmeyerkolben befindet, leitet man einen möglichst raschen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, verschließt den Kolben und läßt zwei Stunden stehen. Nun filtriert man das Arsenpentasulfid durch einen bei 105° C getrockneten Goochtiigel, wäscht mit Wasser völlig aus, dann mehrmals mit heißem Alkohol, um das nachherige Trocknen zu erleichtern, trocknet bei 105° C und wägt als As_2S_5 . Ein Auswaschen des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff ist unnötig.

Bemerkung: Wenn man genau die oben angegebenen Bedingungen einhält, so erhält man tadellose Resultate. Weicht man um ein geringes hievon ab, so enthält der Niederschlag leicht etwas

¹⁾ Ann Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

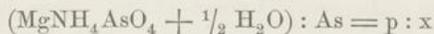
²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII. (1893), S. 45. Vgl. ferner: Brunner und Tomicek, Monatshefte 8, S. 607; Me. Cay Zeitschr. f. anal. Ch. 27 (1888), S. 682 und J. Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 265 (1890), S. 65.

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

3. Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat nach Levol.

Die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthalten muß, versetzt man, auf je 50 *ccm* Lösung, mit ca. 10—20 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. Ammonchloridlösung, hierauf tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 20 *ccm* Magnesiamixtur¹⁾ und dann mit $\frac{1}{3}$ des Volums der Flüssigkeit an starkem Ammoniak, läßt 12 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, zuerst durch Dekantation und dann im Tiegel bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nun trocknet man den Niederschlag bei 110° und stellt den Tiegel in ein Luftbad (Porzellantiegel mit Asbestring, siehe S. 24, Fig. 11), so daß der Boden des Goochtiegels nur 2—3 *mm* vom Boden des äußeren Porzellantiegels entfernt ist, bedeckt den Niederschlag mit einer dünnen Schicht Ammonnitratpulver²⁾, erhitzt zuerst ganz gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator als $Mg_2As_2O_7$. Resultate vorzüglich. Statt des Goochtiegels von Porzellan wendet man noch besser die Gooch-Neubauer-Platintiegel an und glüht im Luftbade wie oben angegeben.

Bemerkung: Da der durch Magnesiamixtur erzeugte Niederschlag von der Zusammensetzung: $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$ bei 102° C $5\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser verliert, so hat man vorgeschlagen, den Niederschlag bei dieser Temperatur zu trocknen und das Arsen nach dem Ansatz:



zu berechnen. Es ist aber bei dieser Temperatur nicht möglich, konstantes Gewicht zu erhalten, weshalb diese Art der Bestimmung zu verwerfen ist. Trocknet man den Niederschlag bei 105—110°, so erhält man das Salz fast wasserfrei und bei etwas höherer Temperatur beginnt seine Zersetzung. Die einzig zulässige

¹⁾ Die Magnesiamixtur wird bereitet durch Lösen von:
 55 *g* kristallisiertem Magnesiumchlorid } in 650 *ccm* Wasser und verdünnen
 70 *g* Ammonchlorid }
 dieser Lösung mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.96) auf 1 *l*.

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

Wägungsform ist die des oben geschilderten Pyroarseniats.

Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats
nach Levol:

600 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 1 Teil des Salzes auf.

In $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ist das Salz fast unlöslich. Nach J. Fages Virgili (Z. f. anal. Ch. 44 (1905) S. 504) löst sich 1 Teil wasserfreies Magnesiumammoniumarseniat in 24558 Teilen Ammoniakwasser. (Mittel von 3 Versuchen.)

Kolorimetrische Bestimmung des Arsens.

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

Zur Ausführung der Bestimmung ist folgender Apparat erforderlich:

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

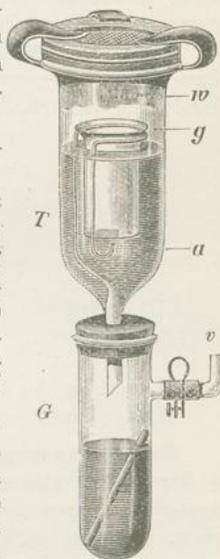


Fig. 35.

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

²⁾ Klammern, wie in der Figur angegeben, zur Befestigung des Bleiringes, sind recht praktisch, können aber auch weggelassen werden.

Hierauf läßt man durch das seitliche Hahnrohr mittels eines langstieligen Trichters, von dem nur das untere Ende (v) in der Figur angegeben ist, 10 *ccm* Schwefelsäure (1·5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und 8·5 *ccm* Wasser) auf einmal einfließen. Sofort beginnt eine regelmäßige Gasentwicklung. Die Silbernitrat-scheibe färbt sich bei Anwesenheit von nur $\frac{1}{100}$ *mg* As_2O_3 nach wenigen Minuten deutlich gelb und nach 20 Minuten ist die Operation beendet. Die Silbernitrat-scheibe bringt man sofort in den Exsikkator und bewahrt vorläufig auf. Hierauf öffnet man den Hahn, entfernt die Trichterröhre T, reinigt dieselbe aber nicht (sie kann so zu einer ganzen Reihe von Bestimmungen verwendet werden), reinigt das Reagenzglas und wiederholt den Versuch unter Anwendung verschiedener Arsenlösungen von bekanntem Gehalt. Man erhält so eine Reihe von gefärbten Scheiben von immer tieferer Nuance, welche 1—2 Tage im Dunkeln im Exsikkator unverändert aufbewahrt werden können. Durch Vergleichung der durch die Probelösung erzeugten Färbung mit der durch die Normallösungen erzeugten findet man leicht den Arsengehalt derselben.

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

0·05 <i>ccm</i>	=	0·001 <i>mg</i> As_2O_3
0·1 <i>ccm</i>	=	0·002 <i>mg</i>
0·15 <i>ccm</i>	=	0·003 <i>mg</i>
⋮		⋮
1·00 <i>ccm</i>	=	0·02 <i>mg</i> As_2O_3

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

	I	II	III	
Berechnet	14·08	28·1	52·18	<i>mg</i> As_2O_3 pro 1 l.
Kolorimetrisch	15·0	27·5	50	<i>mg</i> As_2O_3 „ 1 l.

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

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

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

Antimon = Sb; At.-Gew. = 120·2.

Bestimmungsformen: Antimontrisulfid (Sb_2S_3), Antimon-tetroxyd (Sb_2O_4) und als Metall.

1. Bestimmung als Trisulfid (Sb_2S_3).

Die beste Methode zur Bestimmung des Antimons ist unstreitig die nachfolgende Trisulfidmethode.

Man leitet zunächst 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff in die kalte, schwachsaure Lösung des Antimonits oder Antimonats, erhitzt hierauf langsam zum Sieden, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen, setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes noch ca. eine Viertelstunde lang fort, entfernt die Flamme und läßt den dichtgewordenen Niederschlag sich absetzen. Nun gießt man die überstehende Lösung durch einen bei $280-300^\circ\text{C}$ getrockneten und gewogenen Goochiegel, wäscht den Niederschlag durch vier- bis fünfmalige Dekantation mit $50-70\text{ ccm}$ heißer, verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht, um die Chlorwasserstoffsäure völlig zu entfernen, weiter mit der heißen essigsäuren Waschlösung aus. Zunächst geht, wie F. Henz¹⁾ in diesem Laboratorium beobachtet hat, die Flüssigkeit vollkommen klar durchs Filter. Nachdem aber die Mineralsäure völlig entfernt ist, zeigt das nun folgende Filtrat einen ganz schwachen Stich ins Orange, herrührend von unwägbaren Spuren von Antimonsulfid. Sobald man diesen Punkt erreicht hat, ist das Auswaschen beendet.²⁾

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

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

²⁾ Vortmann und Metzel (Z. f. analyt. Ch. 44 [1905], S. 526) haben die wertvolle Beobachtung gemacht, daß man beim Fällen des Antimons mittels H_2S aus stark salzsaurer Lösung in der Hitze, das Antimonsulfid in Form eines grauschwarzen, kristallinischen, sehr leicht zu filtrierenden Niederschlages erhält, der mit Wasser gewaschen werden kann, ohne die geringste Spur von Hydrosolbildung einzugeben. Sie beschreiben die Fällung wie folgt: „Die Lösung, welche das Antimon enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und zwar mit 24 ccm auf je 100 ccm neutraler Lösung; hierauf wird bis zum Sieden erhitzt und dann in die siedend heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Gefäß, in welchem die Fällung vorgenommen wird — am besten ein Erlenmeyerkolben — wird in einen Topf mit siedendem

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

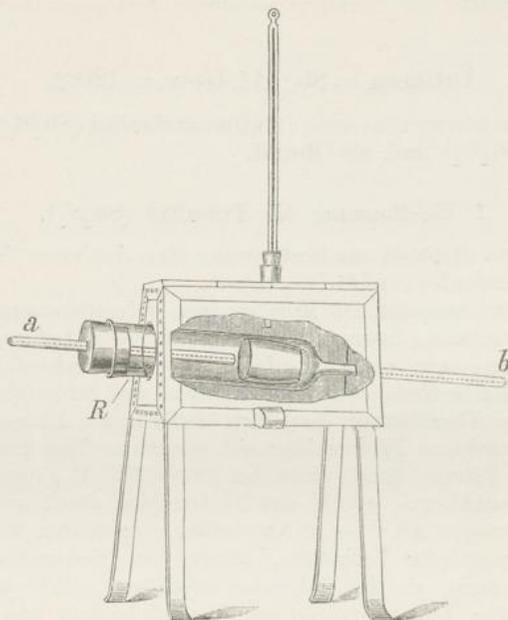


Fig. 36.

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

Wasser gestellt und darin bis zur Ausführung der Fällung belassen, wobei das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Es ist vorteilhaft, anfangs einen rascheren Schwefelwasserstoffstrom anzuwenden; wenn die Fällung beendet ist, kann man ihn verlangsamen. Das Antimontrisulfid fällt aus dieser Lösung zunächst gelblich aus; je weiter die Fällung vorschreitet, desto rötler wird der Niederschlag; nach und nach wird er schwerer und dichter, nimmt eine kristallinische Form an und wird dunkler, schließlich ganz schwarz. Der Übergang in die kristallinische Form wird durch öfteres Schütteln des Kolbens wesentlich beschleunigt. Anfangs, solange der Niederschlag noch gelblich ist, braucht man nicht zu schütteln, später jedoch, wenn er rot geworden, wird die Umwandlung stark beschleunigt, und ist daher ein öfteres Schütteln sehr am Platze. Man schüttele nicht zu heftig, da sonst etwas vom Niederschlag an den Wandungen des Kolbens hängen bleibt und der Umwandlung entzogen wird. Die Dauer des ganzen Prozesses, die Fällung eingerechnet, beträgt 30—35 Minuten. Man erhält zum Schluß einen schweren, dichten, kristallinischen Niederschlag von Antimontrisulfid, der sich schnell absetzt und sehr rasch filtrieren läßt. Man verdünnt nun mit demselben Volum Wasser, am besten, indem man es über die Wandungen des Kolbens fließen läßt, um das

R mit dem mit der Gaseinleitungsröhre a versehenen Kautschukpfropfen und schiebt R bis zu dem Pfropfen in den Trockenschrank hinein.

Zum Schutze des Gummipfropfens während des nachfolgenden Erhitzens ist dessen innere Fläche mit einem Rosetiegeldeckel versehen, der durch Umwickeln des Rohres a mit einem Streifen Asbestpapier in seiner Lage festgehalten wird.

Nun verdrängt man die Luft durch rasches Einleiten von trockenem, luftfreiem¹⁾ Kohlendioxyd und erhitzt 2 Stunden lang auf 100—130° C. Dadurch, daß sich das Rohr R bis zum Pfropfen in dem heißen Trockenschranke befindet, kann sich nirgends in der Röhre Wasser kondensieren; dieses entweicht vollständig in Form von Dampf bei b.

Jetzt ist der Niederschlag trocken und die Luft völlig aus der Röhre R verdrängt.

Nun zieht man R ca. 5 cm aus dem Trockenschranke heraus

dort anhaftende Sulfid abzuspielen. Beim Verdünnen entsteht fast immer eine gelbe Trübung. Der Grund hierfür liegt darin, daß eine kleine Menge Sulfid in Lösung gegangen ist, da die Säure doch ziemlich stark ist; beim Zusatz von Wasser wird das gelöste Antimon durch den Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Man schaltet den Kolben nun wieder ein, stellt ihn in den Topf mit Wasser, leitet wieder Schwefelwasserstoff durch und schüttelt einigemal um. Nach 2—3 Minuten ist die Flüssigkeit wieder wasserhell und klar. Hierauf läßt man erkalten und filtriert den Niederschlag durch einen Goochtiigel mit Hilfe der Saugpumpe. Die Filtration geht sehr schnell vor sich und das Filtrat ist immer vollständig klar. Man wäscht einigemal mit Wasser, um die Säure zu entfernen, schließlich mit etwas Alkohol und bringt dann den Niederschlag in den Trockenofen.“ Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigen die obige Angabe vollkommen.

¹⁾ Um richtige Resultate zu erhalten, ist es unumgänglich nötig, vollständig luftfreies Kohlendioxyd anzuwenden, weil sonst das Antimonsulfid zum Teil zu Oxyd oxydiert wird.

Das luftfreie Kohlendioxyd erhält man am besten durch Anwendung des von F. Henz modifizierten Kippschen Apparats (Chem. Ztg. 1902, S. 386), Fig. 37, S. 160.

Derselbe unterscheidet sich von den gewöhnlichen Apparaten nur durch Anbringung des Heberrohres a, aber gerade dadurch ist der Apparat ganz wesentlich verbessert. Die Beschickung desselben geschieht wie folgt: Zunächst bringt man reine Marmorstücke in den mittleren Raum, öffnet das Hahnenrohr und gießt Wasser durch die obere Kugel ein, bis es durch das Hahnenrohr auszufließen beginnt, worauf der Hahn zugedreht wird. Jetzt ist alle Luft aus dem Apparat vertrieben und es erübrigt nur, die Salzsäure einzuführen. Zu diesem Zwecke hebt man das Wasser aus dem mittleren Raume, während man gleichzeitig Salzsäure (1 : 4) in die obere Kugel nachgießt. Sobald die Kohlendioxydentwicklung beginnt, schließt man das Rohr a und der Apparat ist zum Gebrauche fertig. Wenn die Säure verbraucht ist, hebt man sie ab und füllt gleichzeitig frische Säure durch die obere Kugel nach, eine Operation, welche vorgenommen werden kann, ohne den Apparat zu demontieren. Selbstverständlich läßt sich die Henzsche Einrichtung auch mit Vorteil auf Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffapparate anwenden.

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

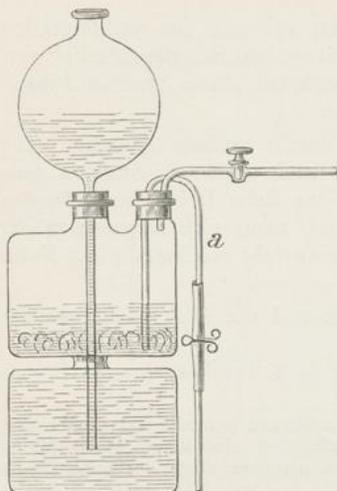


Fig. 37.

Hiebei verflüchtigt sich etwa beigemischter Schwefel und sammelt sich in dem oberen Teile der Röhre R außerhalb des Trockenschranke. Auch zerfällt Antimonpentasulfid glatt in graphitfarbenes Trisulfid¹⁾ und Schwefel. Nach zweistündigem Erhitzen löscht man die Flamme unter dem Trockenschranke und läßt den Tiegel im Kohlendioxydstrome erkalten. Man verdrängt hierauf das Kohlendioxyd durch trockene Luft, stellt den Tiegel²⁾ offen in die Wage und wägt nach halbstündigem Stehen. Das Antimonsulfid ist durchaus nicht hygroskopisch. Durch nochmaliges Erhitzen im Kohlendioxydstrome findet in der Regel keine Gewichtsänderung statt.

2. Bestimmung als Tetroxyd (Sb₂O₄) (Bunsen).

Diese Methode wurde erst von Bunsen³⁾ empfohlen, später aber wieder aufgegeben, weil er sie für ungenau hielt.⁴⁾ Durch die Versuche von Brunk,⁵⁾ Rössing⁶⁾ und Henz⁷⁾ zeigte sich jedoch, daß die Methode, wenn richtig ausgeführt, durchaus zuverlässige

¹⁾ Nach Paul (Zeitschr. f. anal. Ch. 31 [1892], S. 540) führt man die Umwandlung des Antimonpentasulfides in Trisulfid durch Erhitzen in dem von ihm angegebenen Trockenschranke (vgl. Fig. 20, S. 29) bei 230° C aus. Diese Angabe ist vollkommen richtig, allein die Umwandlung dauert sehr lange, während sie bei 280–300° C unvergleichlich viel rascher stattfindet.

Die Anwendung des Paulschen Trockenschranke, um Antimonpentasulfid in Trisulfid zu verwandeln, kann ich nach den Erfahrungen von F. Henz in diesem Laboratorium nicht empfehlen, weil es sehr schwer ist, die Luft ganz fernzuhalten. In zwei Apparaten, die ich hier anfertigen ließ, war es Henz unmöglich, konstante Zahlen zu erhalten, da das Antimonsulfid, trotz raschen Einleitens von Kohlendioxyd, allmählich in weißes Oxyd verwandelt wurde.

²⁾ Damit der Tiegel beim Entfernen aus dem Rohre R nicht durch den an der Mündung des letzteren kondensierten Schwefel verunreinigt wird, schiebt man ein Stück zusammengerolltes, festes Schreibpapier zwischen Tiegel und Rohrwandung und zieht den ersteren mit der Papierrolle heraus.

³⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1858) 106, S. 3.

⁴⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. (1878) 192, S. 316.

⁵⁾ Zeitschr. für anal. Ch. (1895) XXXIV, S. 171.

⁶⁾ Zeitschr. für anal. Ch. (1902) XLI, S. 9.

⁷⁾ loc. cit.

Resultate gibt. In der großen Mehrzahl der Fälle handelt es sich um die Bestimmung des Antimons in Niederschlägen von Tri- und Pentasulfid oder in Gemengen der einen oder anderen Verbindung mit Schwefel. Nach Henz verfährt man wie folgt: Das in der Hitze gefällte Antimonsulfid wird abfiltriert und um etwa beigemengten Schwefel zu entfernen mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther¹⁾ gewaschen und getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages, die sich leicht vom Filter ablösen läßt, bringt man vorläufig auf ein Uhrglas. Um die am Filter verbleibenden Sulfidreste zu gewinnen, kocht man das Filter, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, in einem kleinen Porzellanschälchen mit wenig frischbereitetem Ammonsulfid. Nun gießt man die Lösung durch ein kleines Filter in einen 30 *ccm* fassenden und gewogenen Porzellantiegel. Das in der Schale verbleibende Filter wird hierauf so oft mit kleinen Mengen Schwefelammonium extrahiert, bis der Eintrocknungsrand über dem Papier nicht mehr braunrot gefärbt wird, ein sicheres Zeichen für die vollendete Extraktion. Die im Porzellantiegel gesammelten Schwefelammoniumauszüge verdampft man zur Trockene, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel und oxydiert vorsichtig auf dem Wasserbade mit aufgelegtem Uhrglase, zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und endlich mit rauchender Salpetersäure. Die Oxydation mit der rauchenden Säure wird so lange fortgesetzt, bis aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt ist. Hierauf verdampft man im Wasserbade zur Trockene und verjagt schließlich den größten Teil der Schwefelsäure durch Erhitzen im Tiegelluftbade Fig. 11, S. 24. Die letzten Spuren von Schwefelsäure werden entfernt, indem man den Niederschlag nach wiederholtem Zusatz einiger Kristalle von Ammonitrat im bedeckten Tiegel erhitzt, bis sich darin keine größeren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Um nun etwa vorhandene Spuren organischer Substanz sicher zu beseitigen, fügt man, wie es Bunsen zuerst vorschrieb, ein wenig Quecksilberoxydpaste hinzu, dampft im Wasserbade vollständig ein, stellt den offenen Tiegel in die Öffnung einer schräg gehaltenen Asbestscheibe und erhitzt unter gutem Abzug langsam über freier Flamme, und dann mit der vollen Flamme eines Teclubrenners. Dabei muß man peinlich darauf bedacht sein, daß keine reduzierenden Gase der Flamme in den Tiegel gelangen, da alsdann sofort Reduktion zu flüchtigem Trioxyd stattfindet und man ganz erhebliche Verluste hat. Zum Schlusse erhitzt man den Tiegel einige Minuten vor einem kräftigen Gebläse, um die letzten Spuren des Oxydationsmittels zu entfernen. In der Hitze ist das Antimon-tetroxyd gelb, nach dem Erkalten aber fast rein weiß. Nach dem Erkalten im Exsikkator, läßt man den Tiegel mit dem Tetroxyd

¹⁾ Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 263 (1891), S. 372.

20 Minuten in der Wage stehen und wägt. Das Tetroxyd ist nicht hygroskopisch, wie Finkener¹⁾ behauptet hat. Dagegen nimmt der große Porzellantiegel nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator oft um 2—3 mg an Gewicht zu, während er in der Wage steht.

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

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

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

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

3. Bestimmung des Antimons als Metall.

Aus saurer Lösung läßt sich das Antimon durch den elektrischen Strom abscheiden; das Metall haftet aber nicht fest an der Anode und somit eignet sich diese Methode für analytische Zwecke nicht. Hingegen ist die folgende zuerst von Parrodi und Mascazzini,²⁾ dann von Luckow³⁾ beschriebene, später von Classen und Reiß⁴⁾ verbesserte Methode recht brauchbar; sie ist aber nach den in diesem Laboratorium gewonnenen Erfahrungen nicht so genau wie die beiden vorstehenden, namentlich weniger genau als die Trisulfidmethode.

Unterwirft man eine Lösung von Natrium- oder Ammonium-sulfoantimonit der Elektrolyse in der Kälte mit Strömen von 0·05 – 0·1 Ampère, bei Anwendung von Scheibenanode und Schalenkathode von 1 qdm Fläche und 1 Volt Spannung, so scheidet sich das Antimon als stahlgraue, an der Kathode festhaftende Metallschicht aus und kann ohne Gewichtsänderung getrocknet und gewogen werden. Die Hauptbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist die Abwesenheit von Polysulfiden. Bei Anwesenheit dieser

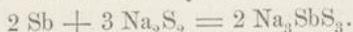
¹⁾ Mitteilungen aus d. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 7 (1889), 80. Ref. Classen, Ausgew. Methoden I, S. 144.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 18 (1879), S. 587.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), S. 13.

⁴⁾ B. B. 14 (1881), S. 1629; ferner B. B. 17 (1884), S. 2474.

Verbindungen wird das Antimon nicht vollständig oder manchmal gar nicht gefällt, oder das ausgeschiedene Antimon geht bei zu lang dauernder Elektrolyse wieder in Lösung, weil das Antimon durch das Polysulfid, das sich stets an der Anode während der Elektrolyse bildet, zu Natriumsulfoantimonit oxydiert wird ¹⁾:



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



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



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

¹⁾ Ost und Klapproth, Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

²⁾ Chem. Ztg. 13 (1889), S. 1219.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), S. 828.

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

⁵⁾ Zur Bereitung der Schwefelnatriumlösung verfährt man wie folgt: Aus durch Alkohol gereinigtem Natronhydrat bereitet man eine wässrige Lauge vom spezifischen Gewichte 1,35, bringt sie in einen langhalsigen Kolben, so daß die Lösung den unteren Teil des Halses erreicht, und leitet unter möglichstem Luftabschlusse (doppelt durchbohrter Kork) rasch Schwefelwasserstoff ein, bis keine Volumzunahme (1000 *ccm* dieser Lösung nehmen nach der Sättigung 1218 *ccm* ein; das Volum des Kolbenhalses muß sich zum Volum des Kolbenbauches verhalten wie 218:1000) mehr eintritt, was leicht an dem Stande der Flüssigkeit im Kolbenhalse erkannt wird. Nun filtriert man die hellgelb, ja bisweilen rot gefärbte Flüssigkeit, worin Sulfide (Eisen, Nickel, Silber) suspendiert und wahrscheinlich zum Teil als gefärbte Sulfosalze gelöst sind, ab, dampft das Filtrat rasch in einer Platin- oder dünnwandigen Porzellan- schale ein, bis eine Kristallhaut zu entstehen beginnt, gießt die heiße Lösung in vorgewärmte, kleine, etwa 30 *ccm* fassende Flaschen mit Glasstöpsel und dichtet mit Paraffin. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich große tetragonale Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ab. Die so luftdicht abgeschlossene Lösung hält sich unbegrenzt lange. Interessant ist, daß die Mutterlauge vorzugsweise Natriumsulphydrat (NaSH) enthält. Durch Einkochen der Lösung entweicht sehr wenig Schwefelwasserstoff (F. Henz). F. Wegelin fand nach stundenlangem Kochen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge im Wasserstoffstrom 69% NaSH und 31% Na_2S in der Lösung.

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

F. Henz, welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, erhielt stets etwas zu hohe Resultate, ca 1·5—2% höher als die Theorie. Wurde aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon gelöst, als Trisulfid abgeschieden und gewogen, so fand er jedesmal die theoretische Antimonmenge, beweisend, daß der elektrolytisch abgeschiedene Niederschlag alles Antimon enthielt. Löst man aber das elektrolytisch abgeschiedene Antimon in Alkalipolysulfid, wie es A. Fischer¹⁾ tat, und elektrolysiert, nach Zusatz von Cyankalium, von neuem, so erhält man wohl dieselbe Antimonmenge wieder, die ursprünglich elektrolytisch abgeschieden wurde, aber der Niederschlag ist nicht rein.

Die Fehler sind so konstant, daß man sich nicht weit von der Wahrheit entfernen wird, wenn man von dem Gewichte des elektrolytisch abgeschiedenen Antimons 1·6% abzieht.

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

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

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

Zinn = Sn; At.-Gew. = 119·0.

Bestimmungsformen: Zinndioxyd (SnO₂), Metall (Sn).

¹⁾ B. B. 36 (1903), S. 2348.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 827.

1. Bestimmung als Zinndioxyd (SnO_2).

Wir haben hier zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Das Zinn liegt vor als Metall (Legierung).
- b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

a) Das Zinn liegt vor als Legierung.

Liegt eine antimonfreie Zinnlegierung vor, so verfährt man nach einer der folgenden Methoden.

I. Methode.

Etwa 0.5 g der Legierung, in Form von Bohrspänen, übergießt man nach Busse¹⁾ in einem Becherglase mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5, fügt dann langsam 3 ccm Wasser hinzu und bedeckt rasch mit einem Uhrglase. In dem Maße, wie das Wasser sich mit der Säure mischt, tritt die Reaktion ein. Hat die Entwicklung von Stickoxyd (braune Dämpfe an der Luft) aufgehört, so erhitzt man zum Sieden, verdünnt mit 50 ccm siedenden Wassers, läßt den Niederschlag völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet und glüht im Porzellantiegel, nach dem Veraschen des Filters, Befeuchten der Asche mit Salpetersäure und Trocknen im Wasserbade, erst gelinde, dann stark über einem Teclubrenner oder vor dem Gebläse und wägt als SnO_2 .

Das so erhaltene Zinndioxyd ist niemals rein; es enthält stets geringere oder größere Mengen fremder Oxyde und muß wie folgt gereinigt werden: Nach dem Wägen verreibt man einen aliquoten Teil des Oxydgemisches auf das feinste im Achatmörser, wägt nach dem Glühen im Porzellantiegel, mengt mit 6 Teilen einer Mischung, bestehend aus gleichen Teilen reiner kalzinierter Soda und reinem Schwefel und erhitzt im bedeckten Tiegel über kleinem Flämmchen, bis der überschüssige Schwefel fast ganz entfernt ist. Letzteres wird leicht daran erkannt, daß der Geruch nach SO_2 nicht mehr auftritt und zwischen Deckel und Tiegel kein blaues Flämmchen von brennendem Schwefel mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit wenig heißem Wasser, wobei das Zinn als Natriumsulfostannat (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 217) in Lösung²⁾ geht, ebenso aber auch größere Mengen Kupfer und Eisen. Man versetzt daher die tiefbraun gefärbte Lösung mit einer

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. (1878) 17, S. 53.

²⁾ Häufig genügt ein einmaliges Schmelzen nicht, um alles Zinndioxyd in lösliches Sulfosalz zu verwandeln, was man daran erkennt, daß der in Wasser unlösliche Rückstand von sandiger Beschaffenheit ist. In diesem Falle wird der Rückstand nach dem Filtrieren, Waschen und Verbrennen nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen etc., bis alles Zinn in Lösung geht.

solchen von Natriumsulfit¹⁾ und erwärmt gelinde, bis sie nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint, filtriert die nun quantitativ ab-
geschiedenen Sulfide und wäscht zuerst mit Wasser, dem man ein wenig Natriumsulfid zugesetzt hat, und zuletzt mit Schwefelwasserstoffwasser völlig aus. In der Regel ist die Menge der ungelöst gebliebenen Sulfide so klein, daß man letztere ohne merklichen Fehler, nach dem Trocknen, durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyde verwandeln und wägen kann. Zieht man das Gewicht derselben von dem des unreinen Zinndioxyds ab, so erhält man das Gewicht des reinen Zinndioxyds. Sollte aber die Menge der verunreinigenden Metalle bedeutend sein, so muß man sie nach den unter Sulfobasen angegebenen Methoden trennen und einzeln bestimmen und so das Gewicht der verunreinigenden Oxyde ermitteln. Anstatt die im Zinndioxyd befindlichen Oxyde zu bestimmen, kann man das Filtrat von den unlöslichen Sulfiden mit Essigsäure ansäuern und das Zinn als gelbes Zinndisulfid abscheiden, welches nach dem völligen Absitzen abfiltriert und nach Seite 168 durch sorgfältiges Glühen in Zinndioxyd übergeführt und gewogen wird.

II. Methode.

Man zersetzt die Legierung mit Salpetersäure, filtriert und wäscht die unreine Metazinnsäure, wie bei Methode I. Anstatt sie nun zu trocknen und zu glühen, spült man sie in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, fügt 1 *ccm* reine Natronlauge und 10—15 *ccm* konzentrierte Schwefelnatriumlösung (vgl. S. 163 Fußnote) hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt etwa $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade, wobei alles Zinn als Natriumsulfostannat in Lösung geht und die verunreinigenden Metalle, die durch Filtration von der Zinnlösung getrennt werden, als Sulfide ungelöst bleiben.

Am Filter, durch welches die unreine Metazinnsäure filtriert wurde, haften noch geringe Mengen des Niederschlages. Man legt es daher in eine zweite Schale, übergießt mit 1 *ccm* der Schwefelnatriumlösung und erwärmt im Wasserbade.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion hat sich alles Zinn gelöst. Man gießt die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser. Die beiden Filter werden hierauf getrocknet, in der Platinspirale verascht, die Asche mit konzentrierter Salzsäure behandelt, die erhaltene Lösung mit dem Filtrat der unreinen Metazinnsäure vereinigt und nach den unter Sulfobasen etc. angegebenen Methoden weiter untersucht.

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

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

b) Das Zinn befindet sich in Lösung.

α) Die Lösung enthält nur Zinn.

Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalz (Chlorid oder Bromid), so versetzt man sie mit einigen Tropfen Methylorange und hierauf so lange mit Ammoniaklösung, bis die rote Farbe eben ins Gelbe umschlägt. Zu der so neutralisierten Lösung fügt man noch Ammonnitrat (erhalten durch Neutralisieren von 20 *ccm* konzentriertem Ammoniak mit Salpetersäure), verdünnt auf etwa 300 *ccm*, erhitzt zum Sieden und filtriert nach dem Absitzen, wäscht mit heißem, ammonitriathaltigem Wasser,¹⁾ trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als SnO_2 .

Bemerkung: Enthält die Lösung nichtflüchtige organische Säuren, so ist diese Methode zur Abscheidung des Zinns nicht anwendbar. Man muß in diesem Falle das Zinn als Sulfid mittels Schwefelwasserstoff abscheiden (vgl. unten sub β). Ist das Zinn in der Lösung nicht als Stanni-, sondern als Stannosalz vorhanden, so versetzt man die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, neutralisiert dann mit Ammoniak und verfährt, wie oben angegeben.

Ferner läßt sich das Zinn nach J. Löwenthal²⁾ aus der schwach sauren Stannichlorid- oder Stannibromidlösung bei Gegenwart von Ammonnitrat abscheiden. Die Lösung wird mit Methylorange und hierauf mit Ammoniak versetzt bis zur Gelbfärbung;³⁾ dann setzt man tropfenweise verdünnte Salpetersäure hinzu, bis die Lösung eben wieder rot gefärbt wird, fügt noch Ammonnitrat bei (20 *ccm* konzentrierter Ammoniak mit Salpetersäure genau neutralisiert), verdünnt auf ca. 300 *ccm*, erhitzt längere Zeit zum Kochen, filtriert und wäscht mit heißem, ammonitriathaltigem Wasser, trocknet, glüht und wägt als SnO_2 . Diese Methode wendet man an, wenn die Lösung geringe Mengen alkalische Erden enthält; letztere bleiben in Lösung. Statt Ammonnitrat hat man auch Natriumsulfat als Aussalzmittel vorgeschlagen. Die Abscheidung des Zinnoxids geht dabei quantitativ von statten, der Niederschlag hält jedoch stets geringe Mengen Natriumsulfat zurück, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen.

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

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 56 (1852), S. 366.

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

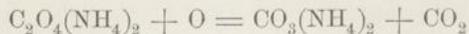
β) Die Lösung enthält außer Zinn Metalle der vorhergehenden Gruppen oder auch organische Substanzen.

In diesem Falle leitet man in die stark verdünnte saure Lösung, gleichgültig, ob das Zinn in Form von Stanno- oder Stannisalze vorliegt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, und filtriert. Zum Auswaschen wendet man eine Lösung von Ammonnitrat oder auch von Ammonacetat an, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein und fügt die Asche zu der Hauptmenge des Zinnsulfids hinzu. Nun erhitzt man zunächst gelinde in bedecktem Tiegel, um Verluste durch Dekrepitation zu vermeiden, und hierauf im offenen Tiegel, bis kein Geruch von Schwefeldioxyd mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf steigert man die Hitze, bis schließlich die volle Temperatur eines guten Teclubrenners erreicht wird, oder man erhitzt vor dem Gebläse. Da das Zinndioxyd Schwefelsäure mit Hartnäckigkeit zurückhält, so fügt man nach einigem Erkalten ein erbsengroßes Stück Ammonkarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel, erhitzt wieder und wägt nach dem Erkalten als SnO_2 . Selbstverständlich wiederholt man das Erhitzen mit Ammonkarbonat und das Wägen, bis man konstantes Gewicht erhält.

Bemerkung: F. Henz¹⁾ fand nach dieser Methode stets etwas zu hohe Resultate. Das schleimige Zinnsulfid hält Salze sehr hartnäckig zurück, so daß es ungemein schwer ist, diese durch Auswaschen zu entfernen. Ich empfehle daher das Zinnsulfid in Salzsäure zu lösen und, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen in einem Kolben mit Rückflußkühler vertrieben ist, das Zinn nach α als Zinnhydroxyd abzuscheiden und zu bestimmen.

2. Bestimmung des Zinns als Metall.

Ganz vorzüglich läßt sich das Zinn nach Classen²⁾ aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxyalats durch Elektrolyse abscheiden. Man muß nur dafür sorgen, daß stets freie Oxalsäure zugegen ist. Bei fortschreitender Elektrolyse wird das Ammonoxalat durch den anodischen Sauerstoff zu Ammonkarbonat und Kohlendioxyd oxydiert:



was man an dem auftretenden Ammoniakgeruch erkennt. Von diesem Punkte an, scheidet sich kein Zinn mehr aus, ja das bereits ausgeschiedene Zinn geht allmählich wieder in Lösung. Man muß daher das Alkalischerwerden des Bades vermeiden; dies geschieht am

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 39.

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

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

Diese prächtige Methode hat bis jetzt wenig Anwendung in der analytischen Chemie gefunden, weil im Gange der Analyse es sich meistens darum handelt, das Zinn aus der Lösung des Ammonium- oder Natriumsulfosalzes abzuscheiden und man keine bequeme Methode besaß, um das Sulfostannat in das Doppelammoniumoxalat zu verwandeln. Man zog es daher vor, das Zinn direkt aus der Lösung des Ammoniumsulfostannats, durch Elektrolyse abzuscheiden. Seitdem es F. Henz¹⁾ gelungen ist, das Zinn, wenn es in Form von Alkalisulfostannat vorliegt, glatt in das Ammoniumdoppeloalat überzuführen, lasse ich das Zinn jetzt immer aus der Lösung des Ammoniumdoppeloalats abscheiden und bestimmen. Diese Methode ist derjenigen, bei welcher das Zinn durch Elektrolyse des Ammoniumsulfostannats ermittelt wird, weit überlegen.

Nach der letzteren Methode scheidet sich das Zinn sehr häufig schwammig aus, wodurch das Auswaschen und Trocknen sehr erschwert wird²⁾ und, was noch schlimmer ist, die Platinelektroden werden stark angegriffen.³⁾ Nach der Oxalatmethode aber scheidet sich das Zinn stets als silberweiße, an der Kathode fest anhaftende Metallschicht ab.

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

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Medicus & Mebold, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, S. 690.

³⁾ Ost. Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 327.

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

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

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

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind tadellos.

Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Man bewirkt die Trennung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung obiger Metalle, wodurch Arsen, Antimon und Zinn als Sulfide gefällt werden, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Liegt eine Legierung obiger Metalle vor, oder Sulfosalze derselben, so kann man Arsen, Antimon und Zinn leicht durch Erhitzen im Chlorstrom von den übrigen Metallen trennen, indem die Chloride der ersteren leicht, die übrigen dagegen schwer flüchtig sind.

Ein Beispiel hiefür ist die Fahlerzanalyse, siehe diese.

Trennung des Arsens, Antimons und Zinns von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut.

Befinden sich die Metalle in Lösung, so fällt man sie mittels Schwefelwasserstoff als Sulfide aus und behandelt diese nach dem Filtrieren und Waschen mit Schwefelalkalien. Bei Anwesenheit von Quecksilber wendet man Schwefelammonium, bei Abwesenheit desselben farbloses Schwefelnatrium oder Schwefelkalium an (vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 149).

Sind die Metalle dieser Gruppe in Form von Legierungen vorhanden (Arsen und Quecksilber kommen hier selten in Betracht), so trennt man Antimon und Zinn von den übrigen Metallen durch Behandeln der Legierung mit Salpetersäure. Hierbei wird alles Zinn als in verdünnter Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure und das Antimon fast ganz als unlösliche Antimonsäure abgeschieden. Der geringe Rest des letzteren und die übrigen Metalle dieser Gruppe scheidet man aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff als Sulfide ab und nimmt dann die Trennung mittels Schwefelalkalien vor.

Wir wollen die Trennung des Zinns von den übrigen Metallen dieser Gruppe an der Hand eines praktischen Beispiels illustrieren.

Analyse der Bronzen.

Unter Bronze versteht man eine Legierung von Zinn und Kupfer von verschiedener Zusammensetzung. Außerdem enthalten die Bronzen fast immer geringere oder größere Beimengungen von Blei, Aluminium, Eisen, Mangan, Zink und sehr häufig Phosphor.

Ausführung: Ca. 0.5–1 g der Legierung, in Form von Bohrspänen, ¹⁾ behandelt man in einem Becherglase mit 6 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5, fügt 3 *ccm* Wasser hinzu und bedeckt sofort mit einem Uhrglase. Hat die Reaktion nachgelassen, so erhitzt man zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt mit 50 *ccm* siedenden Wassers, läßt den Niederschlag, der alles Zinn, die Phosphorsäure und immer geringe Mengen Kupferoxyd enthält, völlig absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, verbrennt im Porzellantiegel und wägt. Man erhält so die Summe des $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 +$ fremdes Oxyd. Um das fremde Oxyd (hauptsächlich Kupferoxyd) zu ermitteln, schmilzt man den Niederschlag mit einem Gemenge von Soda und Schwefel, wie dies Seite 165 angegeben ist. Die bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser zurückbleibenden Sulfide werden nach dem Filtrieren und Waschen durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyd übergeführt und

¹⁾ Da die Bohrspäne meist durch Öl verunreinigt sind, so wäscht man sie vor dem Abwägen mit reinem, über Pottasche destilliertem Äther, trocknet bei ca. 80° C und wägt erst nach dem Erkalten im Exsikkator ab. Das Auswaschen mit Äther wird am besten in einem Soxhlets Fettextraktionsapparat bewerkstelligt (Fig. 38). In die Extraktionsröhre bringt man die Bohrspäne, füllt die Röhre nicht ganz bis zur Biegung b des seitlichen Heberrohres mit Äther an und setzt den Kühler K auf, wie in der Figur angegeben. Hierauf gießt man noch 20–30 *ccm* Äther in den Kolben und erwärmt gelinde auf einem Wasserbade. Der Ätherdampf geht durch das weite seitliche Rohr nach dem Kühler K, wo er kondensiert wird und auf die Späne herabtröpft. Sobald der Äther im Rohre die Höhe b erreicht hat, fließt er durch das Heberrohr wieder in den Kolben zurück, worauf die Destillation von neuem beginnt etc. Nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde ist alles Fett von den Spänen entfernt.

gewogen. Zieht man das so gefundene Gewicht von obiger Summe ab, so erhält man das Gewicht des $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$. Um das SnO_2 zu ermitteln, bestimmt man, wie weiter unten angegeben, nach Oettel in einer besonderen Probe das P_2O_5 und zieht dessen Gewicht von dem des $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ ab.

Die erhaltenen fremden Oxyde löst man in wenig Salpetersäure (bei Anwesenheit von Fe_2O_3 ist ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nötig) und fügt die Lösung zum Filtrat der unreinen Zinnsäure, dampft, nach Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, so weit als möglich im Wasserbade ein und erhitzt hierauf über freier Flamme, bis schwere, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten fügt man 50 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Alkohol hinzu, filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab und bestimmt dessen Gewicht nach Seite 127. Das Filtrat vom Bleisulfat befreit man durch Erwärmen von Alkohol, scheidet das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ab und bestimmt es nach Seite 135 als Cu_2S . Im Filtrat des Kupfersulfids können sich Eisen, Aluminium und Zink (eventuell auch Mangan) befinden. Man verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, oxydiert durch Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und trennt Eisen und Aluminium von dem meist nur in geringen Mengen vorhandenen Zink durch doppelte Fällung mit Ammoniak,¹⁾ wobei Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt, die nach Seite 88 getrennt und bestimmt werden. Das Zink fällt man aus dem Filtrat, nach Ansäuern mit Essigsäure, bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert, löst in Chlorwasserstoff, verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene, verwandelt durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd, nach Volhard (vgl. S. 107), in Oxyd und wägt.

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

¹⁾ Bei Anwesenheit von größeren Zinkmengen ist obige Trennung nicht genau. In diesem Falle versetzt man das Filtrat vom Kupfersulfid mit Natriumacetat, erwärmt auf 60°, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt, nach Filtration des Schwefelzinks, Eisen und Aluminium, wie oben angegeben. War aber Mangan in der Bronze vorhanden, so trennt man dieses von Eisen und Aluminium nach einer der auf Seite 111 oder 113 angegebenen Methoden.

²⁾ Chemiker-Zeitung (1896), S. 19.

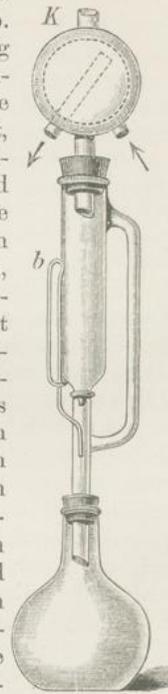


Fig. 38.

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



während sich das P_2O_5 als Kaliumphosphat in der Schmelze befindet.

Durch geschicktes Schwenken des Tiegels während des Schmelzens gelingt es leicht, die kleinen geschmolzenen Zinnkügelchen zu einem größeren Regulus zu vereinigen, wodurch die nachherige Filtration bedeutend erleichtert wird. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure (unter der Kapelle), kocht, um die Blausäure zu vertreiben, sättigt, weil fast immer kleine Mengen Kupfer und Zinn in der Lösung vorhanden sind, mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Das Filtrat wird nun durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, ammoniakalisch gemacht und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen filtriert man letzteres, wäscht mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak, trocknet, führt durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über und wägt.

Sehr elegant lassen sich die gewöhnlichen Bronzen, wie folgt, analysieren: Man zersetzt die Legierung, wie vorhin angegeben, mit Salpetersäure, filtriert die Metazinnsäure ab und unterwirft das Filtrat der Elektrolyse, wobei man eine mattierte Platinschale als Kathode und eine mattierte Scheibenelektrode als Anode benützt. Beide werden vor dem Versuch gewogen. Man elektrolysiert mit einem Strom von 0.2 bis 0.25 Ampère in der Kälte und wäscht nach zwölf Stunden ohne den Strom zu unterbrechen. An der Anode befindet sich alles Blei als PbO_2 und an der Kathode alles Kupfer. In der abgeheberten Lösung befindet sich Eisen, Aluminium und Zink, die, wie oben angegeben, bestimmt werden. Den Phosphor bestimmt man in einer besonderen Probe, wie soeben geschildert, nach Oettel.

Bemerkung: Ganz exakt wird diese Methode nur dann, wenn man das in der Metazinnsäure befindliche Kupferoxyd, wie in der vorigen Methode angegeben, durch Schmelzen der unreinen Metazinnsäure mit Soda und Schwefel abscheidet, in Salpetersäure löst und dem Hauptfiltrat zusetzt.

Trennung der Sulfosäuren voneinander.

1. Arsen von Antimon.

a) Methode von Bunsen.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine schwachsaure Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte und vertreibt sofort den Überschuß des Schwefelwasserstoffes durch Einleiten von Luft, so fällt das Antimon quantitativ als Pentasulfid, während das Arsen in Lösung bleibt und durch Filtration getrennt wird.

Ausführung: Arsen und Antimon seien als arsenige und antimonige Säure in Lösung. Man fällt beide durch Schwefelwasserstoff, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Hierauf bringt man mittels eines Spatels den größten Teil des Niederschlages in einen Porzellantiegel von 150 bis 200 *ccm* Inhalt und löst den auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlag durch Aufträufeln von reiner, warmer, verdünnter Kalilauge. Die Lösung wird in dem Tiegel, in welchem sich die Hauptmenge des Niederschlages befindet, aufgefangen und noch 3—5 *g* festes, reines Ätzkali hinzugefügt, wobei der Niederschlag sich klar löst.²⁾

Nun bedeckt man den Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglase und leitet auf dem Wasserbade so lange Chlor ein, bis alles Alkali zersetzt ist, wozu $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde hinreichend sind. Durch diese Operation sind das Arsenit und Antimonit zu Arseniat und Antimonat oxydiert worden, außerdem haben sich größere Mengen Kaliumchlorat gebildet. Nun fügt man mit einer Pipette sorgfältig konzentrierte Salzsäure tropfenweise, unter beständigem Erwärmen hinzu, bis alles Chlorat zerstört ist und kein Chlor mehr entweicht, entfernt jetzt das Uhrglas, dampft die Flüssigkeit auf die Hälfte ein, ersetzt das Verdampfte durch konzentrierte Salzsäure und verdampft wieder auf die Hälfte. Den Tiegelinhalt spült man mit sehr verdünnter Salzsäure in ein geräumiges Becherglas, verdünnt mit Wasser auf ca. 600 *ccm* und versetzt die Lösung für jedes Dezi-gramm oder weniger der darin zu erwartenden Antimonsäure mit 100 *ccm* frisch bereitetem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Es entsteht sofort oder nach ganz kurzer Zeit der orangegefärbte Niederschlag von Antimonpentasulfid. Nun leitet man unverzüglich einen stürmischen, durch Watte filtrierten Luftstrom durch, bis jeder

¹⁾ Ann. d. Ch. und Pharm. 192 (1878), S. 305.

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

Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden ist, wozu ca. 20 Minuten erforderlich sind. Um hiebei Verluste zu vermeiden, wendet man ein geräumiges Becherglas an, welches mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt ist. Der Niederschlag von Antimonpentasulfid, der noch Spuren von Arsenpentasulfid enthalten kann, wird nochmals in Kalilauge gelöst und die obige Operation wiederholt. Der jetzt erhaltene Niederschlag ist reines Antimonpentasulfid. Man filtriert ihn durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf 280° im Kohlen säurestrom (vgl. S. 158, Fig. 36) und wägt als Sb_2S_5 .¹⁾

Um das Arsen zu bestimmen, fügt man zu den vereinigten, durch Verdampfen etwas konzentrierten Filtraten einige Tropfen Chlorwasser und leitet bei Wasserbadtemperatur anhaltend Schwefelwasserstoffgas ein (6—8 Stunden), entfernt dann vom Wasserbade, leitet aber bis zum Erkalten einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff durch. Nun läßt man den Niederschlag einen Tag lang sich absetzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol (dreimal), dann viermal mit einem Gemenge von reinem Schwefelkohlenstoff und Alkohol und zum Schlusse dreimal mit Alkohol, trocknet bei $110^{\circ} C$ und wägt als As_2S_5 .

Bemerkung: Enthält die Lösung keinen sehr großen Überschuß an Schwefelwasserstoff, so ist der Arsenniederschlag stets trisulfidhaltig und deshalb ist es sicherer, das Arsensulfid durch ein gewöhnliches Filter zu filtrieren, den Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu lösen,²⁾ nach Seite 154 durch Magnesiamixtur zu fällen und als $Mg_2As_2O_7$ zu wägen.

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

b) Methode von Fred. Neher.³⁾

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

¹⁾ Bunsen verwandelt das Antimonpentasulfid nicht in Trisulfid, sondern wägt das Pentasulfid als solches, nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff. Da das Antimonpentasulfid Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgeben kann, so ist obige Behandlungsweise die bessere. Nach Braun (Michaelis, Anorg. Ch., V. Aufl., Bd. 2, S. 598) wird sogar das Sb_2S_5 durch längeres Behandeln mit CS_2 bis zu Sb_2S_3 entschwefelt.

²⁾ Zu diesem Zwecke bringt man so viel von dem Niederschlag wie möglich in ein Becherglas, löst den am Filter haftenden Anteil des Niederschlages in warmem Ammoniak und läßt die Lösung zu der Hauptmenge des Niederschlages in Becherglase fließen, erwärmt, bis der ganze Niederschlag in Lösung geht, fügt dann für je 0.1 g As_2S_5 30—50 ccm reines 3%iges H_2O_2 hinzu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und hierauf 10 Minuten lang zum Sieden.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1803), S. 45.

sauren Lösung durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff das Arsen quantitativ als Pentasulfid, das Antimon dagegen nicht gefällt wird.

Ausführung: Es liege ein Niederschlag, bestehend aus Arsen- und Antimontrisulfid vor. Man löst in Kalilauge und oxydiert mit Chlor, genau wie bei der vorigen Methode beschrieben. Die schließlich erhaltene saure, von Chlorat befreite Lösung spült man in einen Erlenmeyerkolben und kühlt mit Eis ab. Ebenso kühlt man in einer besonderen Flasche konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.20 ab. Haben beide Lösungen 0° angenommen, so gießt man langsam zu der Arsenantimonlösung das doppelte Volum an starker Salzsäure. In diese kalte Lösung leitet man 1½ Stunden lang einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, verstopft hierauf den Kolben und läßt 1—2 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht zunächst mit Salzsäure (1 Vol. Wasser + 2 Vol. konzentrierte Salzsäure), bis 1 ccm des Filtrats, nach starkem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Fällung gibt, hierauf mit Wasser und schließlich mehrmals mit heißem Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt als As_3S_5 .¹⁾

Das Filtrat vom Arsensulfid verdünnt man stark mit Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet und erhitzt auf 280° C im Kohlensäurestrom und wägt als Sb_2S_3 (vgl. S. 157).

c) Die Weinsäuremethode.

Prinzip: Die Trennung beruht darauf, daß durch Magnesia-mixtur aus einer weinsäurehaltigen Lösung von Alkaliarseniat und -antimonat Arsen allein gefällt wird.

Ausführung: Man oxydiert die Sulfide, wie oben sub a geschildert, durch Lösen in Kalilauge und Einleiten von Chlor. Zu der erhaltenen sauren Lösung fügt man Weinsäure und hierauf Ammoniak im Uberschusse, wobei keine Trübung entstehen soll. Entsteht eine solche, so fehlt es an Weinsäure. In diesem Falle gießt man die klare Lösung ab, bringt den Niederschlag durch Erwärmen mit Weinsäure in Lösung und gießt dann beide Lösungen zusammen. Zu der klaren ammoniakalischen Lösung setzt man unter Umrühren Magnesia-mixtur (vgl. S. 154, Fußnote), läßt 12 Stunden stehen,

¹⁾ Arbeitet man ohne Eiskühlung, so enthält das Arsenpentasulfid geringe Mengen Trisulfid, wodurch natürlich die Resultate etwas zu niedrig ausfallen. Handelt es sich um den höchsten Grad von Genauigkeit, so ist zu empfehlen, den abfiltrierten Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder in rauchender Salpetersäure zu lösen und nach S. 154 als $Mg_2As_2O_7$ zu bestimmen.

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

Bemerkung: Nach der oben beschriebenen Methode läßt sich das Arsen auch von Zinn trennen, nur bedarf es, um die Zinnsäure in Lösung zu halten, mehr Weinsäure als bei Anwesenheit von Antimon.

d) Methode E. Fischer¹⁾ modifiziert von M. Rohmer²⁾.

Prinzip: Diese Methode beruht darauf, daß Arsentrichlorid im heißen Chlorwasserstoffstrom leicht, Antimonchlorid dagegen nicht flüchtig ist. Liegt das Arsen als Arsensäure vor, was meistens der Fall ist, so muß die Destillation bei Gegenwart von Reduktionsmitteln,³⁾ vorgenommen werden.

Ausführung: Man verwendet hiezu den in Fig. 38 abgebildeten Apparat. Im Gange der Analyse hat man in der Regel das Arsen und Antimon als Sulfide abgeschieden, welche man, wie bei den vorhergehenden Methoden beschrieben, in Kalilauge löst und mit Chlor oxydiert. Anstatt die Oxydation mit Chlor vorzunehmen, kann man die alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffperoxyd oder Kaliumperkarbonat kochen. Wird die letztere Methode der Oxydation angewendet, so muß das Kochen so lange fortgesetzt werden, bis kein Sauerstoff mehr entweicht.

Nun wird die auf die eine oder andere Art oxydierte Lösung mittels eines langstieligen Trichters in den 500 *ccm* fassenden Destillierkolben A gebracht, in welchem sich 1.5 *g* Kaliumbromid⁴⁾ befinden, und mit rauchender Salzsäure auf ca. 200 *ccm* verdünnt. Hierauf stellt man den Apparat wie in Fig. 39 ersichtlich zusammen. Die Vorlage V, ein etwa 1.5—2 *l* fassender Kolben, der von

¹⁾ E. Fischer (Zeitschr. f. anal. Ch. 21 (1882), S. 266) war der erste, der die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs zur Trennung des Arsens von Antimon verwendete.

²⁾ M. Rohmer (B. B. 34 (1901), S. 33 und 1565).

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

⁴⁾ Statt des Kaliumbromids kann man Bromwasserstoff, den man durch vorherige Mischung von 1 *g* Brom und schwefeliger Säure sich bereitet, anwenden. Man darf das Brom nicht zuerst in den Kolben A geben, um durch Einleiten von SO_2 die Bildung von HBr zu bewirken, weil es vorkommen kann, daß durch die zuerst durch den Apparat streichende Luft Bromdämpfe in die Vorlage gelangen und das später übergehende $AsCl_3$ wieder oxydieren, was für die spätere Bestimmung des Arsens als Trisulfid oder durch Titration hinderlich ist.

dem vom Kühler abfließenden Wasser kalt gehalten wird, beschickt man mit 800 *ccm* destilliertem Wasser. Jetzt destilliert man in einem lebhaften Strome von Chlorwasserstoff ¹⁾ unter fortwährendem Zuleiten von wenig Schwefeldioxyd in etwa $\frac{3}{4}$ Stunde bis auf 40 *ccm* ab. Nun entfernt man die Flamme und öffnet die zwischen den beiden Gasentwicklern angebrachten T-Stücke (um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit der Waschflaschen zu verhindern) und spült den Vorstoß in die Vorlage hinein.

Nun erneuert man die Vorlage und führt eine zweite Destillation aus, um ganz sicher zu sein, alles Arsen übergetrieben zu haben. ²⁾ Zur Bestimmung des Arsens verdünnt man den Inhalt beider Vorlagen mit heißem Wasser auf ca. 1 $\frac{1}{4}$ *l* und erhitzt zum Sieden unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 , wie dies in Fig. 40 ersichtlich ist, bis kein SO_2 mehr entweicht. Nach dem Erkalten fällt man das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsentrisulfid, welches durch einen Gooch tiegel filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf, um beigemengten Schwefel zu entfernen, nach S. 124 oder 161 mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wird.

¹⁾ Ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit findet nicht statt; droht dieses aber infolge Versehens, so läßt man etwas mehr SO_2 durch den Apparat gehen.

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

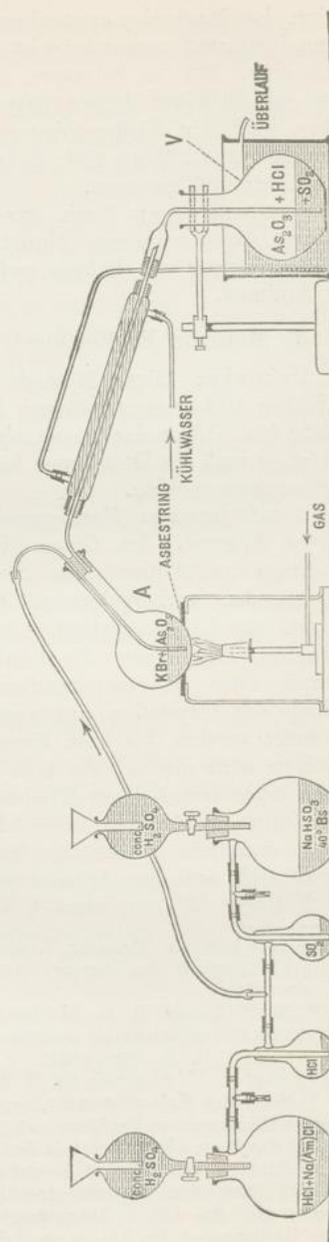


Fig. 39.

Der schwefelfreie Niederschlag wird nun bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet und als As_2S_3 gewogen.

Bestimmung des Arsens durch Titration.

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

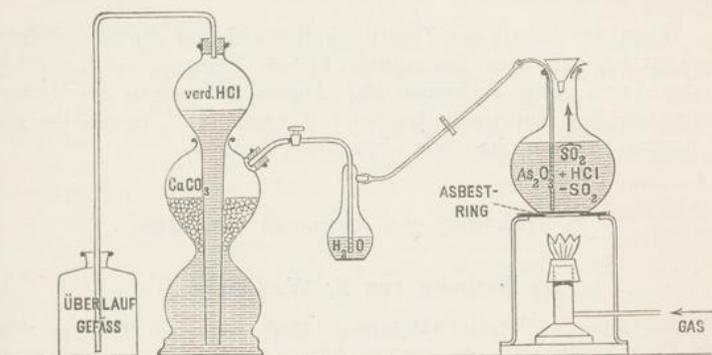


Fig. 40.

von SO_2 befreite Flüssigkeit mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, festes reines Kaliumhydroxyd bis zur Rotfärbung, dann einige Tropfen Salzsäure, bis zur Entfärbung und schließlich ca. 20 g Natriumbikarbonat zugeben und mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung ¹⁾ nach Seite 523 titriert.

Zur Bestimmung des Antimons versetzt man den Inhalt des Destillierkolbens A mit 2—3 g Weinsäure und spült hierauf das ganze in einen Erlenmeyerkolben und kocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd bis zur völligen Vertreibung des Schwefeldioxyds. ²⁾ Nun hat man es in der Hand, das Antimon gravimetrisch als Trisulfid, nach Seite 156, oder volumetrisch durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung nach Seite 524 zu bestimmen.

¹⁾ Da der Titer der Jodlösung mit der Menge der Flüssigkeit variiert, so stellt man die Jodlösung ein mit einer $\frac{1}{10}$ n. arsenige Säurelösung, die man mit ebensoviel Wasser verdünnt, als beim eigentlichen Versuch vorhanden ist.

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

Bestimmung des Arsengehaltes der Handelsschwefelsäure nach M. Rohmer.¹⁾

Man beschickt den Destillierkolben A (Fig. 40) mit ca. 30 *ccm* konzentrierter Salzsäure und etwas HBr oder KBr und gießt dann durch eine mittels eines kurzen Gummischlauches am oberen Ende des Einleitungsrohres befestigten Trichters, 50—100 *g* der Säure (Differenzwägung) noch hinzu,²⁾ spült Trichter und Rohr mit starker Salzsäure nach, destilliert.

Wenn der Inhalt des Destillierkolbens bis auf die Schwefelsäure eingeeengt ist, hält man ihn mittels kleiner Flamme so lange heiß, bis das Arsen völlig entwichen ist. Dieses ist wegen der höheren Temperatur des Kolbeninhaltes bei 1 *g* Arsen in $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

2. Trennung des Antimons von Zinn.

a) Methode von F. W. Clarke.³⁾

Von allen bis jetzt bekannten Methoden der Trennung des Antimons von Zinn ist diese die sicherste. Sie beruht darauf, daß das Antimon aus stark oxalsaurer Lösung in der Hitze vollständig durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird, während Stannisalze nicht gefällt werden. Stannosulfid wird wohl durch Oxalsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; es bildet sich aber dabei unlösliches, kristallinisches Stannooxalat, weshalb man dafür sorgen muß, daß das Zinn in Form von Stannisalz zugegen ist.

Ausführung: In der großen Mehrzahl der Fälle wird es sich darum handeln, Antimon und Zinn, nach vorangegangener Trennung beider von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe mittels Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, aus der Lösung der Sulfosalze zu fällen. Man verfährt, nach Versuchen, die F. Henz in diesem Laboratorium ausgeführt hat, wie folgt:

¹⁾ Privatmitteilung von M. Rohmer.

²⁾ Beim Einfließen der starken Schwefelsäure schon findet zuweilen Destillation statt. Niemals darf im offenen Kolben Schwefelsäure mit starker Salzsäure gemischt werden, weil sich sonst ein Teil des als As_2O_3 vorhandenen Arsens mit den entweichenden Dämpfen verflüchtigen würde.

³⁾ B. B. 34 (1901), S. 33.

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

Man bringt die Alkalisulfosalzlösung, welche nicht mehr als 0.3 g des Metallgemisches enthalten darf, in einen 500 *ccm* fassenden Becher von Jenenser Glas und fügt eine Lösung von 6 g reinstem Kaliumhydroxyd und 3 g Weinsäure hinzu. Hierauf läßt man langsam doppelt so viel reinstes 30%iges Wasserstoffperoxyd zufließen, als nötig, um die Lösung vollständig zu entfärben. Nun erhitzt man einige Minuten zum Sieden, um etwa vorhandenes Thiosulfat in Sulfat überzuführen und den größten Teil des überschüssigen Wasserstoffperoxyds zu zerstören. Sobald die Sauerstoffentwicklung nachläßt, läßt man etwas abkühlen und fügt für je 0.1 g des Metallgemisches, bei aufgelegtem Uhrglase, vorsichtig eine heiße Lösung von 5 g reinster, umkristallisierter Oxalsäure hinzu, wobei eine reichliche Gasentwicklung ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) stattfindet. Um die letzten Anteile des Wasserstoffperoxyds völlig zu zerstören, erhitzt man die Flüssigkeit 10 Minuten zum kräftigen Sieden. Nun leitet man in die siedende¹⁾ Flüssigkeit, deren Volum 80—100 *ccm* betragen soll, einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Zunächst entsteht eine weiße Trübung, aber nach 5—10 Minuten färbt sich die Lösung orange und dann beginnt das Antimonsulfid rasch auszufallen. Von diesem Punkte an gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heißem Wasser auf 250 *ccm*. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, setzt aber das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch 10 Minuten lang fort. Nun wird die überstehende Flüssigkeit durch einen Goochtiegel gegossen und der Niederschlag zweimal mit 1%iger, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Oxalsäurelösung und zweimal mit sehr verdünnter, heißer, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure dekantiert, worauf der Niederschlag mit der zuletzt genannten Waschflüssigkeit in den Tiegel gespült wird. Nun wird der Niederschlag nach Seite 158 durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in Sb_2S_3 übergeführt und gewogen.

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

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

¹⁾ Es ist unbedingt nötig, das Antimon aus siedend heißer Lösung zu fällen. Geschieht die Fällung aus kalter Lösung, so enthält das Antimonsulfid beträchtliche Mengen Zinnsulfid.

Angewandt		Gefunden	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
0·0463	0·2555 ¹⁾	0·0462	0·2532
0·0463	0·2041	0·0463	0·2005
0·0463	0·1017	0·0461	0·1011
0·0463	0·1017	0·0462	0·1001
0·0924	0·2041	0·0922	0·2020
0·0924	0·0103	0·0923	0·0113
0·1855	0·1017	0·1853	0·0999

Bemerkung. Der große Vorteil der Henzschens Modifikation der Clarkeschen Trennung besteht darin, daß sie nur eine einmalige Fällung des Antimonsulfids erfordert, während die frühere Methode nach zweimaliger Fällung immer noch zinnhaltiges Antimonsulfid lieferte. Ferner ist hervorzuheben, daß, nach der modifizierten Methode, die Bestimmung des Zinns sich viel eleganter ausführen läßt als nach der alten Methode, bei welcher das Zinn als Zinnsulfid abgeschieden und durch Rösten in SnO_2 verwandelt und gewogen wird.

Nach Vortmann und Metzel²⁾ läßt sich das Antimon aus salzsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung mittels Schwefelwasserstoff trennen. Antimon wird gefällt, Zinn bleibt in Lösung.

b) Methode von H. Rose.

Prinzip: Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Natriummetantimonats und der Löslichkeit des Natriumstannats in verdünntem Alkohol.

Ausführung:

a) Beide Metalle seien in Form von Legierung vorhanden.

Man behandelt die Legierung mit Salpetersäure, wodurch Antimon und Zinn als Oxyde abgeschieden werden (vgl. S. 163). Dieses Oxydgemisch wird abfiltriert, mit ammonitrathaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, so viel von dem Niederschlag wie möglich in einen geräumigen Silbertiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche der Hauptmasse zugesetzt und schwach gegläht. Hierauf setzt man die zehn- bis zwölffache Menge reinen Ätznatrons und ein wenig Natriumnitrat, oder besser Natriumperoxyd hinzu, stellt den Silbertiegel, zum Schutz gegen die Flamme, in einem Porzellantiegel, schmilzt und erhält ca. 20 Minuten über voller Flamme im Fluß. Nach dem Erkalten legt man

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

²⁾ Z. f. analyt. Ch. 44 (1905), S. 525.

den Tiegel in eine geräumige Porzellanschale und behandelt mit heißem Wasser, bis der Schmelzkuchen zerlegt und das Ungelöste nur aus feinem Mehl besteht. Jetzt fügt man $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 zu, rührt gehörig um und filtriert nach zwölfstündigem Stehen. Die an der Schalenwandung haftenden Anteile des Niederschlages spült man mit verdünntem Alkohol (1 Volumen Alkohol + 3 Volumen Wasser) auf das Filter. Das Natriummetantimonat muß mit stärkerem Alkohol (1 Vol. Alkohol + Vol. Wasser), dann mit solchem bestehend aus 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser und endlich mit noch stärkerem, 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser,¹⁾ ausgewaschen werden, bis etwas von der abfiltrierten Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser keine Gelbfärbung (Schwefelzinn) mehr gibt.

Bei Gegenwart von viel Zinn und wenig Antimon erreicht man durch ein einmaliges Schmelzen der Oxyde mit Ätznatron keine vollständige Trennung. Das durch Alkohol abgeschiedene Natriumpyrostibiat ist stets zinnhaltig. Man muß daher die Trennung ein zweites Mal vornehmen. Zu diesem Zwecke wird das abfiltrierte Gemenge der Natriumsalze nach dem Trocknen in einen Silbertiegel gebracht. Das Filter aber behandelt man in einem Porzellantiegel wiederholt mit rauchender Salpetersäure, bis zur völligen Oxydation des Filters und verreibt schließlich alle Salpetersäure durch Erhitzen im Luftbade. Nun wird der Inhalt des Tiegels mit ganz wenig Natronlauge aufgeweicht und mittels Wasser in den Silbertiegel zur Hauptmasse gespült und das Wasser durch Erhitzen im Wasserbade, und schließlich im Luftbade vollständig vertrieben. Dann setzt man 10 g festes Ätznatron hinzu, schmilzt und behandelt die Schmelze, wie oben angegeben.

Das nun zinnfreie Natriummetantimonat spült man vom Filter mit einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Weinsäure,¹⁾ worin es sich leicht löst. Aus dieser Lösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, welches nach Seite 157 bestimmt wird. Zur Bestimmung des Zinns wird das alkoholische Filtrat durch gelindes Erwärmen vom Alkohol befreit, schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Zinn durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, das man nach Seite 168, β in Oxyd verwandelt und wägt.

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

¹⁾ Zu sämtlichen alkoholischen Waschflüssigkeiten fügt man einige Tropfen Natriumkarbonatlösung hinzu.

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

andere Metalle enthalten, deren Oxyde, bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure, zum Teil mit dem Zinn- und Antimonoxyd abgeschieden werden, so wird das Natriummetantimonat durch diese verunreinigt und die Antimonbestimmung fällt zu hoch aus. In diesem Falle verfährt man am besten nach W. Hampe¹⁾ wie folgt:

Man löst die Legierung, wie weiter unten bei der Analyse des Lagermetalles angegeben, in Königswasser und trennt das Zinn und Antimon von den übrigen Metallen mittels farblosen Schwefelnatriums. Aus der Lösung der Sulfosalze fällt man das Antimon- und Zinnsulfid durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert, wäscht und löst in möglichst wenig warmem Schwefelnatrium. Nach dem Erkalten fügt man zu der konzentrierten Lösung Natriumperoxyd in kleinen Mengen hinzu, bis die Lösung farblos wird und auf erneuerten Zusatz von Natriumperoxyd deutliche Sauerstoffentwicklung stattfindet. Durch diese Behandlung entsteht Natriumantimonat, welches sich zum Teile ausscheidet, während das Zinn in Lösung bleibt. Zur vollständigen Abscheidung des Antimons versetzt man die Lösung mit $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Analyse von Lagermetall nach Rössing.²⁾

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

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

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

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

¹⁾ Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. (1902), XLI, S. 1.

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

3. Trennung des Arsens von Zinn.*

a) Nach Fred. Neher.¹⁾

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

b) Methode von W. Hampe.²⁾

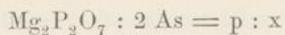
Man löst die frisch gefällten Sulfide in frischbereitetem Schwefelammonium, verdampft die Lösung fast zur Trockene, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler,³⁾ fügt Weinsäure und Ammoniak hinzu und fällt das Arsen mit Magnesiummischung als Magnesiumammoniumarseniat nach Seite 154. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, einmal mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gewaschen und, um etwa beigemengte Magnesia zu entfernen, in Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Ammoniak abermals gefällt, nach weiteren 12 Stunden wieder filtriert und völlig mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ausgewaschen.

Diesen Niederschlag kann man nun nach Seite 154 in Magnesiumpyroarseniat verwandeln und wägen. Anstatt aber diese ziemlich mühsame Umwandlung in Pyroarseniat vorzunehmen, löst Hampe den Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid aus, filtriert, bestimmt in dem eingedampften Filtrat das Magnesium nach Seite 57 oder 58 als Magnesiumpyrophosphat und berechnet aus dem Gewichte (p) des letzteren das Arsen nach dem Ansatz:

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. (1893), XXXII, S. 45.

²⁾ Chem. Ztg. (1894), 18, S. 1900.

³⁾ Damit kein Verlust durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid entstehen kann.



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

oder

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

4. Trennung des Antimons von Arsen und Zinn.

a) Nach Rose.

Sind die Metalle in Lösung, so werden sie mit Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, mit rauchender Salpetersäure in einem geräumigen bedeckten Becherglase bis zur völligen Oxydation des Schwefels behandelt, hierauf in eine Porzellanschale gespült und die überschüssige Säure in einem Wasserbade vertrieben. Den fast trockenen Eindampfrückstand versetzt man mit starker Natronlauge und bringt das Ganze ohne Verlust in einen Silbertiegel, fügt noch festes Natriumhydroxyd hinzu, trocknet im Luftbade, schmilzt¹⁾ und erhält etwa 20 Minuten im Schmelzen über einen Teclubrenner. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, fügt $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolums an Alkohol vom spezifischen Gewichte 0.833 hinzu, um das Natriummetantimonat völlig abzusecheiden, filtriert nach zwölfstündigem Stehen und verfäht dann mit dem Niederschlag nach Seite 183. Das Filtrat, welches alles Arsen und Zinn enthält, säuert man mit Salzsäure an, wobei Zinnarseniat ausgefällt wird, sättigt, ohne den Niederschlag zu filtrieren, mit Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag von Arsen- und Zinnsulfid ab, oxydiert mit Salzsäure und Kaliumchlorat und trennt das Arsen von Zinn, wie oben angegeben, nach Seite 185.

b) Nach Hampe.

Man oxydiert die noch feuchten Sulfide wie auf Seite 185, *b* beschrieben und bestimmt das Arsen, wie daselbst angegeben.

Aus den vereinigten Filtraten vom Magnesiumammoniumarseniat fällt man nach dem Ansäuern Antimon und Zinn durch Schwefelwasserstoff und trennt diese nach Clarke (vgl. S. 180) oder nach Rose (vgl. S. 182).

Anhang zur Schwefelwasserstoffgruppe.

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

¹⁾ Zum Schutze gegen die Flamme stellt man den Silbertiegel in einen Porzellantiegel.

Gold = Au; At.-Gew. = 197.2.

Bestimmungsform: Stets als Metall. Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden:

1. Das Gold befindet sich in Lösung.
2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.
3. Das Gold ist als Erz vorhanden.

1. Das Gold befindet sich in Lösung.

In fast allen Fällen scheidet man das Gold aus seinen Lösungen als Metall ab, das nach dem Filtrieren und Waschen gewogen wird.

Bei der Abscheidung des Goldes kommen folgende Reduktionsmittel in Betracht: Ferrosulfat, Oxalsäure, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd. Soll das Gold mittels Ferrosulfat oder Oxalsäure ausgefällt werden, so darf die Lösung keine freie Salpetersäure enthalten. Enthält sie solche, so entfernt man sie durch mehrmaliges Verdampfen der Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und verdünnt nachher mit Wasser. Zu dieser verdünnten Lösung setzt man einen großen Überschuß von klarer Ferrosulfatlösung, bedeckt und erhitzt mehrere Stunden im Wasserbade, filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis alles Eisen entfernt ist, dann mit reinem Wasser, trocknet, bringt so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein, fügt die Asche der Hauptmasse hinzu, glüht und wägt. Auf diese Weise läßt sich das Gold von fast allen Metallen, auch von Platin, quantitativ trennen, nicht aber von Silber. Bei Gegenwart von Silber, das übrigens in chlorwasserstoffhaltiger Lösung nicht vorhanden sein kann, fällt man das Silber durch Zusatz von Salzsäure als Chlorsilber, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben.

Zur Ausfällung des Goldes mit Oxalsäure verdünnt man die schwachsaure Goldlösung mit Wasser, fügt Oxalsäure oder Ammonoxalat und ein wenig Schwefelsäure hinzu und läßt 48 Stunden bedeckt an einem warmen Orte stehen.

Das in gelben Blättchen abgeschiedene Gold wird filtriert und, wie oben angegeben, zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

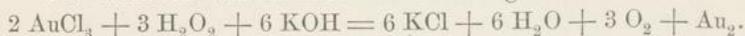
Abscheidung des Goldes mit Wasserstoffperoxyd (nach L. Vanino und L. Seemann).¹⁾

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

¹⁾ B. B. (1899), 32, S. 1968.

scheidet sich schon in der Kälte in kürzester Zeit alles Gold quantitativ mit schwarzer Farbe aus. Durch Kochen ballt sich das sehr fein zerteilte Gold zusammen und nimmt eine rotbraune Farbe an.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Scheidet man nach dieser Methode das Gold aus sehr verdünnten Lösungen ab, so erhält man es in so fein zerteiltem Zustande, daß es sich nicht gut filtrieren läßt. Kocht man aber die Lösung bis zum völligen Zerstören des überschüssigen Wasserstoffperoxyds und säuert dann mit Salzsäure an, so erhält man das Gold in leicht filtrierbarer Form. Nach dieser Methode läßt sich das Gold leicht von Platin trennen.

2. Das Gold ist mit Kupfer und Silber legiert.

Die Bestimmung des Goldes in Legierungen läßt sich am schnellsten und genauesten auf trockenem Wege ausführen. Das Prinzip der Methode ist sehr einfach:

Schmilzt man eine Goldsilberlegierung bei Luftzutritt mit Blei auf einer „Kupelle“ (einem äußerst porösen Tiegelchen aus Knochenasche), so oxydieren sich Blei und Kupfer, die Oxyde schmelzen und sickern in die poröse Kupelle ein, während alles Gold und Silber als Korn auf der Kupelle zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt und hierauf das Gold vom Silber durch Behandeln mit Salpetersäure trennt, wobei das Silber in Lösung geht, während das Gold zurückbleibt und gewogen wird. Zieht man das Gewicht des Goldes von dem des Goldsilberkornes ab, so erhält man das Gewicht des Silbers.

Zur Erlangung von richtigen Resultaten muß folgendes berücksichtigt werden. Durch die Kupellation der Legierung mit Blei geht stets etwas Edelmetall verloren, und zwar um so mehr, je mehr Blei verwendet und je höher hiebei erhitzt wird. Ferner sickern stets geringe Mengen des Edelmetalls in die Kupelle ein und dies um so mehr, je weniger Blei verwendet wird. Dieser Verlust ist aber bei weitem geringer als der, welcher durch Verwendung von zu viel Blei verursacht wird. Man muß daher bei jeder Goldkupellation einen unnötigen Überschuß an Blei vermeiden.

Die Erfahrung hat gelehrt, je reicher eine Goldsilberlegierung an Unedelmetall ist, desto mehr Blei ist zur Kupellation erforderlich. Ferner, bei der Scheidung des Silbers vom Gold mittels Salpetersäure ist zu beachten, daß sie nur dann quantitativ verläuft, wenn die Goldsilberlegierung auf 3 Teile Silber und mehr, 1 Teil Gold enthält. Sind weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold vorhanden,

so ist die Scheidung unvollkommen. In diesem Falle setzt man der Probe reines Silber (Feinsilber) hinzu, bis auf 3 Teile Silber 1 Teil Gold kommt. Man nennt diese Operation die Quartation oder Inquartation. Bei der Behandlung einer Goldsilberlegierung in Blechform, welche aus 3 Silber + 1 Gold besteht, mit Salpetersäure bleibt das Gold als zusammenhängendes braungefärbtes Blättchen zurück, bei mehr Silber als feines Pulver.

Aus dem Gesagten ist es klar, daß man nur dann genaue Resultate erhalten kann, wenn eine entsprechende Bleimenge zur Kupellation verwendet wird und das richtige Verhältnis zwischen Gold und Silber besteht, d. h. in anderen Worten, daß man die ungefähre Zusammensetzung der Legierung kennen muß, ehe man zur definitiven Bestimmung schreitet. Dieselbe wird ermittelt durch

Die Vorprüfung (Zehntelsprobe).

Zu diesem Zwecke heizt man die Muffel, Fig. 41, auf kirschrot, bringt eine Kupelle von 6 bis 7 g Gewicht¹⁾ ganz hinten in

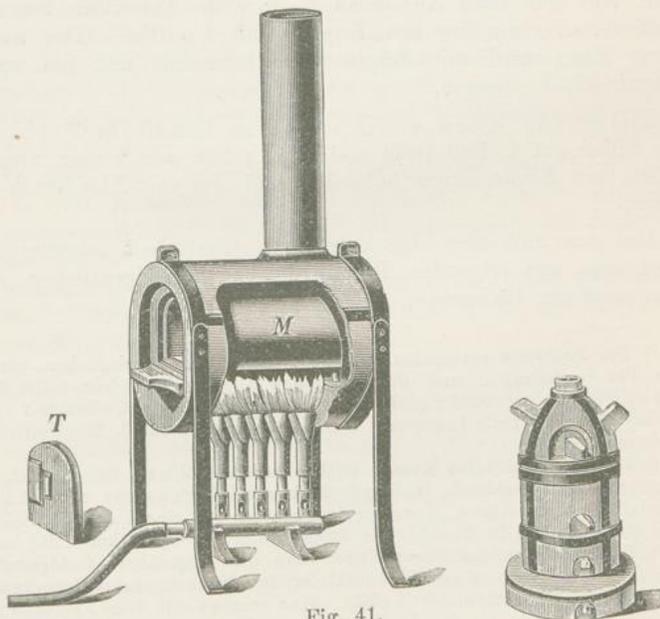


Fig. 41.

¹⁾ Eine gute Kupelle nimmt ihr eigenes Gewicht an Blei auf. Der Sicherheit halber nimmt man eine etwas schwerere Kupelle, als die abzutreibende Bleimenge. Fig. 42 stellt eine Kupelle samt Durchschnitt dar.

dieselbe, schließt die Muffeltür und erhitzt so lange, bis die Kupelle dieselbe Farbe, wie die Muffel angenommen hat. Nun legt man auf die Kupelle 5 g Blei, verschließt die Muffel, bis das Blei geschmolzen ist, setzt dann sofort (mit Hilfe einer langen Zange) 0.025 g¹⁾ der genau abgewogenen Legierung, die man in ein kleines Stück Bleifolie einwickelt, dazu und verschließt die Muffel, bis das Metall schmilzt und eine blanke Oberfläche zeigt. Mit Hilfe eines eisernen Hakens zieht man jetzt die Kupelle sorgfältig hervor, etwa bis in die Mitte der Muffel, und schiebt die Tür vor die Muffelöffnung, so aber, daß reichlicher Luftzutritt stattfinden kann.



Fig. 42.

Nach ungefähr 20 Minuten ist das Blei abgetrieben, was man an den „Blicken“²⁾ des Edelmetalles erkennen kann. Man nimmt die noch heiße Kupelle aus der Muffel heraus und beobachtet die Farbe des Kornes nach dem Erkalten.

a) Ist das Korn grüngelb oder dunkler, so enthält es weniger als 3 Teile Silber auf 1 Teil Gold. Ohne das Korn zu wägen, fügt man nach Augenmaß 4—6 Teile Feinsilber hinzu und kupelliert auf einer frischen Kupelle mit 1 g Blei. Das nun erhaltene Korn wird mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.

b) Ist das Korn rein weiß, so enthält es 3 bis mehr Teile Silber auf 1 Teil Gold und wird sofort, wie weiter unten angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold gewogen.

Hat man sich über den ungefähren Goldgehalt orientiert,³⁾ so erfährt man aus folgender Tabelle die bei der eigentlichen Probe zu verwendende Bleimenge.

¹⁾ Der Probierer verwendet, um die Rechnung zu vereinfachen, zum abwägen der Legierungen und der erhaltenen Körner des Edelmetalles besondere Gewichtsätze, wovon der größte Gewichtstein 0.25 g wiegt, aber mit „1000“ bezeichnet ist. 100 Teile Legierung würden demnach 0.025 g, 200 Teile 0.05 g etc. wiegen.

²⁾ Das „Blicken“ des Metalls ist das helle Aufblitzen, das eintritt, wenn die immer dünner werdende Bleioxydschicht schließlich berstet und das blanke Edelmetall durchschimmert. Kurz vor dem Blicken tritt eine deutliche Irisierung auf, so daß man nie in Zweifel sein kann, wann die Operation fertig ist.

³⁾ In den Versuchsstationen findet man den ungefähren Goldgehalt am Prüfstein, einem feinkörnigen Kieselschiefer, der durch intensive Imprägnation mit Kohle schwarz gefärbt ist (Lydit). Man erzeugt auf dem Prüfstein einen gleichmäßigen Strich mit der fraglichen Legierung und daneben Striche mit Legierungen von bekanntem Goldgehalt, behandelt die Striche gleichzeitig mit verdünntem Königswasser und beobachtet den Verlauf des Angriffs; Legierungen von gleichem Goldgehalt werden gleich schnell angegriffen.

Bleitabelle.

Gehalt der Legierung an Gold	Nötige Bleimenge zur Kupel- lation von 0·25 g Legierung
1000 Tausendstel	0·25 g
900 " 	2·50 g
800 " 	4·00 g
700 " 	5·50 g
600 " 	6·00 g
500 " 	6·40 g
400 und weniger "	8·50 g

Die eigentliche Probe.

Zur definitiven Bestimmung des Goldes und Silbers wägt man zwei Proben von genau 0·25 g ab, versetzt die eine Probe mit der nötigen Bleimenge, kupelliert und bestimmt das Gewicht des Goldsilberkorns.

Die andere Probe dient zur Bestimmung des Goldes. War die ursprüngliche Legierung sehr weiß, so enthielt sie mehr als 500 Tausendstel Feinsilber.

War die Legierung grünlichgelb, so enthielt sie 550—750 Tausendstel Edelmetall, wobei Silber reichlich vorhanden ist.

War aber die Legierung schön gelb oder rötlichgelb, so enthielt sie mehr als 700 Tausendstel Edelmetall und Gold ist vorwiegend.

War daher die Legierung sehr weiß, so wägt man noch einmal so viel Feinsilber, als Gold durch die Vorprobe gefunden wurde (inquartiert mit 1 Teil Silber), und kupelliert mit derselben Bleimenge, wie bei der ersten Probe.

War die ursprüngliche Legierung grünlichgelb, so inquartiert man mit 2 Teilen Silber,¹⁾ war sie deutlich gelb bis rötlichgelb, mit 2½ Teilen Silber.

Behandlung des inquartierten Goldsilberkorns.

Das Goldsilberkorn entfernt man mittels der „Kornzange“ von der Kupelle, reinigt es mit einer steifen Bürste (Kornbürste), hämmert es alsdann auf einem Ambos und erhält so eine runde, ca. 1 mm dicke Scheibe (Fig. 43 a). Diese glüht man auf einer frischen Kupelle aus, kühlt rasch ab, indem man sie auf ein Messingblech legt, und walzt²⁾ sie zwischen zwei Stahlwalzen zu einem länglichen

¹⁾ Vgl. S. 186.

²⁾ Durch das Hämmern der Goldsilberlegierung wird das Metall so spröde, daß es sich nicht zu einem ganzrandigen Blättchen auswalzen läßt, wodurch sich bei der Behandlung mit Salpetersäure kleine Stücke des Metalls ablösen,

Streifen (Fig. 43 b) aus, glüht wieder und rollt zu einem Röllchen zusammen (Fig. 43 c). Dieses Röllchen bringt man in das Kölbchen (Fig. 44 I), übergießt mit 30—40 *ccm* chlorfreier Salpetersäure von 22° Bé., erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden. Nun gießt man die Säure ab, ersetzt durch ebensoviel Säure von 32° Bé. und wiederholt obige Behandlung. Nachdem auch diese Säure abge-

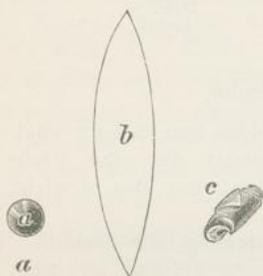


Fig. 43.

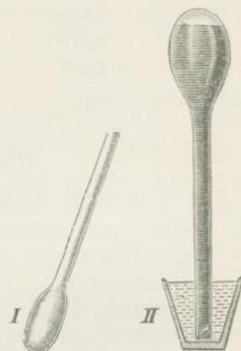


Fig. 44.

gossen ist, wäscht man durch dreimalige Dekantation mit destilliertem Wasser, füllt hierauf das Kölbchen ganz mit Wasser an, stülpt ein kleines Tiegelchen von feuerfestem Stein oder, in Ermanglung eines solchen, einen Porzellantiegel darüber und kippt rasch um (Fig. 44 II), wobei das Goldröllchen in den Tiegel gelangt. Nun entfernt man den Kolben,¹⁾ gießt das Wasser von dem Röllchen ab, trocknet, indem man den Tiegel samt Röllchen kurze Zeit vor die Muffelöffnung hinstellt, und glüht hierauf kräftig hinten in der Muffel aus, wobei das vorher braune und weiche Röllchen hart wird und die schöne goldgelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wägt man das Röllchen. Zieht man dessen Gewicht von dem des Goldes und Silbers in der ersten Probe ab, so erhält man die Menge des Silbers.

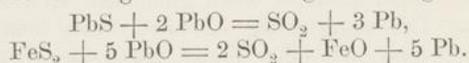
3. Bestimmung des Goldes in Erzen.

Prinzip: Man schmelzt das aufs feinste gepulverte und gesiebte Erz in einem Pariser Tiegel Nr. 9 mit Bleioxyd, Kohle und man das Gold nicht in Form eines zusammenhängenden Röllchens erhält, was natürlich die weitere Arbeit erschwert. Glüht man das Metall nach dem Hämmern und Walzen aus und kühlt rasch ab, so erlangt es wieder seine ursprüngliche Weichheit.

¹⁾ Dabei ist eine Vorsichtsmaßregel zu beobachten. Um Verluste zu vermeiden, zieht man zunächst den Kolben bis zum Niveau der im Tiegel befindlichen Flüssigkeit in die Höhe und entfernt ihn dann durch eine geschickte Drehung nach abwärts.

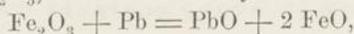
einer passenden schlackenbildenden Substanz. Die Kohle reduziert einen Teil des Bleioxyds zu Metall, welches sich mit dem Edelmetall legiert und als Regulus zu Boden setzt, während die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt und kupelliert den Bleiregulus und erhält das Goldsilberkorn, welches man, wie vorstehend angegeben, mit Salpetersäure behandelt und das zurückbleibende Gold wägt. Man trachtet danach, das Edelmetall mit möglichst wenig Blei ausziehen, weil bei unnötig großem Bleiüberschuß namhafte Verluste bei der Kupellation auftreten.

Die Menge des entstehenden Bleies hängt ganz von der Natur des Erzes ab. Erze, welche reich an Sulfiden sind, wirken stark reduzierend, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Die Folge hiervon ist, daß man in solchen Fällen entweder weniger Kohle, als berechnet, benötigt, um das gewünschte Bleiquantum zu erzeugen, oder gar keine; oder daß man, bei Überhandnehmen des Sulfids, sogar der reduzierenden Wirkung des Erzes durch Zusatz von Oxydationsmitteln entgegenwirken muß.

Reduzierende Erze erkennt man an der Farbe: sie sind grau, blauschwarz, schwarz oder gelb (Pyrite etc.). Rotbraun gefärbte Erze (Fe_2O_3) wirken meist oxydierend:



man muß daher dem Probiertgut mehr Kohle zusetzen, um einen Bleiregulus von dem gewünschten Gewichte zu erhalten.

Die günstigsten Resultate erhält man bei Anwendung von 30 g Erz,¹⁾ wenn der Bleiregulus ca. 18 g wiegt.

Um aber dem Probiertgut eine solche Zusammensetzung zu geben, daß der Bleiregulus 18 g wiegt, muß stets eine Vorprobe mit dem Erz ausgeführt werden. Vor allem aber muß man die zu verwendenden Reagenzien auf ihre Wirkung prüfen.

Prüfung der Reagenzien.

Die für die gewöhnliche Goldprobe zu verwendenden Reagenzien sind:

1. Bleiglätte (PbO).

Die Bleiglätte, das wichtigste Reagens, ist ein basisches Flußmittel, indem es mit Kieselsäure ein leicht schmelzbares

¹⁾ Meistens genügen 30 g Erz; bei sehr goldreichen Erzen 10–15 g, bei sehr armen Erzen aber müssen bis zu 120 g verwendet werden. Vgl. Ricketts und Miller Notes on Assaying, New-York 1897, S. 91.

Silikat bildet, zugleich aber auch ein Entschwefelungsmittel, welches das Blei bei der Gold- und Silber-Tiegelprobe liefert.

Die Glätte muß trocken und frei von Mennige sein, weil letztere Silber leicht oxydiert und in die Schlacke führt, wodurch Verluste an diesem Metall entstehen. Ferner sollte die Glätte silberfrei sein, was aber fast nie der Fall ist; man muß daher ein- für allemal den Silbergehalt derselben durch folgenden Versuch ermitteln:

120 g Bleiglätte
60 g Natriumbikarbonat (NaHCO_3)
2 g Weinstein

mischt man auf einem Bogen Glanzpapier gehörig durch und bringt die Mischung in einen Pariser Tiegel Nr. 9, bedeckt mit einer Schicht gepulverten, trockenen, rohen Kochsalzes, versieht den Tiegel mit einem Deckel und stellt in einen glühenden Koksofen.

Sobald das Probieregut ruhig schmilzt, zieht man den Tiegel aus dem Feuer, klopft mit einer Zange gegen die Wände desselben und stößt ihn leise auf den Boden, damit etwa an der Wand haftende Bleikügelchen herunterfallen und sich am Boden des Tiegels zu einem Regulus vereinigen.

Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, entschlackt den am Boden sitzenden Regulus durch Hämmern auf einem Ambos, kupelliert auf einer Kupelle, welche nur wenige Gramm mehr wiegt als der Regulus, und wägt das erhaltene Silberkorn. Das so gefundene Silber muß von dem in der eigentlichen Probe gefundenen in Abzug gebracht werden.

2. Natriumbikarbonat (NaHCO_3).

3. Entwässerter Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

2 und 3 bedürfen keiner Prüfung.

4. Kohle (pulverisierte Holzkohle):

Man bestimmt das Reduktionsvermögen derselben, indem man:

Bleiglätte	60 g
Natriumbikarbonat	15 g
Kohle	1 g

wie oben angegeben, in einem Pariser Tiegel Nr. 9 unter einer Kochsalzdecke schmelzt und nach dem Erkalten das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus und somit das Reduktionsvermögen der Kohle, ausgedrückt in Gramm Blei, bestimmt.

1 g Kohle reduziert ca. 30 g Blei.

5. Salpeter (KNO_3)

dient als Oxydationsmittel. Man bestimmt sein Oxydationsvermögen, ausgedrückt in Blei, und mischt zu diesem Zwecke:

Salpeter	3 g
Bleiglätte	60 g
Kohle	1 g
Natriumbikarbonat	15 g

schmelzt unter einer Kochsalzdecke und bestimmt das Gewicht des Bleiregulus. Waren nach 4 durch 1 g Kohle P g Blei reduziert worden und wurden nach diesem Versuche p g Blei erhalten, so ergibt die Differenz $P-p$ die Menge Blei, die durch 3 g Salpeter oxydiert wurden und $\frac{P-p}{3}$ ist die Menge, die durch 1 g oxydiert wird, oder das Oxydationsvermögen des Salpeters.

1 g Salpeter oxydiert etwa 4 g Blei.

6. Kochsalz.

Gewöhnliches Handelssalz erhitzt man zum Schmelzen in einem großen hessischen Tiegel und gießt den Inhalt des Tiegels auf ein mit umgebogenen Rändern versehenes Eisenblech. Die erstarrten Krusten werden grob pulverisiert und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Nachdem die Reagenzien untersucht worden sind, schreitet man zur

Vorprobe.

Von dem feingepulverten und gesiebten Erz wägt man 5 g ab und mischt mit:

Bleiglätte	80 g
Natriumbikarbonat	20 g
Borax	5 g

versieht mit einer Kochsalzdecke, schmelzt, wie oben angegeben, und wägt, nach dem Erkalten, den entschlackten Regulus.

Da wir in der großen Mehrzahl der Fälle bei der eigentlichen Probe von 30 g Erz ausgehen, so gibt das Gewicht des in der Vorprobe erhaltenen Regulus, mit 6 multipliziert, das Gewicht des Bleiregulus, den wir mit 30 g Erz erhalten würden. Nun können folgende Fälle bei der Vorprobe vorkommen:

1. Der erhaltene Regulus wiegt 3 g.

Folglich würden 30 g Erz einen solchen von $6.3 = 18$ g ergeben, also einen Regulus vom gewünschten Gewichte. In diesem Falle wägt man ab:

Erz = 30 g
Bleiglätte = 80 g
Natriumbikarbonat = 30 g
Borax = 5 g

versieht mit einer Kochsalzdecke und verfährt genau wie bei der Vorprobe.

2. Es werden weniger als 3 g Blei erhalten.

Das Erz ist ein reduzierendes, aber doch nicht genügend, um bei Anwendung von 30 g Erz einen Regulus von 18 g zu liefern; wir müssen daher dem Probiertgut noch Kohle zusetzen.

Beispiel: Nehmen wir an, wir hätten bei der Vorprobe einen Bleiregulus von 1 g erhalten, so ergibt sich bei der eigentlichen Probe ein solcher von $6 \cdot 1 = 6$ g Gewicht. Um einen Bleiregulus von 18 g zu erhalten, müssen wir so viel Kohle zusetzen, um die an 18 g fehlende Bleimenge, also $18 - 6 = 12$ g zu erzeugen. Das Reduktionsvermögen unserer Kohle (vgl. S. 194) sei = 30 g Blei, so haben wir:

$$30 : 1 = 12 : x \\ x = 0.4 \text{ g Kohle.}$$

Wir müßten dem Probiertgut noch 0.4 g Kohle zusetzen und würden dann einen Regulus von etwa 18 g erhalten.

3. Es werden mehr als 3 g Blei reduziert.

Das Erz wirkt stark reduzierend und die reduzierende Wirkung muß durch Zusatz eines Oxydationsmittels (Salpeter) kompensiert werden.

Beispiel: Der Regulus der Vorprobe sei = 6 g. Derjenige der eigentlichen Probe würde sein = $6 \cdot 6 = 36$ g, also um 18 g zu schwer. Wir müssen also dem Probiertgut die zur Oxydation von 18 g Blei nötige Salpetermenge hinzufügen.

Nehmen wir nun an, das Oxydationsvermögen des Salpeters sei = 4, so haben wir:

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

Es müssen daher dem Probiertgut noch 4.5 g Salpeter zugesetzt werden.

Bemerkung: Bei sehr stark reduzierenden Erzen müßte man so viel Salpeter zusetzen, daß Gefahr eines Überschäumens vorhanden wäre. In einem solchen Falle röstet man ungefähr 40—50 g Erz auf einer flachen Schale (Ansiedescherven) in der Muffel und führt mit dem gerösteten Erz Vorprobe und eigentliche Probe aus, drückt aber das erhaltene Resultat auf ungeröstetes Erz aus.

4. Es wird kein Blei reduziert.

Das Erz verhält sich entweder neutral oder wirkt oxydierend.

Man wiederholt die Vorprobe unter Zusatz von 1 g Kohle und erfährt so leicht, wieviel man bei der eigentlichen Probe davon verwenden muß.

Eigentliche Probe.

Zur eigentlichen Probe verwendet man, je nach dem Goldgehalt, 30—120 g Erz und ebenso viel Soda. Auch die Menge der Bleiglätte variiert mit der Menge des Erzes. Meistens werden 80 g genügen; in manchen Fällen müssen bis zu 240 g Bleiglätte dem Probiergut zugesetzt werden. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Vorprobe.

Behandlung des bei der eigentlichen Probe erhaltenen Goldsilberkorns.

Man ermittelt zunächst das Gewicht des Kornes und scheidet das Gold vom Silber mittels Salpetersäure nach Seite 192.

Platin = Pt; At.-Gew. = 194·8.

Bestimmungsform: Das Platin wird stets in Form von Metall bestimmt.

Wir wollen dabei folgende Fälle unterscheiden:

1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung, entweder allein oder neben anderen Metallen, Platinmetalle ausgenommen.

2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

3. Das Platin ist mit geringen Mengen von Platinmetallen, sowie mit geringen Mengen unedler Metalle legiert (käufliches Platin).

1. Das Platin befindet sich in chlorwasserstoffsaurer Lösung entweder allein oder neben anderen Metallen.

Man scheidet das Platin aus der Lösung entweder als Ammoniumchloroplatinat ab $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$, zerstört dieses durch Glühen und wägt das zurückbleibende Metall. Oder man scheidet das Platin aus der Lösung durch Anwendung von Reduktionsmitteln direkt als Metall ab; oder endlich: man fällt das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze als Sulfid, welches durch Glühen in Platin übergeführt wird. Die beiden ersten Abscheidungsverfahren gestatten eine Trennung von fast allen Metallen, während die letzte nur eine direkte Trennung von den Metallen der Alkalien, alkalischen Erden und der Schwefelammoniumgruppe, nicht aber von denen der Schwefelwasserstoffgruppe gestattet.

a) Abscheidung des Platins als Ammoniumchloroplatinat.

Man neutralisiert die möglichst konzentrierte Lösung nahezu vollständig mit Ammoniak, fügt Chlorammonium im Überschusse hinzu und versetzt die Lösung mit viel absolutem Alkohol, läßt 12 Stunden unter einer Glasglocke stehen, filtriert durch eine 10—15 cm lange, gewogene Asbestfiltrerröhre, wäscht mit 80%igem Alkohol, bis einige Tropfen des Filtrats nach schwachem Glühen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen, und trocknet, indem man bei etwa 90° Luft durchleitet. Nach dem Erkalten wägt man, schiebt einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest¹⁾ in die Röhre und wägt wieder, um das Gewicht des Asbestpfropfens zu erfahren. Nun leitet man einen trockenen Wasserstoffstrom hindurch und erhitzt bei möglichst niedriger Temperatur über freier Flamme, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und bis aller Salmiak vertrieben ist, läßt dann im Exsikkator erkalten und wägt.

Anstatt den Niederschlag auf ein Asbestfilter zu bringen, kann man ihn auch durch ein ungewogenes Filter filtrieren, den noch alkoholfeuchten Niederschlag samt Filter in einen geräumigen Porzellantiegel bringen, so daß die Spitze des Filters nach oben zu liegen kommt, und bei geschlossenem Tiegel ausglühen. Das Glühen muß mit der größten Vorsicht geschehen, da sonst erhebliche Verluste entstehen können. Man verfährt so: Zunächst trocknet man den Niederschlag durch sehr gelindes Erwärmen des stets bedeckt zu haltenden Tiegels über ganz kleiner Flamme, und sobald der Alkoholgeruch verschwunden ist, steigert man die Hitze ganz allmählich bis zur starken Rotglut. Dabei dürfen während der ganzen Operation keine sichtbaren Dämpfe aus dem Tiegel entweichen. Die Zersetzung ist beendet, wenn bei geschlossenem Deckel kein stechender Geruch wahrgenommen werden kann. Erst wenn dieser Punkt erreicht ist, öffnet man den Tiegel, lehnt den Deckel, der stets innen mit Kohle bedeckt ist, dagegen und glüht bei Luftzutritt, bis die vom Filter herrührende Kohle ganz verbrannt ist. Oft findet sich innen, am oberen Teile des Tiegels sowie am Deckel, ein geringer Anflug von Platin;²⁾ daher muß der Deckel stets mitgewogen werden.

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

²⁾ Durch die trockene Destillation des Filters bildet sich Kohlenoxyd und durch die Zersetzung des Platinsalmiaks entsteht Chlor. Zusammen wirken diese auf das metallische Platin ein und erzeugen flüchtige Platinverbindungen (PtCl_2 , $\text{CO} - \text{PtCl}_2$, 2CO und 2PtCl_2 , 3CO), welche aber später, durch den vorhandenen Wasserdampf unter Bildung des genannten Anfluges zersetzt werden. Um daher keinen Verlust an Platin zu erleiden, führt man obige Zersetzung in einem geräumigen Tiegel aus.

Bemerkung: Hat man bei der oben geschilderten Fällung des Ammoniumchloroplatinats zu befürchten, daß das Salz durch andere Körper verunreinigt ist, z. B. durch Chlornatrium etc., so wird der Niederschlag nach dem Waschen mit Alkohol getrocknet, hierauf in Wasser gelöst und das Platin, wie auf Seite 43 geschildert, mit Quecksilber abgeschieden, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind befriedigend, doch stets etwas zu niedrig und fallen genauer aus, wenn man wie folgt, verfährt.

b) Abscheidung des Platins durch Reduktionsmittel.

Man befreit die Lösung durch Eindampfen von überschüssiger Säure und bringt sie in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, in dessen Hals ein eingeschlifffener Rückflußkühler paßt. Nun neutralisiert man mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von Ameisensäure und etwas Ammonazetat hinzu, verdünnt das Ganze auf ca. 200 *ccm* und erwärmt bei ca. 80° C im Wasserbade, bis die heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat. Nun setzt man den Kühler auf und kocht 24 Stunden lang. Das abgeschiedene Metall wird abfiltriert, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gegläht.

2. Das Platin ist mit Gold und Silber legiert.

Selten trifft man eine Legierung an, die nur aus den genannten drei Edelmetallen besteht; meistens ist noch Kupfer dabei. Man entfernt daher, wie bei Gold angegeben (vgl. S. 188), zuerst das Unedelmetall durch Kupellation mit Blei und behandelt dann das ausgehämmerte und ausgewalzte Korn mit konzentrierter reiner Schwefelsäure; Salpetersäure eignet sich zu dieser Trennung nicht, weil Platin mit dem Silber gelöst wird. Durch 10 Minuten langes Kochen geht alles Silber in Lösung, vorausgesetzt, daß auf 1 Teil Platin mindestens 2 Teile Silber vorhanden sind, was meistens der Fall ist. Vermutet man mehr Platin in der Legierung, als obigem Verhältnis entspricht, so fügt man noch Feinsilber hinzu und kupelliert mit 1 *g* Blei.

Hat bei dieser Behandlung der Legierung die Schwefelsäure 10 Minuten gekocht, so läßt man etwas abkühlen, gießt die Schwefelsäure ab und wiederholt diese Behandlung noch einmal. Das zurückbleibende Metall (Röllchen oder Pulver) wäscht man dreimal durch Dekantation mit Wasser, glüht und wägt, wie bei Gold angegeben, und ermittelt die Summe des Goldes und Platins, welche Menge, vom Gewicht des ursprünglichen Edelmetallkorns in Abzug gebracht, den Silbergehalt gibt.

Trennung des Goldes von Platin.

Prinzip: Behandelt man eine Goldplatinlegierung mit Salpetersäure, so wird die Legierung nicht angegriffen. Enthält aber die Legierung 1 Teil Goldplatin auf 3 Teile Silber, so geht bei längerer Behandlung, zuerst mit 22grädiger, dann mit 32grädiger Säure, alles Platin mit dem Silber in Lösung.

Ausführung: Das Goldplatin Korn versetzt man mit seinem dreifachen Gewichte an Feinsilber, kupelliert mit 1 g Blei, hämmert und walzt das Korn aus, behandelt mit Salpetersäure und wägt das zurückbleibende Metall, inquartiert wiederum mit 3 Teilen Feinsilber und wiederholt die oben beschriebene Behandlung mit Salpetersäure. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das zurückbleibende Gold konstantes Gewicht zeigt, was meistens nach der dritten Operation der Fall ist.

Anstatt die Trennung des Goldes vom Platin in der soeben geschilderten Weise auszuführen, kann man das Goldplatin Korn in Königswasser lösen und das Gold nach Seite 187 mit Eisenvitriol ausfällen. Methode sehr gut.

Nach Vanino¹⁾ und Seemann gelingt die Trennung viel schneller durch Fällen des Goldes aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mit Wasserstoffperoxyd, wobei nur Gold ausfällt. Um das Platin zu bestimmen, fällt man es bei Siedehitze durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfid, das durch Glühen im Porzellantiegel in Metall übergeführt wird.

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

5 g der Platinlegierung²⁾ werden mit der zehnfachen Menge Blei in einem aus gereinigter Retortenkohle hergestellten Tiegel, den man um jede Oxydation zu vermeiden in einen mit Holzkohle ausgefüllten Tontiegel einbettet, 4—5 Stunden lang, bei ca. 1000° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Bleiregulus so lange mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist.

Wir erhalten eine **Lösung A**, welche ca. 98·4% des verwendeten Bleies, alles Palladium und Kupfer und kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen enthält, und einen **Rückstand B**, in Form von schwarzem Metallpulver, der abfiltriert und gewaschen wird und den Rest des Rhodiums und Platins und alles Ruthenium und Iridium enthält.

¹⁾ Berliner Berichte 1899, S. 1971.

²⁾ Jedes käufliche Platin enthält noch andere Platinmetalle, vorzugsweise Iridium.

Behandlung der salpetersauren Lösung A.

Man fällt das Blei mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als Bleisulfat aus und filtriert.

Ist das Bleisulfat rein weiß, so wäscht man es mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Ist es nicht absolut weiß, so wäscht man es mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, bis dies erreicht ist; dabei gehen geringe Mengen Blei in Lösung.

Die Waschlösung wird daher behufs Abscheidung des Bleikarbonats konzentriert, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und dem Hauptfiltrat hinzugefügt.

Man verdampft die Lösung auf ca. 100 *ccm* und gießt sie in der Kälte in eine gesättigte Lösung von Ammonchlorid. Nun erhitzt man zum Sieden und läßt abkühlen. Der dabei sich abscheidende Platinsalmiak wird abfiltriert und mit einer gesättigten Salmiaklösung gewaschen. Man gewinnt so die Hauptmenge des Platins.

Das Filtrat vom Platinsalmiak versetzt man mit Ameisensäure und Ammonazetat und kocht, wie auf Seite 199 *b* angegeben. Gefällt werden: der Rest des Platins, das Palladium und das Rhodium, die man abfiltriert. Im Filtrat befinden sich Kupfer und Eisen, welche nach dem üblichen Gange bestimmt werden. Das durch Ameisensäure gefällte schwarze Metallpulver wird nach dem Trocknen und schwachen Glühen mit Kaliumbisulfat im Porzellantiegel geschmolzen. Man behandelt die Schmelze mit Wasser, dekantiert vom nicht angegriffenen Platin ab, wäscht abwechselnd mit Ammonkarbonat und Salpetersäure, um Spuren von Bleisulfat zu entfernen, dann mit verdünnter Flußsäure und schließlich mit Wasser, trocknet und wägt. Das Filtrat vom Platin enthält Palladium und Rhodium. Man fällt das Palladium durch Zusatz von Mercuricyanid und Kochen bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches. Den voluminösen, gelblichweißen, schleimigen Niederschlag von Palladiumcyanür wäscht man zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter, trocknet, glüht sehr vorsichtig, später kräftig vor dem Gebläse bis zur völligen Zersetzung des gebildeten Paracyans und hierauf im Wasserstoffstrom (wie beim Kupfersulfid nach Rose, vgl. S. 136), um das oxydierte Palladium wieder zu reduzieren. Sobald man die Flamme entfernt, sperrt man den Wasserstoff ab, um eine Absorption desselben durch das Metall zu verhindern und wägt nach dem Erkalten.

Aus dem Filtrat vom Palladiumcyanür fällt man das Rhodium, wie oben angegeben mit Ameisensäure, trocknet, glüht im Wasserstoffstrom, läßt darin erkalten und wägt.

Behandlung des Rückstandes B.

Den gewaschenen Rückstand behandelt man 6 Stunden lang in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. konzentrierte Salzsäure und 90 Vol. Wasser). Wir erhalten eine Lösung C, welche den Rest des Bleies, Platins und Rhodiums enthält, und einen Rückstand D, bestehend aus grauen Lamellen von Iridium und Ruthenium.

Behandlung von Lösung C.

Nach dem Verdampfen dieser Lösung auf ein kleines Volum entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, verdampft wieder, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt auf ca. 100 *ccm* und fällt das noch vorhandene Platin durch Eingießen in eine kalt gesättigte Salmiaklösung, genau so wie bei A beschrieben. Den erhaltenen Niederschlag von rhodiumhaltigem Ammoniumchloroplatinat wäscht man mit gesättigter Salmiaklösung aus und stellt den Niederschlag vorläufig beiseite.

Das Filtrat samt Waschwasser wird verdampft, bis sich beim Erkalten wieder rhodiumhaltiges Ammoniumchloroplatinat ausscheidet, das abfiltriert und, wie oben angegeben, gewaschen wird.

Nun bringt man beide Filter mit den Niederschlägen noch feucht in einen kleinen gewogenen Porzellantiegel, trocknet und reduziert bei niedriger Temperatur in einem Strome von Leuchtgas und erhitzt, um die Kohle, die von den Filtern stammt, zu entfernen, den Tiegel in einer Muffel bei möglichst niedriger Temperatur. Die so erhaltenen Metalle werden gewogen. (Platin + Rhodium.) Zur Trennung des Rhodiums von Platin schmelzt man den erhaltenen Metallschwamm in derselben Schale mit Kaliumbisulfat, indem man die Temperatur allmählich steigert, bis etwas über dunkle Rotglut. Die erkaltete Schmelze zieht man mit Wasser aus, filtriert das nicht angegriffene Platin, das noch Rhodium enthalten kann, ab, wäscht, trocknet und schmelzt wieder mit Kaliumbisulfat. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Rhodium völlig extrahiert ist, was man leicht daran erkennt, daß die Schmelze nach 10 Minuten keine Gelbfärbung mehr zeigt.

Das Platin wird, wie oben bei A angegeben, gewaschen, geglüht und gewogen.

Die vereinigten Filtrate vom Platin enthalten Rhodium und manchmal noch etwas Platin. Daher fällt man sie wieder durch Zusatz von Ammoniak, Essigsäure und Ameisensäure und langes Kochen. Das gefällte Metall wird filtriert, geglüht und gewogen und nachher bei deutlicher Rotglühhitze mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Bleibt hiebei

ein Rückstand, so wird er abfiltriert und gewogen und hierauf mit verdünntem Königswasser behandelt. Löst er sich, so besteht er aus Platin, löst er sich nicht, aus Rhodium.

Das zweite Filtrat vom rhodiumhaltigen Platinsalmiak wird verdünnt, mit Ameisensäure und Ammonazetat versetzt und 2—3 Tage in einem Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Die trotz Rückflußkühler verdampfende Flüssigkeit ersetzt man durch eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumformiat. Es werden so noch weitere kleine Mengen von Platin und Rhodium gefällt, welche abfiltriert und, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat getrennt werden. In dem Filtrat hievon können immer noch ganz geringe Spuren von Platin und Rhodium vorhanden sein, neben Spuren von Eisen.

Man scheidet zunächst das Eisen ab, indem man Chlorwasser und hierauf Ammoniak hinzufügt, das Eisenhydroxyd abfiltriert, glüht und wägt. Um nun die letzten Spuren von Platin und Rhodium zu gewinnen, dampft man das Filtrat vom Eisenhydroxyd ein und erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, um das Chlorammonium vollständig zu zerstören und kocht abermals längere Zeit mit Ameisensäure und Ammonazetat. Die so erhaltenen Spuren von Platin und Rhodium wäscht man mit Flußsäure und verarbeitet sie mit der Hauptmenge.

Behandlung des Rückstandes D.

Die bei der Behandlung mit verdünntem Königswasser ungelöst gebliebenen grauen Lamellen, bestehend aus Iridium, Ruthenium und geringen Mengen Eisen, werden abfiltriert, getrocknet, im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom geglüht und gewogen.

Nun schmelzt man das gewogene Metall in einem Tiegel aus reinem Golde mit Salpeter und Pottasche. Zu diesem Zwecke bringt man eine vorher geschmolzene Mischung von 3 g Salpeter und 10 g Pottasche in den Tiegel, fügt das Metall hinzu und erhitzt zwei Stunden auf dunkle Rotglut, wobei das Ruthenium ganz zu in Wasser löslichem Kaliumruthenat (K_2RuO_4) und das Iridium zu Ir_2O_3 ¹⁾ oxydiert wird, welches letzteres mit Alkalien eine in Wasser nur zum Teil lösliche Verbindung liefert.

Die erkaltete Schmelze behandelt man mit Wasser und gießt die Lösung samt dem darin suspendierten Ir_2O_3 in einen Stöpselzylinder, läßt den Niederschlag sich darin absetzen und gießt die klare Lösung in eine Retorte.

Der im Zylinder verbliebene Rest wird so oft mit verdünnten Lösungen von Natriumhypochlorit und Soda übergossen, bis diese

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

nicht mehr gelb gefärbt werden. Die abgessene Flüssigkeit bringt man zur Hauptlösung in die Retorte.

Diese Lösung enthält alles Ruthenium und einen Teil des Iridiums. Man sättigt sie in der Kälte mit Chlor, destilliert und fängt das Destillat in einem Gemische von über Kali destilliertem Alkohol und reiner Salzsäure auf.

Nach vollendeter Destillation wird das alkoholische Destillat zur Trockene verdampft und das erhaltene Rutheniumchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zum Metall reduziert, welches gewogen und auf Reinheit geprüft wird. Es muß sich ohne Rückstand in einer konzentrierten Lösung von Natriumhypochlorit lösen.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit verdampft man auf ein kleines Volum, fügt den im Zylinder mit Natriumhypochlorit und Soda gewaschenen unlöslichen Rückstand hinzu und kocht mit Natronlauge nach Zusatz von etwas Alkohol, bis alles Iridium gefällt ist.

Der schwarzblaue Niederschlag, bestehend aus Iridiumoxyd und geringen Mengen Eisenhydroxyd, wird filtriert, gewaschen und anhaltend geglüht. Das darin enthaltene Eisenoxyd mit etwas ammoniumjodidhaltiger Salzsäure ausgezogen und das zurückgebliebene Iridiumoxyd nacheinander mit Wasser, Chlor und Flußsäure behandelt, um das vom Tiegel stammende Gold und die aus dem Natron herrührende Kieselsäure zu entfernen, hierauf im Wasserstoffstrome geglüht und das Iridium gewogen.

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

Zur Prüfung von Platin auf geringe Verunreinigungen empfehlen F. Mylius und F. Förster (B. B. 1892, S. 665), drei gesonderte Proben à 10 g zu verwenden. Die erste Probe wird nach dem soeben beschriebenen Bleiverfahren von Deville und Staß auf Palladium, Iridium und Ruthenium geprüft. Die zweite Probe dient zur Bestimmung des Eisens, indem man das Metall in Königswasser löst, die Platinmetalle mit Ameisensäure abscheidet und im Filtrat hievon Eisen bestimmt. In der dritten Probe bestimmt man das Rhodium, Silber, Kupfer und Blei, indem man das Platin durch Erhitzen auf 280° (Chinolindampf) im Kohlenoxyd- und Chlorstrome als PtCl_2CO etc. verflüchtigt und im Rückstand obige Körper bestimmt.

Bemerkung: Die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Probe ist jedenfalls sehr zu empfehlen, weil nach dem Bleiverfahren stets Eisen aus dem Kohlentiegel aufgenommen wird.

Selen und Tellur.

Selen = Se; At.-Gew. 79.2.

Bestimmungsform: Elementares Se.

Hiebei sind drei Fälle zu berücksichtigen:

1. Das Selen liegt vor als Alkaliselenit oder als selenige Säure.
2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als Selensäure.
3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium.

1. Das Selen liegt vor als Selenit oder als freie selenige Säure. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefeldioxydgas, kocht und filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt.

Bemerkung: Die Abscheidung des Selens durch Schwefeldioxyd ist stets quantitativ, einerlei ob die Lösung konzentriert oder verdünnt ist, ob sie viel oder wenig freie Salzsäure enthält. Letzterer Umstand ist für die Trennung des Selens von Tellur wichtig. Tellur wird durch Schwefeldioxyd bei Gegenwart von viel Chlorwasserstoff nicht gefällt (vgl. S. 207).

Phosphorige Säure fällt aus verdünnter, stark salzsaurer Lösung von seleniger Säure in der Kälte kein Selen, was bei der Trennung des Selens von Quecksilber verwertet wird (vgl. S. 209).

2. Das Selen liegt vor als Alkaliseleniat oder als freie Selensäure. Da das Selen in Form von Selensäure durch Schwefeldioxyd, phosphorige Säure und Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, so muß die Selensäure stets durch längeres Kochen mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden (vgl. Bd. I, 4. Aufl., S. 436), worauf man nach 1 verfährt.

3. Das Selen liegt vor als Selenocyankalium. Die möglichst konzentrierte Lösung versetzt man mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden, läßt absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, trocknet bei 105° und wägt.

Bemerkung: Aus sehr verdünnter Selenocyankaliumlösung scheidet sich das Selen nach dieser Methode nur langsam ab; daher ist es ratsam, die Lösung stets möglichst konzentriert anzuwenden, oder wenn das nicht angeht, das Kochen der salzsauren Lösung lange fortzusetzen und dann längere Zeit vor dem Filtrieren des Selens stehen zu lassen.

In der Praxis liegt das Selen in der Mehrzahl der Fälle weder als selenige Säure noch als Selensäure noch als Selenocyankalium vor, sondern als unreines Selen (Selenschlamm) oder

als Selenid, und je nach der Behandlung dieser Körper erhält man den einen oder den anderen der oben beschriebenen Fälle.

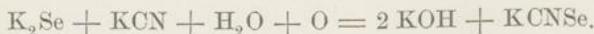
Behandelt man Selen oder ein Selenid mit konzentrierter Salpetersäure¹⁾ oder Königswasser, so geht alles Selen als selenige Säure (nicht als Selensäure) in Lösung. Nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, fällt man das Selen nach 1 mittels Schwefeldioxyd.

Verreibt man ganz fein gepulvertes Selen oder Selenid innig mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teile Salpeter, bedeckt mit der Soda-Salpetermischung und erhitzt ganz allmählich in einem Nickeltiegel zum Schmelzen, so geht alles Selen in die Schmelze als Alkaliseleniat, welches sich durch Extraktion mit Wasser in Lösung bringen und so von den meist vorhandenen Oxyden trennen läßt. Die so erhaltene Lösung enthält oft geringe Mengen Blei. Um diese zu entfernen, versetzt man die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, filtriert, befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff, säuert stark mit Salzsäure an, kocht, bis kein Chlor mehr entwickelt wird, und fällt das Selen durch schweflige Säure nach 1.

Bemerkung: Das Erhitzen der Sodaschmelze muß ganz allmählich erfolgen, da sich leicht Selen verflüchtigt, wodurch namhafte Verluste entstehen können.

Sehr gut lassen sich Selen und viele Selenverbindungen wie folgt bestimmen. Man schmelzt den trockenen, feingepulverten Schlamm bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome²⁾ mit der zwölffachen Menge Cyankalium. Hat die Masse ca. $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig geschmolzen, so läßt man sie im Wasserstoffstrome erkalten, extrahiert mit Wasser, erhitzt zum Sieden und behandelt die farblose Lösung nach 3.

Das Erhitzen des Selenocyankaliums vor dem Ansäuern ist notwendig, weil fast immer geringe Mengen von Kaliumselenid (K_2Se) vorhanden sind, die beim Ansäuern mit Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt werden. Durch das Kochen des Kaliumselenids mit dem überschüssig vorhandenen Cyankalium geht ersteres leicht in Selenocyankalium über:



¹⁾ Quecksilberselenid wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber durch Königswasser.

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

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

Bestimmungsform: Tellur (Te).

Leitet man in eine salzsaure Lösung von telluriger Säure Schwefeldioxyd, so fällt schwarzes Tellur quantitativ aus, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu viel Salzsäure enthält. Löst man tellurige Säure in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, so fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Schwefeldioxyd in der Kälte kein Tellur. Verdünnt man aber die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und leitet Schwefeldioxyd bei Siedehitze ein, so fällt alles Tellur aus. Dasselbe wird filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und hierauf mit Alkohol gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. Die Oxydation des Tellurs während des Trocknens ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.¹⁾

Trennung des Selens und Tellurs von den Metallen der V., IV., III. Gruppe.

Durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in die mäßig salzsaure Lösung werden sowohl Selen als Tellur quantitativ gefällt, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Trennung des Selens und Tellurs von den Metallen der II. Gruppe.

1. Von Kupfer, Wismut und Kadmium.

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

¹⁾ So fand mein Assistent R. Philipp durch Fällen von 25 *ccm* einer Lösung von reinem Tellurchlorid mittels schwefliger Säure, Filtrieren des Tellurs durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und Trocknen des Niederschlages

a) an der Luft bei 105° : 0.0647, 0.0647 0.0649 g Te.

b) im Wasserstoffstrome : 0.0645, 0.0650 — g Te.

c) " CO₂-Strome : 0.0650 g Te.

Anwesenheit von Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung des Tellurs mit Schwefeldioxyd und ebenso die Anwesenheit von Schwefelsäure. Will man daher das Tellur mittels SO₂ abscheiden, so darf die Lösung diese beiden Säuren nicht enthalten. Zur Entfernung der Salpetersäure setzt man Natrium- oder Ammoniumchlorid zu der Lösung und verdampft wiederholt mit Salzsäure. Der Zusatz von Natriumchlorid etc. ist nach B. Brauner unerläßlich, weil sonst Tellur als Chlorid in meßbarer Menge sich verflüchtigt.

Nach A. Gutbier (B. B. 34 (1901), S. 2724) werden alle diese Übelstände aufgehoben, wenn man das Tellur mittels Hydrazinhydrates oder Hydrazinchlorhydrates (nicht Sulfat) in der Wärme fällt. Vgl. auch P. Janasch und M. Müller, B. B. 31 (1898), S. 2393.

fällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, etwas mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus den drei Sulfiden, wird gewaschen und dann mit Schwefelnatriumlösung behandelt, wobei Selen und Tellur gelöst werden und Wismut als braunes Sulfid ungelöst zurückbleibt und durch Filtration entfernt wird.

Die Selen und Tellur enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, sorgfältig zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 gekocht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel durch einen Goochtiigel ab und sättigt das Filtrat mit Schwefeldioxyd, wobei alles Selen gefällt wird. Dasselbe wird durch einen Goochtiigel filtriert, zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und 10 Volum Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Tellur enthaltende Filtrat wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und kochend mit Schwefeldioxyd gefällt, filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bemerkung: Die obige Methode der Trennung des Selens und Tellurs von kleinen Mengen Wismut führt gut zum Ziele, eignet sich aber nicht, um Selen (und Tellur) von Kupfer zu trennen. Es bilden sich dabei, je nach den Bedingungen, größere oder kleinere Mengen Kupferselenid, die durch Schwefelnatrium nicht quantitativ zersetzt werden.¹⁾

2. Von Antimon, Zinn und Arsen.

Ist Antimon in größerer Menge vorhanden, so versetzt man nach Rose²⁾ die Lösung mit Weinsäure und fällt Selen und Tellur mit schwefliger Säure.

Nach Muthmann und Schröder (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 14 (1897) S. 433) ist diese Trennung des Tellurs von Antimon nicht quantitativ; stets fällt Antimon mit dem Tellur aus. Nach A. Gutbier erzielt man aber eine vollständige Trennung, wenn man das Tellur mittels Hydrazinchlorhydrats (nicht mit Sulfat) fällt (Zeitschr. f. anorgan. Ch. 32 (1902), S. 263).

¹⁾ Vgl. Ed. Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771, und Chem. Centralb. 1897, S. 1093.

²⁾ Analyt. Ch., 6. Aufl. II. Teil, S. 438.

3. Von Quecksilber.

Man löst das Quecksilberselenid oder Tellurid in Königswasser, fügt Chlorwasserstoff hinzu, verdünnt stark mit Wasser und versetzt mit phosphoriger Säure,¹⁾ wobei nach 24stündigem Stehen das Quecksilber vollständig als Merkuorchlorid abgeschieden und nach Seite 125 als solches bestimmt wird. Das Selen und Tellur enthaltende Filtrat wird konzentriert, mit Wasser aufgenommen und das Selen von Tellur nach Keller getrennt (siehe unten).

4. Von Gold und Silber.

Die Trennung des Selens und Tellurs von Silber bietet keine Schwierigkeit, da letzteres stets durch Salzsäure als Chlorid abgeschieden und als solches bestimmt werden kann.

Die Trennung von Gold wird ausgeführt, indem man dieses nach Seite 187 durch Oxalsäure, und Selen und Tellur aus dem Filtrat von Gold mittels SO_2 abscheidet. Oder man fällt alle drei Metalle mit Schwefeldioxyd, wägt und röstet hierauf, wobei sich Selen und Tellur verflüchtigen und das Gold zurückbleibt.

Tellur läßt sich von Gold trennen, indem man letzteres durch Ferrosulfat fällt. Selen kann aber auf diese Weise nicht von Gold getrennt werden, weil es auch in stark salzsaurer Lösung durch Ferrosulfat quantitativ niedergeschlagen wird.

Trennung des Selens von Tellur.

a) Methode von Ed. Keller.²⁾

Kellers Methode gründet sich darauf, daß tellurige Säure aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd nicht gefällt wird, während sich das Selen quantitativ abscheidet.

Ausführung: Man löst das durch Schwefeldioxyd gefüllte Gemisch beider Elemente in Salpetersäure und verdampft sorgfältig zur Trockene. Die trockene Masse versetzt man mit 200 *cem* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175, kocht, um die Salpetersäure zu entfernen und sättigt mit Schwefeldioxyd, filtriert das niedergeschlagene Selen durch einen Goochtiiegel, wäscht zuerst mit einem Gemische von 90 Volum Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und 10 Volum Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, schließlich mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt. Das tellurhaltige

¹⁾ Selenige und tellurige Säure werden aus verdünnter kalter HCl-Lösung durch phosphorige Säure nicht gefällt, wohl aber aus heißer konzentrierter Lösung.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 771.

Filtrat verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser, fällt kochend mit Schwefeldioxyd, filtriert und bestimmt das Gewicht des Tellurs genau so, wie oben für Selen angegeben.

Nach Keller liefert diese Methode durchaus befriedigende Resultate, solange die Menge des Tellurs 5 g nicht übersteigt. Aber auch in diesem Falle gelingt die Trennung leicht durch Vermehren der Salzsäuremenge bis auf 450 ccm.

b) Die Cyankaliummethode.

Der durch Schwefeldioxyd erzeugte Niederschlag von Selen und Tellur wird mit der 12fachen Menge reinen (98⁰/₁₀igen) Cyankaliums, wie auf Seite 206 geschildert, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Dabei geht das Tellur fast ganz in Kaliumtellurid (K_2Te) über (ein sehr geringer Teilsoll in Tellurocyankalium übergehen), während sich das Selen größtenteils in Selenocyankalium und in sehr geringer Menge in Kaliumselenid umsetzt.

Die braune Schmelze löst man in Wasser auf und leitet durch die Lösung einen langsamen Luftstrom, wodurch das K_2Te quantitativ nach der Gleichung: $K_2Te + H_2O + O = 2 KOH + Te$ zersetzt wird. Nach zwölfstündigen Absitzen filtriert man das Tellur durch einen Goochtiiegel, wäscht mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, trocknet bei 105⁰ und wägt.

Das farblose Filtrat erhitzt man zum Sieden, ¹⁾ um etwa vorhandenes Kaliumselenid in Selenocyankalium zu verwandeln, säuert mit Salzsäure unter gut ziehender Kapelle an (Blausäure!), filtriert und bestimmt nach Seite 206 als Selen.

Bemerkung: Da ein sehr geringer Teil des Tellurs als Tellurocyankalium in die Schmelze geht und diese Verbindung durch Luft nicht, wohl aber durch Salzsäure zersetzt wird, so findet man nach dieser Methode stets etwas zu wenig Tellur und etwas zu viel Selen.

Bestimmung des Selens und Tellurs im Rohkupfer.

Viele Kupfererze enthalten Selen und Tellur und so findet man in dem aus diesen Erzen gewonnenen Rohkupfer stets diese Elemente, die nach Ed. Keller ²⁾ wie folgt bestimmt werden: Je nach dem Gehalt an Selen und Tellur wendet man 5—100 g Rohkupfer zur Analyse an. Man löst die Probe in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Überschusse hinzu, wobei Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Selen und Tellur zusammen mit dem Eisenhydroxyd gefällt werden, während das Kupfer durch das überschüssige Ammoniak in

¹⁾ Vgl. S. 206, Bemerkung.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 22, S. 241.

Lösung gehalten wird. Man filtriert, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser, bis zur völligen Entfernung des Kupfers, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, wobei Selen und Tellur nebst Arsen, Antimon, Zinn und Wismut als Sulfide abgeschieden und durch Filtration von Eisen und Phosphor getrennt werden. Den so erhaltenen Niederschlag behandelt man mit Natriumsulfid und filtriert. Das Filtrat, welches alles Selen und Tellur, nebst Arsen, Antimon und Zinn als Sulfosalze enthält, säuert man mit Salpetersäure an, verdampft sorgfältig zur Trockene, löst den Rückstand in 200 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.175 und verfährt weiter nach Seite 209 *a*.

Molybdän = Mo; At.-Gew. = 96.0.

Bestimmungsform: Molybdäntrioxyd MoO_3 .

Liegt das Molybdän als Ammonmolybdat vor, so erhitzt man die Probe in einem geräumigen Porzellan- oder Platintiegel, zuerst sehr vorsichtig, später bis zur dunklen Rotglut, wobei das Molybdäntrioxyd als dichtes Pulver zurückbleibt, das in der Hitze gelb, in der Kälte fast weiß erscheint.

Ein Verlust durch Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds ist nicht zu befürchten, solange man die dunkle Rotglühhitze nicht überschreitet.

Ist das Molybdän als Alkalimolybdat vorhanden, so scheidet man es entweder als Merkuromolybdat oder als Sulfid ab und verwandelt diese Verbindungen, wie unten angegeben, in Molybdäntrioxyd.

Abscheidung des Molybdäns als Merkuromolybdat.

Meistens handelt es sich darum, das Molybdän aus einer Alkali-karbonatschmelze abzuscheiden.

Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer ganz schwachsauren Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Merkuromolybdat und Merkuromolybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Merkuronitratlösung. Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel als möglich davon auf ein Uhrglas gebracht, der am Filter noch haftende Rest in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockene verdampft und nun die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen, bis zur völligen Verjagung des Quecksilbers erhitzt und das zurückbleibende Molybdäntrioxyd gewogen.

Bemerkung: Früher pflegte man die neutrale Lösung mit Merkurinitratlösung in geringem Überschuß zu versetzen und hierauf gelbes Quecksilberoxyd zuzusetzen, um die überschüssige Salpetersäure (die Merkurinitratlösung ist salpetersäurehaltig) zu neutralisieren. Nach obiger Vorschrift Hillebrands ist ein Zusatz von Quecksilberoxyd überflüssig, weil das basische Merkurkarbonat vollständig genügt, um die geringe Menge freier Salpetersäure zu neutralisieren.

Abscheidung des Molybdäns als Molybdänsulfid.

Die Abscheidung des Molybdäns kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Fällung des Molybdäns aus saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen des Ammoniumsulfomolybdates mit verdünnten Säuren.

a) Abscheidung des Molybdänsulfids aus saurer Lösung.

Man bringt die mit Schwefelsäure¹⁾ versetzte Molybdänlösung in eine kleine Druckflasche, sättigt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, verschließt die Flasche und erhitzt im Wasserbade bis zum völligen Absitzen des Niederschlages, läßt erkalten, wäscht zunächst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Nun bringt man das noch feuchte Filter in einen geräumigen Porzellantiegel und trocknet im Wasserbade. Hierauf bedeckt man den Tiegel und erhitzt sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen, bis keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, entfernt den Deckel, brennt die an der Tiegelfwandung haftende Kohle bei möglichst niedriger Temperatur weg und führt nun, unter allmählicher Steigerung der Temperatur, das Sulfid in Trioxyd über. Die Operation ist beendet, sobald kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Nach dem Erkalten fügt man etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, rührt gut um, verdampft zur Trockene, verjagt das Quecksilberoxyd durch gelindes Erhitzen und wägt das zurückbleibende Trioxyd. Das Quecksilberoxyd wird zugesetzt, um etwa nicht veraschte Kohlentheilchen völlig zu verbrennen.

Viel bequemer läßt sich das Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd überführen wie folgt. Man filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiegel, wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und stellt hierauf den Tiegel in einen Nickeltiegel, bedeckt den Goochtiegel mit einem

¹⁾ In manchen Fällen, z. B. bei der Trennung des Molybdäns von Ca, Sr, Ba, darf man selbstverständlich das Molybdän nicht aus schwefelsaurer Lösung abscheiden; die Abscheidung muß in diesem Falle aus salzsaurer Lösung geschehen.

Uhrglase¹⁾ und erhitzt sorgfältig über sehr kleiner Flamme, wobei unter schwacher Glüherscheinung das Trisulfid größtenteils zu Trioxyd verbrennt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhört, entfernt man das Uhrglas und erhitzt weiter bei offenem Tiegel, so daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht, bis zu konstantem Gewicht. Das so erhaltene Molybdäntrioxyd enthält stets Spuren von SO_3 und hat infolgedessen ein etwas bläuliches Aussehen. Die Resultate sind aber nichtsdestoweniger ganz vorzüglich.

b) Abscheidung des Molybdäntrisulfids aus alkalischer Lösung.

Man versetzt die Molybdänlösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung eine lebhaft rote Farbe zeigt, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und verfährt mit dem Niederschlage wie sub *a* angegeben.

Trennung des Molybdäns von den Alkalien

kann geschehen durch Fällung als Merkuromolybdat nach Seite 211 oder als Sulfid nach Seite 212 *a*.

Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden.

Man schmelzt mit Natriumkarbonat, extrahiert mit Wasser und filtriert. Die Lösung enthält alles Molybdän als Alkalimolybdat, während die alkalischen Erden als Karbonate ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung des Alkalimolybdats wird das Molybdän wie oben angegeben abgeschieden.

Trennung des Molybdäns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Man fällt das Molybdän als Sulfid am besten aus der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Druck (vgl. S. 212 *a*). Enthält die Lösung Titan, so ist es besser, sie mit Ammoniak und Ammonsulfid zu versetzen, wodurch die Metalle der III. Gruppe gefällt werden, während das Molybdän als Sulfosalz in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet man das Molybdän nach *b* als Sulfid ab.

Trennung des Molybdäns von den Metallen der II. Gruppe.

a) Von Blei, Kupfer, Kadmium und Wismut.

Man versetzt die Lösung mit Natronlauge und hierauf mit Natriumsulfid, digeriert einige Zeit in einer verschlossenen Flasche

¹⁾ Bei der Oxydation des Molybdänsulfids dekrepitiert die Masse, weshalb der Tiegel anfangs bedeckt zu halten ist.

und filtriert. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Sulfide ungelöst zurückbleiben. Die Molybdän enthaltende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt in einer Druckflasche, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint. Nun läßt man erkalten, filtriert und führt das Molybdänsulfid nach Seite 212 in Molybdäntrioxyd über.

b) Von Arsen.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muß, versetzt man mit Ammoniak, fällt das Arsen mit Magnesiummischur nach Seite 154 und scheidet aus dem Filtrat von Magnesiumammoniumarseniat das Molybdän, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, mittels Schwefelwasserstoff nach Seite 212 *a* als Molybdäntrisulfid ab.

Trennung des Molybdäns von Phosphorsäure.

Man scheidet aus ammoniakalischer Lösung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat (vgl. Phosphorsäure) und aus dem Filtrat das Molybdän nach Seite 212 *a* als Sulfid ab.

Wolfram = Wo; At.-Gew. 184.0.

Bestimmungsform: Wolframtrioxyd (WO_3).

Liegt das Wolfram als Ammoniumwolframat, als Merkurowolframat oder endlich als Wolframsäure vor, so werden diese Verbindungen durch Glühen bei Luftzutritt leicht in gelbes Wolframtrioxyd verwandelt. Da das Wolframtrioxyd nicht flüchtig ist, so braucht man mit dem Erhitzen nicht ängstlich zu sein. Es ist sogar ratsam, über einem guten Teelubrenner oder vor dem Gebläse zu erhitzen.

Liegt das Wolfram als Alkaliwolframat vor, so kann man die Wolframsäure entweder als solche abscheiden oder mittels Merkuronitrat als Merkurowolframat fällen, durch Glühen in gelbes Wolframtrioxyd überführen und wägen.

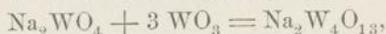
Abscheidung der Wolframsäure als solche.

Man versetzt die möglichst konzentrierte Alkaliwolframatlösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Salpetersäure und erhitzt so lange zum Sieden, bis der Niederschlag rein gelb geworden ist. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter und wäscht den Niederschlag zuerst dreimal durch Dekantation mit einem Gemische von gleichen Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 und Wasser und schließlich auf dem

Filter so lange, bis einige Tropfen beim Verdampfen auf dem Platinbleche keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Hierauf wäscht man, um die Salpetersäure zu entfernen, zweimal mit einer neutralen 5⁰/₁₀-igen Ammonnitratlösung aus. Durch diese Operation ist der größte Teil der Wolframsäure aus der Lösung entfernt, aber es bleiben im Filtrat stets wägbare Mengen in Form von Alkalimetawolframat zurück, die am besten nach der Angabe von Philipp¹⁾ gewonnen werden. Man verdampft das Filtrat zur Trockene, befeuchtet mit Ammoniak, verdampft wieder zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, fügt ein gleiches Volum konzentrierter Salpetersäure hinzu, kocht und filtriert durch ein zweites kleines Filter, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und dann zweimal mit der neutralen Ammonnitratlösung.

Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, so viel wie möglich davon in einen Platin- oder Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale eingäschert, die Asche zu der Hauptmenge im Tiegel gebracht, im offenen Tiegel geglüht, bis der zuerst grünlich werdende Niederschlag rein gelb erscheint, und als WO₃ gewogen.

Bemerkung: Der Grund, weshalb die Wolframsäure sich durch einmalige Fällung mit Salpetersäure nicht abscheiden läßt, liegt in der unvermeidlichen Bildung von Alkalimetawolframat:



welches durch Säuren sehr schwer zersetzt wird. Verdampft man aber das Filtrat mit Ammoniak zur Trockene, so wird das Metawolframat in gewöhnliches Wolframat übergeführt:

$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 6 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O},$
welches dann durch Salpetersäure zersetzt wird.

Früher empfahl man, die Alkaliwolframatlösung nach dem Ansäuern mit Säure, zur Trockene zu verdampfen, dann mit verdünnter Salpetersäure aufzunehmen und zu filtrieren. Dies ist entschieden zu verwerfen, weil durch das Erhitzen des Alkalinitrats mit Wolframsäure ganz erhebliche Mengen Metawolframat gebildet werden.

Das Auswaschen der Wolframsäure mit Säure oder salzhaltigem Waschwasser ist notwendig, um die Hydrosolbildung zu verhindern.

Es ist aber zu bemerken, daß es selten gelingt, alle Wolframsäure, sogar nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation, zu gewinnen; stets findet man Spuren von Wolframsäure im letzten Filtrat. So fand E. Wegelin²⁾ in meinem Laboratorium bei der Analyse des reinen Natriumwolframats ($\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) 99.82—99.68—99.67—99.90—99.59 der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

¹⁾ B. B. 15 (1882), S. 501.

²⁾ E. Wegelin, Inaug. Dissert. Zürich, 1906.

Weit besser gelingt die

Abscheidung der Wolframsäure mittels konzentrierter Schwefelsäure nach Margeritte.¹⁾

Man löst das Alkaliwolframat in möglichst wenig warmem Wasser, fügt sorgfältig 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel bis zum Auftreten dicker Schwefelsäuredämpfe, fügt 3—4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzu, um etwa gebildete niedere Oxydationsstufen zu oxydieren, und läßt erkalten. Nun verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser, filtriert am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, entfernt die Schwefelsäure durch 2—3maliges Waschen mit Alkohol, trocknet und glüht im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz.

Nach dieser Methode fand E. Wegelin bei der Analyse des reinen Natriumwolframats 99·98—100·01—99·99% der wirklich vorhandenen Wolframtrioxydmenge.

Abscheidung des Wolframs als Merkurowolframat nach Berzelius.²⁾

Es handelt sich dabei meistens um die Abscheidung von Wolframsäure aus der Lösung einer Sodaschmelze. Man neutralisiert den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure, trägt aber Sorge, die Lösung noch schwach alkalisch zu lassen, fügt Merkuronitrat hinzu, bis keine weitere Fällung entsteht, erhitzt zum Sieden, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit merkuritrathaltigem Wasser, trocknet, glüht unter gut ziehender Kapelle und wägt als WO_3 .

Bemerkung: Nach dieser Methode wird die Wolframsäure stets bei einmaliger Fällung quantitativ abgeschieden, auch bei Anwesenheit von Metawolframat. Daher ist die Merkuronitratmethode den vorhergehenden vorzuziehen.

Trennung des Molybdäns von Wolfram.

a) Die Schwefelsäuremethode.

Diese von Max Ruegenberg und Ed. F. Smith³⁾ herührende Methode beruht darauf, daß nichtgeglühte Molybdänsäure mit Leichtigkeit, durch Erwärmen mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·378 gelöst wird, Wolframsäure dagegen nicht.

¹⁾ Erdmann, Journ. 35, S. 249.

²⁾ Jahresber. 21, Jahrgang II, S. 143.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 22, S. 772.

W. Hommel,¹⁾ welcher diese Methode im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, konnte nach derselben keine genauen Resultate erhalten, tadellose dagegen durch Digestion der feuchten Oxyde mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser.

Ausführung:

α) Es liegen die beiden Säuren im feuchten frisch-gefüllten Zustand vor.

Man übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale und erwärmt über freier Flamme. Dabei wird meistens eine geringe Menge Wolframsäure zu blauem Oxyd reduziert, wodurch der gelbe Niederschlag von Wolframsäure einen Stich ins Grünliche erhält. Fügt man 1—2 Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu, so verschwindet die grüne Farbe sofort und die Wolframsäure wird rein gelb. Nach halbstündiger Digestion ist die Trennung beendet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Wasser, filtriert, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt 2—3mal mit Alkohol, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters im Porzellantiegel und wägt als WO_3 .

Das Molybdän wird aus dem schwefelsäurehaltigen Filtrat durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche als Molybdänsulfid abgeschieden, welches nach dem Filtrieren und Trocknen nach Seite 212 in MoO_3 übergeführt und gewogen wird.

Würde zur Trennung nur wenig Schwefelsäure verwendet, so kann man das Filtrat von der Wolframsäure in einer Platinschale verdampfen, die Schwefelsäure größtenteils abrauchen, den Eindampfrückstand mit Ammoniak in einen gewogenen Platintiegel spülen, verdampfen, glühen und wägen. Bei größeren Mengen von Molybdänsäure ist es immer sicherer, wie oben angegeben, das Molybdän als Sulfid abzuscheiden.

β) Wolfram und Molybdän liegen als geglühte Oxyde vor.

Da die geglühten Oxyde sich nicht durch Digestion mit Schwefelsäure trennen lassen, so muß man sie aufschließen. Nach W. Hommel geschieht dies leicht durch halbstündiges Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und unter häufigem Umschütteln.

Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Druckflasche, gleichviel ob alles gelöst ist, oder nicht, in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockene und behandelt weiter wie unter α angegeben.

Noch sicherer läßt sich die Trennung der geglühten Oxyde ausführen, wenn man sie mit der vierfachen Menge Soda schmelzt und die Schmelze nach α weiter behandelt.

¹⁾ W. Hommel, Inaug. Dissert. Gießen, 1902.

b) Sublimationsmethode. ¹⁾

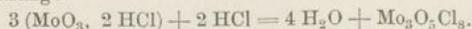
Erhitzt man ein Gemenge von Wolfram- und Molybdäntrioxyd oder ein Gemenge der Alkalisalze auf 250—270° C in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich das Molybdän vollständig als $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$, das sich als prächtig weißes wolliges Sublimat in den kälteren Teilen des Rohres absetzt, während Wolframtrioxyd im Schiffchen zurückbleibt. Bei höherer Temperatur wird Wolfram mit verflüchtigt.

Ausführung: Die beiden Oxyde oder deren Natriumsalze wägt man in einem Porzellanschiffchen ab, bringt dieses in ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, dessen eines Ende senkrecht nach unten gebogen und mit einer mit Wasser beschickten Péligotröhre in Verbindung gebracht ist. Der wagrechte Schenkel des Rohres geht behufs Erhitzens durch einen als Luftbad dienenden durchlochten Trockenschrank, ähnlich wie auf Seite 28, Fig. 19, abgebildet, und steht mit einem Chlorwasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung. Der Chlorwasserstoff geht, bevor er in die Zersetzungsröhre eintritt, zunächst in langsamem Strome durch eine mit konzentrierter Salzsäure beschickte Waschflasche und dann durch konzentrierte Schwefelsäure. Sobald die Temperatur etwa 200° erreicht, beginnt die Sublimation des Molybdäns. Von Zeit zu Zeit treibt man das sich im Rohre ansammelnde Sublimat durch sorgfältiges Erhitzen mit einer Gasflamme nach der Péligotröhre, ²⁾ damit man erkennen kann, ob von neuem ein Sublimat von $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$ entsteht. Nach $1\frac{1}{2}$ —2stündigem Erhitzen ist die Zersetzung meist beendet. Man entfernt hierauf das Schiffchen, welches nun Wolframtrioxyd oder Wolframtrioxyd und Chlornatrium enthält, je nachdem man von einem Gemenge der Oxyde oder von deren Natriumsalzen ausging. Im ersten Falle wägt man nach dem Erkalten im Exsikkator über Ätzkali, falls aber Chlornatrium zugegen ist, wird dieses durch Behandeln mit Wasser entfernt und das abfiltrierte WO_3 gewogen.

Zur Bestimmung des Molybdäns wird das noch in der Röhre befindliche Sublimat mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser nachgespült und schließlich die ganze Flüssigkeit in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene verdampft. Der Eindampfrückstand wird dann in Ammoniak gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gespült, zur Trockene verdampft und durch gelindes Glühen in MoO_3 übergeführt und gewogen.

¹⁾ Péchard, Comptes r. 114, S. 173 und Debray Comptes r. 46, S. 1101.

²⁾ Bei der Absorption des $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$ in dem Wasser der Péligotröhre scheidet sich oft ziegelrotes Molybdänacichlorid ($\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_3$) aus. Dieser Körper ist in Salzsäure unlöslich, dagegen leicht löslich in Salpetersäure und entsteht nach der Gleichung:



c) Die Weinsäuremethode von H. Rose.

Man löst die Alkalisalze beider Säuren in viel Weinsäure, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Molybdän in der Druckflasche nach Seite 212 mit Schwefelwasserstoff, filtriert und führt das Molybdänsulfid durch Rösten an der Luft in Molybdäntrioxyd über. Zur Bestimmung des Wolframs zerstört man die Weinsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und filtriert endlich die ausgeschiedene Wolframsäure ab, die man durch Glühen in Trioxyd überführt.

Bemerkung: Diese Methode liefert richtige Zahlen, ist aber wegen der zeitraubenden Zerstörung der Weinsäure, die behufs Bestimmung der Wolframsäure unumgänglich ist, der Schwefelsäuremethode weit unterlegen.

Analyse des Wolframits (Wolfram).

Der monosymmetrisch kristallisierende Wolframit ist eine isomorphe Mischung von Ferberit: FeWO_4 und Hübnerit MnWO_4 , enthält aber oft kleine Mengen Kieselsäure, Niob-, Tantal- und Zinnsäure, außerdem Kalzium und Magnesium.

1 g des auf das feinste pulverisierten und bei 100° getrockneten Minerals wird mit 4 g Natriumkarbonat im Platintiegel, über gutem Teelubrenner, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mit heißem Wasser aus und filtriert. Der Rückstand enthält Eisen, Mangan, Kalzium und Magnesium und manchmal geringe Mengen Niob- und Tantsäure; die Lösung enthält alle Wolframsäure und Kieselsäure (Zinnsäure).

Man scheidet die Wolframsäure, wie oben angegeben wurde, entweder durch Verdampfen mit Salpetersäure oder durch Fällen mit Merkuronitrat ab und wägt das durch Glühen erhaltene unreine Wolframtrioxyd.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Oxyd enthält fast immer Kieselsäure und manchmal Zinnsäure. Zur Entfernung der Kieselsäure verdampft man den Niederschlag mit Flußsäure und überschüssiger Schwefelsäure, zuerst im Wasserbade, schließlich über freier Flamme und wägt. Die Differenz gibt die Kieselsäure an. Zinnsäure ist meist in so geringer Menge vorhanden, daß man gewöhnlich auf ihre Bestimmung verzichtet.

Die Trennung des Wolframs von Zinn läßt sich nach Rammeisberg durch wiederholtes Glühen mit trockenem, reinem Salmiak bewerkstelligen. Dabei verflüchtigt sich das Zinn vollständig als Zinntetrachlorid, während das Wolfram zurückbleibt.

Man führt die Bestimmung wie folgt aus: Den durch Behandeln mit Flußsäure von Kieselsäure befreiten Rückstand versetzt

man mit der 6—8fachen Menge Salmiak, stellt den Tiegel in einen zweiten größeren Tiegel,¹⁾ bedeckt diesen und glüht bis zur völligen Verjagung des Salmiaks. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Nun glüht man den inneren Tiegel andauernd bei Luftzutritt, bis das grüngewordene Wolframoxyd in rein gelbes Trioxyd übergeht, und wägt. Das Glühen mit Salmiak und Wägen des Rückstands wird so oft wiederholt, bis konstantes Gewicht resultiert.

Bemerkung: Zur Bestimmung der Niob- beziehungsweise Tantalsäure muß man von einer größeren Probe der Substanz, ca. 5 g, ausgehen. Das feingepulverte Material wird mit Salzsäure behandelt, der man ca. $\frac{1}{4}$ ihres Volums Salpetersäure zusetzt und mehrere Stunden im Wasserbade digeriert, bis der Rückstand rein gelb erscheint. Hierauf filtriert man, wäscht mit säurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, nimmt den Rückstand mit Ammoniak auf und filtriert, wodurch die Wolframsäure entfernt wird. Der meist dunkel gefärbte Rückstand, bestehend aus unaufgeschlossenem Mineral, Kieselsäure, Zinnsäure und Niobsäure (Tantalsäure), wird wiederum mit Königswasser behandelt, mit Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand abermals mit Ammoniak ausgezogen. Der schließlich wolframfreie Rückstand wird geglüht, gewogen und durch Verdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit. Nun bringt man den aus Zinndioxyd und Niobpentoxyd bestehenden Rückstand in ein Porzellanschiffchen, glüht im Wasserstoffstrome, extrahiert das entstandene metallische Zinn mit Salzsäure und wägt den aus Nb_2O_5 (Ta_2O_5) bestehenden Rückstand.

Wolframreiche Eisenlegierungen werden nur außerordentlich langsam durch Königswasser angegriffen. Röstet man sie aber nach dem Vorgange von Jos. Preusser,²⁾ so gelingt die Aufschließung verhältnismäßig leicht.

Analyse der Wolframbronzen.

Die Analyse dieser, von Wöhler³⁾ im Jahre 1824 entdeckten Alkalisalze komplexer Wolframsäuren von der allgemeinen Formel R_2WO_4 , WO_2 , nWO_3 , bot lange Zeit, wegen der Unmöglichkeit, diese Salze durch Säuren aufzuschließen, große Schwierigkeit.

Durch Schmelzen mit Alkalien an der Luft oder besser bei Gegenwart von Salpeter, können die Wolframbronzen leicht in

¹⁾ Dies hat den Zweck, zu verhüten, daß Zinndioxyd sich an der äußeren Tiegelfwandung ansetzt, was immer geschieht, wenn Zinnchlorid mit feuchter Luft zusammentritt.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 173.

³⁾ Pogg. Ann. 2, S. 350.

Wolframat übergeführt und die Wolframsäure nach einer der oben beschriebenen Methoden bestimmt werden. Die Alkalien kann man in einer so aufgeschlossenen Probe selbstverständlich nicht bestimmen. Philipp¹⁾ verfuhr wie folgt:

Die Bronze wird mit ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgeschlossen, wobei das WO_2 unter Abscheidung einer äquivalenten Silbermenge zu WO_3 oxydiert wird, während das Gesamtwolfram als Alkali- und Ammonwolframat in Lösung geht. Aus dem Filtrat des Silbers wird die Wolframsäure mittels Salpetersäure abgeschieden und bestimmt.

Entfernt man aus dem Filtrat der Wolframsäure das überschüssige Silber als Silberchlorid, so läßt sich das Alkali durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Sulfat bestimmen.

Obgleich diese Methode bei den wolframarmen Bronzen recht gut verwendbar ist, so versagt sie ganz bei den wolframreicheren Bronzen.

Für alle Fälle brauchbar, ist die folgende von O. Brunner²⁾ auf meine Veranlassung zuerst ausgearbeitete Methode.

Dieselbe gründet sich auf die Tatsache, daß die Bronzen durch Abrauchen mit Ammoniumpersulfat oder Ammoniumbisulfat, ohne Verlust an Alkali, glatt in Wolframat verwandelt werden.

Ausführung: Ca. 0.5 g der feingepulverten Bronze wird in einem Porzellantiegel mit 2 g alkalifreiem Ammonsulfat und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure³⁾ versetzt und unter öfterem Schütteln des Tiegels über kleinem Flämmchen sorgfältig erhitzt. Die im Anfange auftretende Gasentwicklung hört bald auf, und sobald Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, erfolgt die Zersetzung der Bronze.

Bei Natrium- und Lithiumbronzen färbt sich die Schmelze grünlich, bei Kaliumbronzen gelblichweiß. Nachdem ein Teil des Ammoniumsulfats abgeraucht ist, läßt man die Masse erkalten, fügt noch 1 g Ammoniumsulfat und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, erhitzt wieder bis zum reichlichen Entweichen von Schwefelsäure und läßt erkalten.

Die erhaltene grünliche oder gelblichweiße Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und in eine Porzellanschale gespült. Nun fügt man 50 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, digeriert 3—4 Stunden im Wasserbade und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser die ausgeschiedene reingelbe Wolframsäure ab.

¹⁾ B. B. 15 (1882), S. 500.

²⁾ Inaug. Dissert. Zürich 1903.

³⁾ Bei Anwendung von Ammoniumpersulfat wird keine Schwefelsäure zugesetzt. Da aber das Ammoniumpersulfat des Handels oft mit Kaliumpersulfat verunreinigt ist, so empfehle ich, das Aufschließen mit Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vorzunehmen.

Um die im Filtrat noch vorhandene geringe Menge Wolframsäure zu gewinnen, verdampft man das Filtrat so weit als möglich im Wasserbade, läßt erkalten, verdünnt etwas mit Wasser, übersättigt sorgfältig mit Ammoniak, verdampft im Wasserbade zur Trockene und behandelt weiter genau nach Seite 214.

Das Filtrat der Wolframsäure wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze abgeraucht und das zurückbleibende Alkalisulfat gewogen (vgl. S. 35 und 37).

Trennung des Wolframs von Zinn nach H. Angenot.^{*)}

1 g des feingepulverten Wolfram-Zinnminerals wird in einem eisernen Tiegel mit 8 g Natriumperoxyd innig gemischt und sorgfältig über dem Bunsenbrenner zum Schmelzen erhitzt, wozu ca. $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten weicht man die Schmelze mit Wasser auf, spült das Ganze in einen 250 ccm-Kolben (in Gegenwart von Blei leitet man einige Minuten lang Kohlendioxyd durch die Lösung) füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter.

Zur Bestimmung der Wolframsäure verfährt Angenot nach den Angaben H. Bornträgers.²⁾ 100 ccm des Filtrats läßt man in eine Mischung von 15 ccm Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure fließen, dampft in einer Porzellanschale zur Trockene, behandelt die trockene Masse mit 50 ccm einer Lösung (1000 ccm Wasser, 100 g konzentrierte Salzsäure und 100 g Salmiak), filtriert und wäscht mit obiger Lösung aus. Den Niederschlag, der außer Wolframsäure noch Kieselsäure und Zinnoxid enthält, löst man in warmem Ammoniak, wäscht das Filter damit aus, läßt die ammoniakalische Lösung nochmals in eine Mischung von 15 ccm konzentrierter Salpetersäure und 45 ccm konzentrierter Salzsäure fließen, verdampft abermals vollständig zur Trockene, nimmt mit obiger Lösung auf, filtriert und wäscht schließlich mit verdünnter Salpetersäure durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel und glüht am besten im elektrischen Ofen, oder in Ermanglung eines solchen, stellt man den Tiegel in einen zweiten Platintiegel und glüht über dem Teclubrenner bis zum konstanten Gewichte. Die so erhaltene Wolframsäure soll frei von Kieselsäure und Zinnoxid sein.

Zur Bestimmung des Zinns verwendet man eine zweite Probe von 100 ccm des alkalischen Filtrats. Man versetzt sie mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Nun fügt man 2–3 g reines Zink hinzu, wodurch die Wolframsäure zu blauem Oxyd, die Zinnsäure zu metallischem Zinn

¹⁾ Z. f. angew. Ch. 19 (1906), S. 140.

²⁾ Z. f. analyt. Ch. 39 (1900), S. 361.

reduziert wird. Man läßt das Ganze eine Stunde bei 50—60° ruhig stehen. Das Zinn geht dann als Zinnchlorür in Lösung, während der größte Teil des Wolframs als blaues Oxyd ungelöst bleibt. Man filtriert und wäscht und hat so das gesamte Zinn in saurer Lösung nebst etwas Wolframoxyd, das aber nicht weiter stört. Man löst das blaue Oxyd auf dem Filter in verdünntem, warmem Ammoniak, um sich zu vergewissern, daß kein metallisches Zinn im Rückstand geblieben ist.

Sollte das der Fall sein, so nimmt man die feinen Partikel in einigen Tropfen Salzsäure auf und fügt die Lösung der Hauptmenge hinzu.

Nun verdünnt man mit Wasser und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Stannosulfid, welches, nach Filtration, Auswaschen und Trocknen nach Seite 168 in SnO_2 übergeführt und gewogen wird. Noch besser würde man das feuchte gewaschene Zinnsulfid in saurem Ammonoxalat lösen und nach Seite 168 elektrolytisch abscheiden.

Nach Ed. Donath und F. Müller¹⁾ läßt sich ein Gemenge von Wolfram- und Zinnoxid wie folgt trennen. Das Gemisch wird mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht. Nach dem Abkühlen wird der schwammige Tiegelinhalt in einem Becherglase mit Salzsäure (1:2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun läßt man die Flüssigkeit etwas abkühlen und fügt dann nach und nach gepulvertes Kaliumchlorat hinzu, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist und die Flüssigkeit nicht im geringsten mehr blau erscheint. Man verdünnt nun mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volum Wasser und filtriert nach 24stündigem Stehen die Wolframsäure ab, wäscht zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit einer verdünnten ($1\frac{0}{10}$ igen) Lösung von Ammonnitrat, trocknet, glüht und wägt als WO_3 .

Aus dem nun wolframfreien Filtrat fällt man das Zinn als Sulfid und bestimmt wie oben angegeben.

Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure.

Liegt ein Gemisch von WO_3 und SiO_2 vor, wie man es erhält durch Eindampfen einer Mischung beider Säuren mit Salpetersäure, so kann man sie sehr genau von einander durch Eindampfen mit Flußsäure und einem großen Überschusse von Schwefelsäure trennen. Nicht aber gelingt die Trennung, wenn man beide Säuren als Mercurosalze gefällt hat. In dem durch Glühen der Mercurosalze erhaltenen Gemische von SiO_2 und WO_3 wird die Kieselsäure so von Wolframsäure umhüllt, daß ganz erhebliche Mengen der

¹⁾ Wiener Monatshefte 8 (1887), S. 647.

ersteren der Einwirkung der Flußsäure entzogen werden. In diesem Fall leistet, wie neuerdings Friedheim¹⁾ gezeigt hat, die

Methode von Perillon²⁾

ganz vorzügliche Dienste. Man bringt das Gemisch der geglühten Oxyde in ein Platinschiffchen und erhitzt bei Rotglut in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas. Dabei entweicht das Wolfram, wahrscheinlich als ein Acichlorid, das in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen werden kann, während das Siliziumdioxyd zurückbleibt.

Häufig wird das WO_3 zu blauem, niedrigerem Oxyd reduziert, das sich im Chlorwasserstoffstrome nicht verflüchtigt. In diesem Falle vertreibt man, nach dem Erkalten des Apparats, den Chlorwasserstoff durch Luft und glüht im Luftstrome aus. Hierauf läßt man erkalten, vertreibt die Luft durch Chlorwasserstoff und erhitzt dann wieder auf Rotglut etc., bis schließlich rein weißes SiO_2 zurückbleibt. Das in der Vorlage befindliche Wolframacichlorid verdampft man mit Salpetersäure und wägt das sich abscheidende WO_3 . Der zu dieser Trennung zu verwendende Chlorwasserstoff muß luftfrei sein, weil sonst das Platin stark angegriffen wird.

Weniger genau ist die Bisulfatmethode, vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 432.

Vanadin = V; At.-Gew. = 51.2.

Bestimmungsform: Vanadinpentoxyd V_2O_5 .

Am bequemsten läßt sich das Vanadin auf maßanalytischem Wege bestimmen. Vgl. Titrieranalyse.

Liegt das Vanadin als Ammonium- oder Merkurovanadat vor, so gehen diese Verbindungen durch Glühen glatt über in Vanadinpentoxyd, eine rotbraune, schmelzbare, strahlig-kristallinisch erstarrende Masse. Auch das Vanadin in Form von Sulfid geht durch sorgfältiges Rösten an der Luft quantitativ in das Pentoxyd über.

Bei der Analyse der meisten vanadinhaltigen Mineralien und Erze trennt man das Vanadin von den vorhandenen Metallen durch Schmelzen mit einem Gemische von 6 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teile Kaliumnitrat und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser, wodurch das entstandene Natriumvanadat in Lösung geht, während die Metalle als Oxyde oder Karbonate ungelöst zurückbleiben. Bei Gegenwart von Phosphor, Arsen (Molybdän, Wolfram) und Chrom gehen diese Elemente, beim Behandeln der

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 398.

²⁾ Bull. Soc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.

Schmelze mit Wasser, als Phosphor-, Arsen- und Chromsäure mit der Vanadinsäure in Lösung.

In der Praxis handelt es sich also fast immer um die Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung der Sodasalpeterschmelze und ihre Trennung von den sie begleitenden Säuren (Phosphor-, Arsen- und Chromsäure).

Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung des Natriumvanadats.

Zur Abscheidung der Vanadinsäure aus einer Alkalivanadatlösung eignen sich nur zwei Methoden, die Roschesche, nach welcher das Vanadin als Merkurovanadat und die von Roscoe, nach welcher es als Bleivanadat abgeschieden wird. Die Berzelius-Hauersche¹⁾ Methode, Abscheidung des Vanadins als Ammoniummetavanadat liefert nach R. Holverscheit (Disert., Berlin 1890) zu niedrige, nach F. A. Gooch und R. D. Gilbert (Zeitschr. f. anorg. Ch. 32 (1902), S. 175) und Em. Champagne (B. B. 1903, S. 3164) dagegen richtige Resultate, vorausgesetzt, daß man in ammoniakalischer mit Chlorammonium gesättigter Lösung arbeitet.

1. Die Mercuronitratmethode von H. Rose.

Man neutralisiert die alkalische Lösung größtenteils mit Salpetersäure, fügt tropfenweise möglichst neutrale Mercuronitratlösung²⁾ hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages ein weiterer Tropfen der Mercuronitratlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den grau gefärbten Niederschlag sich absetzen, filtriert, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Mercuronitratlösung zugesetzt hat, trocknet, glüht (unter gut ziehender Kapelle) und wägt das zurückbleibende V_2O_5 .

Bemerkung: Bei der oben geschilderten Neutralisation der alkalischen Vanadatlösung mit Salpetersäure muß man peinlichst vermeiden, die Lösung sauer zu machen, weil hiedurch salpetrige Säure (von der Sodasalpeterschmelze) frei wird, welche die Vanadinsäure zu Vanadylsalz reduziert, das durch Mercuronitrat nicht gefällt wird. Um eine Überschreitung der Neutralisation zu vermeiden, verfährt man nach W. Hillebrand, indem man die Schmelze mit einer abgewogenen Sodamenge ausführt, von der man, in einem blinden Versuch, die zur Neutralisation erforderliche Menge Salpetersäure ermittelt hat. Resultate sehr gut.

¹⁾ Pogg. Ann. 22, S. 54 und Journ. f. prakt. Chem. 69, S. 388.

²⁾ Das hiezu zu verwendende Mercuronitrat darf beim Verglühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

2. Die Bleiazetatmethode von Roscoe.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung eines Alkalinanadats mit Bleiazetat, so fällt orangegelbes Bleivanadat quantitativ aus. Das Bleivanadat hat aber keine konstante Zusammensetzung, daher kann man den Gehalt an Vanadin nicht durch Wägen des Niederschlages bestimmen. Man löst ihn nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salpetersäure, scheidet das Blei als Bleisulfat ab und bestimmt das Vanadin im Filtrat durch Eindampfen des letzteren, Abrauchen der Schwefelsäure und Wägen des zurückbleibenden V_2O_5 .

Ausführung: Die, wie oben sub 1 angegeben, mit Salpetersäure fast genau neutralisierte Lösung der Sodasalpeterschmelze versetzt man mit überschüssigem Bleiazetat, rührt gehörig um, wobei sich der voluminöse Niederschlag zusammenballt, sich rasch zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Den anfangs orangefarbenen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen gelb und schließlich weiß wird, filtriert und wäscht man mit essigsäurehaltigem Wasser, bis $\frac{1}{2}$ ccm des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Nun spritzt man den Niederschlag in eine Porzellanschale, löst die noch im Filter verbleibenden Anteile in möglichst wenig warmer verdünnter Salpetersäure, läßt die Lösung zur Hauptmenge des Niederschlages in die Porzellanschale fließen und fügt noch genug Salpetersäure hinzu, um alles Bleivanadat zu lösen. Dann versetzt man die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, dampft im Wasserbade so weit als möglich ein und erhitzt schließlich die Schale im Luftbade, bis dicke Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50—100 ccm Wasser, filtriert und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, bis 1 ccm des Filtrats mit Wasserstoffperoxydlösung keine Gelbfärbung mehr gibt. Das so erhaltene Bleisulfat ist, vorausgesetzt, daß genügend überschüssige Schwefelsäure vorhanden war und die Masse beim Abrauchen der Schwefelsäure nicht trocken wurde, weiß und völlig frei von Vanadinsäure. Das Filtrat, welches alle Vanadinsäure enthält, dampft man in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum ein, spült die Flüssigkeit in einen tarierten Platintiegel, verdampft wieder im Wasserbade, zuletzt im Luftbade, bis alle Schwefelsäure vertrieben ist, glüht längere Zeit²⁾ bis zur schwachen Rotglut bei offenem Tiegel und wägt das zurückbleibende V_2O_5 .

¹⁾ Ann. Ch. und Pharm. (1872) Suppl. 8, S. 102.

²⁾ Beim Abrauchen der Schwefelsäure bildet sich zum Schlusse ein Gemenge von grünen und braunen Kristallen (Verbindungen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure), welche erst bei schwacher Rotglut die Schwefelsäure abgeben.

Bemerkung: Anstatt das Bleivanadat wie oben angegeben durch Schwefelsäure zu zersetzen, kann man das Blei nach Holver scheidt mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid abscheiden und das Vanadin im Filtrat des Bleisulfids bestimmen. Zu diesem Zwecke wird das blaugefärbte vanadylsalzhaltige Filtrat bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes gekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Man fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockene und führt das zurückbleibende rotgelbe Hydrat der Vanadinsäure durch schwaches Glühen in Vanadinpentoxyd über. Sehr schön läßt sich das Blei von der Vanadinsäure durch Abscheiden desselben als Bleichlorid trennen. Man verfährt hiebei, wie bei der Analyse des Vanadinites Seite 229 angegeben.

Die Abscheidung des Vanadins als Vanadinsulfid, durch Ansäuern einer mit überschüssigem Ammonsulfid versetzten Alkalinanadatlösung ist nicht statthaft, weil hiebei nur ein Teil des Vanadins als braunes Sulfid gefällt wird, während stets ein Teil als Vanadylsalz in Lösung bleibt. Schon H. Rose macht auf die Ungenauigkeit dieser Methode aufmerksam, was aber nicht hindert, daß sie sogar in einigen der allerneuesten Werken über analytische Chemie empfohlen wird. Ich habe die Methode gründlich probieren lassen und mich von ihrer gänzlichen Unbrauchbarkeit überzeugt.

Trennung des Vanadins von Arsensäure.

Die meisten vanadinführenden Mineralien enthalten Arsen und letzteres geht, beim Ausziehen der Sodasalpeterschmelze (vgl. S. 224) mit Wasser, mit dem Vanadin in Lösung. Zur Trennung der beiden Elemente säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit Schwefeldioxyd in der Hitze, wodurch die Vanadinsäure zu blauem Vanadylsulfat und die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds, durch Kochen und gleichzeitiges Einleiten von Kohlendioxyd, sättigt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff und filtriert das Arsentrisulfid ab. Das Filtrat wird zunächst von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Salpetersäure verdampft, um die Vanadylverbindung in Vanadinsäure überzuführen, hierauf mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und das Vanadin nach einer der oben beschriebenen Methoden abgeschieden und bestimmt.

Trennung des Vanadins von der Phosphorsäure.

Enthält die Lösung der Sodasalpeterschmelze neben Vanadinsäure noch Phosphorsäure, so fällt man beide mit Mercuronitrat, filtriert, wäscht mit verdünnter Mercuronitratlösung aus, glüht und wägt. So ermittelt man die Summe des $V_2O_5 + P_2O_5$. Bei Anwesenheit von P_2O_5 schmilzt das Vanadinpentoxyd nicht, sondern

sintert nur zusammen. Hat man die Summe beider Oxyde ermittelt, so schmelzt man sie mit dem gleichen Gewichte Natriumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser und kocht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung nach Zusatz von schwefliger Säure, um die Vanadinsäure zu Vanadylsulfat zu reduzieren. (Blaufärbung der Lösung. Vergl. Bd. I, 4. Aufl., S. 428). Nun kocht man unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, bis das überschüssige Schwefeldioxyd verjagt ist, und läßt erkalten. Zu der kalten, ca. 100 *ccm* betragenden Lösung fügt man 20 *ccm* einer 75⁰/₁₀igen Ammonnitratlösung und 50 *ccm* Ammonmolybdatlösung (vgl. unter Bemerkung), erwärmt unter Umrühren auf ca. 60° C, entfernt dann von der Flamme, läßt eine Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht dreimal durch Dekantation mit je 50 *ccm* Waschlösung (vgl. S. 330), löst den Niederschlag in 10 *ccm* 8⁰/₁₀igem Ammoniak, wäscht das Filterchen mit 30 *ccm* Wasser, fügt 20 *ccm* einer 34⁰/₁₀igen Ammonnitratlösung und 1 *ccm* Ammonmolybdatlösung hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen, fällt mit 200 *ccm* heißer 25⁰/₁₀iger Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure als P_2O_5 , 24 MoO_3 nach Woy (vgl. S. 332). Das so gefundene Phosphorpentoxyd, von obiger Summe abgezogen, gibt die Menge des V_2O_5 .

Bemerkung: Al. Greßly, welcher diese Methode in diesem Laboratorium einer genauen Prüfung unterwarf, machte die interessante Beobachtung, daß bei Gegenwart von ca. 0·15 *g* V_2O_5 und 0·1 *g* P_2O_5 keine Spur des letzteren nach der Vorschrift von Woy (S. 330) gefällt wurde, nicht einmal beim Kochen der Lösung. Dagegen erfolgte die Fällung sofort bei Verwendung einer stärkeren Ammonmolybdatlösung, die man erhält, indem man 75 *g* Ammonmolybdat in 500 *ccm* Wasser löst und diese Lösung in 500 *ccm* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·2 gießt.

Die eben geschilderte Trennung gibt nur dann richtige Resultate, wenn das Vanadin als Vanadylsulfat vorhanden ist; bei Gegenwart von Vanadinsäure fällt diese mit der Phosphorsäure aus. Läßt man die mit Ammonmolybdat versetzte Lösung zu lange stehen, so wird das Vanadylsulfat allmählich zu Vanadinsäure oxydiert; daher die Notwendigkeit des baldigen Filtrierens.

Trennung des Vanadins von Molybdän.

Man säuert die Lösung der Alkalisalze beider Säuren mit Schwefelsäure an und fällt das Molybdän in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff als Molybdäntrisulfid, welches nach Seite 212 durch einen Goochziegel filtriert und durch sorgfältiges Glühen in Molybdäntrioxyd übergeführt und gewogen wird. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit Salpetersäure oxydiert

und das Vanadin, wie bei der Trennung von Arsensäure Seite 227 angegeben, bestimmt.

Analyse des Vanadinit. $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$

Außer Blei, Vanadinsäure und Chlor enthält der Vanadinit oft Arsen- und Phosphorsäure.

Bestimmung des Chlors.

Man löst ca. 1 g des feingepulverten Minerals mittels verdünnter Salpetersäure in der Kälte, um keinen Verlust an Chlor zu verursachen, verdünnt mit viel Wasser, fällt das Chlor mit Silbernitrat, filtriert durch einen Goochtiigel und bestimmt das Gewicht des Chlorsilbers nach Seite 233.

Bestimmung des Bleies.

Das Filtrat des Chlorsilbers versetzt man mit Salzsäure, um das überschüssige Silber zu fällen, filtriert und verdampft das silberfreie Filtrat, nach Zusatz von Salzsäure, zur Trockene bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure. Die trockene Masse befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt 95%igen Alkohol hinzu, um das Bleichlorid vollständig abzuschneiden, filtriert durch einen Goochtiigel, wäscht mit Alkohol, trocknet bei 110° und wägt das PbCl_2 .

Bestimmung des Vanadins und der Phosphorsäure.

Das Filtrat vom Bleichlorid enthält das Vanadin als Vanadylsalz, was an der blauen Farbe zu erkennen ist. Man vertreibt den Alkohol durch sorgfältiges Eindampfen im Wasserbade, fügt Salpetersäure hinzu und verdampft mehrmals, um das Vanadylsalz zu braunem Vanadinpentoxyd zu oxydieren. Die trockene Masse wird mit möglichst wenig Wasser in einen gewogenen Platintiegel gespült, das, was noch an der Schalenwandung haftet, in ein wenig Ammoniak gelöst und ebenfalls in den Tiegel gebracht, zur Trockene verdampft, dann zuerst sehr gelinde bis zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt, schließlich stärker bei reichlichem Luftzutritt (also bei offenem Tiegel), bis die durch das Ammoniak reduzierten, dunkel gefärbten, niederen Oxyde in braunrotes Pentoxyd übergeführt sind. Nun steigert man die Hitze bis eben zum Schmelzen und wägt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure wird diese mit dem Vanadinpentoxyd gewogen. Man bestimmt die Menge des P_2O_5 nach Seite 227, zieht sie von der Summe ab und ermittelt so das V_2O_5 .

Die Bestimmung des Arsens führt man am besten in einer besonderen größeren Probe aus. Man zersetzt das Mineral mit Salpetersäure in der Wärme, verdampft den größten Teil der Säure, verdünnt mit Wasser und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure. Aus dem Filtrat des Bleisulfats fällt man den geringen

Rest des Bleies und das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, nach vorangegangener Reduktion mittels schwefliger Säure. Den abfiltrierten Niederschlag digeriert man mit Schwefelnatrium, filtriert und fällt das Arsen als Sulfid durch Ansäuern mit Salzsäure. Das Arsensulfid wird alsdann, am besten durch Lösen in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, in Arsensäure übergeführt und nach Seite 154 als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Bestimmung von Vanadin in Eisenerzen und Gesteinen.

Nach W. F. Hillebrand.¹⁾

Da das Vanadin in sehr vielen Eisenerzen und Gesteinen, wenn auch in sehr geringer Menge, vorkommt, so ist es oft von Interesse und Wichtigkeit, das Vanadin in diesen Fällen zu bestimmen. Man verfährt hierbei am besten wie folgt:

5 g des fein gepulverten Materials mischt man mit 20 g Natriumkarbonat und 3 g Salpeter und schmelzt vor dem Gebläse. Die grüne manganhaltige Schmelze extrahiert man mit Wasser, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, um das Manganat zu reduzieren, und filtriert.²⁾

Die wässrige Lösung enthält Natriumvanadat, oft noch Phosphat, Arseniat, Chromat, Molybdat, Aluminat und sehr viel Silikat. Zunächst entfernt man das Aluminium und die Kieselsäure größtenteils, indem man die alkalische Lösung mit Salpetersäure fast neutralisiert.³⁾ Es ist sehr wichtig, daß man die Lösung nicht ansäuert, wegen der reduzierenden Wirkung der dadurch frei werdenden salpetrigen Säure. Man verdampft die fast neutralisierte Lösung beinahe zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und filtriert.⁴⁾

Die alkalische Lösung versetzt man nun so lange mit einer möglichst neutralen Lösung von Merkuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Der ziemlich voluminöse Niederschlag enthält außer Merkurkarbonat noch Chromat, Vanadat, Molybdat, Arseniat und Phosphat, wenn diese Bestandteile in dem untersuchten Material vorhanden waren. Sollte der entstandene Niederschlag zu beträchtlich sein, so fügt man sorgfältig ein wenig Salpetersäure hinzu und

¹⁾ Amer. Journ. chem. Soc. [4], VI, S. 209 (1898).

²⁾ Bei Gegenwart von viel Vanadin ist der in Wasser unlösliche Rückstand stets vanadinhaltig, was ein nochmaliges Schmelzen mit Soda erfordert.

³⁾ Die hierzu erforderliche Säuremenge erfährt man durch Neutralisation von 20 g Soda in einem blinden Versuche.

⁴⁾ Der Rückstand von Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure enthält fast nie Vanadin, aber stets etwas Chrom. Soll letzteres bestimmt werden, so verdampft man den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Trockene, schmelzt die trockene Masse mit etwas Soda und Salpeter, extrahiert die Schmelze mit Wasser und fügt den Auszug der Hauptlösung bei.

überzeugt sich dann von der vollständigen Ausfällung durch Zusatz eines Tropfens Merkuronitratlösung.

Jetzt erhitzt man zum Sieden, filtriert, wäscht den Niederschlag mit merkuronitralhaltigem Wasser, trocknet und verbrennt ihn bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel. Der verbleibende Rückstand wird mit sehr wenig Soda geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und, wenn gelb gefärbt, in einen 25 *ccm* fassenden Kolben filtriert und nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und das Chrom kolorimetrisch bestimmt, indem man die Färbung mit einer genau eingestellten Kaliummonochromatlösung vergleicht.

Dann säuert man die Lösung mit Schwefelsäure schwach an und fällt Molybdän, Arsen und Spuren von Platin in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert, äschert das Filter samt Niederschlag in einem Porzellantiegel sorgfältig ein und versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt, bis die Säure fast völlig vertrieben ist. Beim Erkalten färbt sich die Masse bei Anwesenheit von Molybdän prächtig blau.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag befreit man durch Kochen im Kohlendioxidstrome von Schwefelwasserstoff und titriert nachher heiß mit $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung auf Rosa (vgl. II. Teil, Maßanalyse). Um ganz genaue Resultate zu erhalten, reduziert man die Lösung nach beendeter Bestimmung wieder durch SO_2 , wiederholt die Titration und legt das Mittel der erhaltenen Resultate der Rechnung zu Grunde.

Diese Methode liefert nur dann zuverlässige Resultate, wenn die Menge des Chroms sehr klein ist, was in der Mehrzahl der Fälle zutrifft.

Bei Chrommengen über 5 *mg* muß eine Korrektur angebracht werden, weil in diesem Falle meßbare Mengen der Permanganatlösung zur Oxydation des Chroms verbraucht werden. Dieser Betrag an Permanganat wird ermittelt, indem man eine Lösung herstellt, die ebenso viel Chromat enthält wie die Probelösung, dieselbe mit SO_2 reduziert und mit Permanganat titriert. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter zieht man von der bei dem eigentlichen Versuche verbrauchten ab und berechnet das Vanadin aus dem Reste [vgl. auch Al. Steffan, Inaugural-Dissertation, Zürich (1902), S. 35].

Bestimmung des Vanadins (und Chroms) im Roheisen.

5–10 *g* des Roheisens löst man in verdünnter Salzsäure in einem Kolben, durch welchen beständig ein Strom Kohlendioxid streicht, und zwar wendet man für jedes Gramm Eisen 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.12 und 10 *ccm* Wasser an. Man

unterstützt die Lösung durch mäßiges Erwärmen, erhitzt schließlich zum Sieden und erhält so, bis keine Gasentwicklung mehr zu konstatieren ist. Nun verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, läßt erkalten und fügt, ohne den geringen Rückstand abzufiltrieren, Baryumkarbonat in ganz geringem Überschuß hinzu, verschließt und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht rasch mit kaltem Wasser, trocknet und glüht im Platintiegel, um Kohle und Graphit zu verbrennen. Hierauf mischt man mit 5 Teilen Soda und 1 Teile Salpeter und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen.

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung enthält nun alles Chrom als Chromat, das Vanadin als Vanadat, nebst Alkalisilikat und Phosphat. Die wässerige Lösung wird nun mit Salpetersäure fast neutralisiert. Man Sorge dafür, daß die Lösung nicht sauer wird, da durch die frei werdende salpetrige Säure Chrom- und Vanadinsäure reduziert würden. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitratlösung, bis keine Fällung mehr erzeugt wird, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man ein wenig Merkuronitrat zugesetzt hat. Nach dem Trocknen bringt man so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse hinzu und glüht, um das Quecksilber zu vertreiben. Den erhaltenen Rückstand schmelzt man mit sehr wenig Natriumkarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, falls die Lösung gelb gefärbt erscheint (Anwesenheit von Chrom), in ein eingeteiltes Meßzylinderchen und bestimmt das Chrom kolorimetrisch¹⁾ durch Vergleichen der Farbe mit der einer Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte. Nach der Bestimmung des Chroms säuert man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und leitet bei Siedehitze Schwefelwasserstoff ein, wodurch Spuren von Platin und Arsen gefällt werden. Man filtriert und kocht das Filtrat unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd und titriert, sobald der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, die heiße Lösung mit einer $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung (Vgl. II. Teil, Oxydationsmethoden).

Metalle der I. Gruppe.

Silber, Blei, Merkurverbindungen (und Thallium).

Blei und Quecksilber wurden bereits Seite 128 und 122 abgehandelt; es bleibt also nur noch die Besprechung des Silbers.

¹⁾ Die kolorimetrische Bestimmung eignet sich nur, um geringe Chrommengen zu ermitteln. Für hochprozentige Eisensorten (Werkzeugstahl) ergibt die kolorimetrische Bestimmung bis zu 2% zu hohe Resultate. Man titriert in solchen Fällen die Chromsäure mit Ferrosulfatlösung (Vgl. II. Teil, Maßanalyse).

Silber = Ag; At.-Gew. = 107.93.

Bestimmungsformen: als Chlorsilber (AgCl) und als Metall.

1. Die Bestimmung als Chlorsilber.

Man versetzt die schwach salpetersaure Lösung bei Siedehitze unter beständigem Umrühren mit Salzsäure, bis keine weitere Fällung entsteht, läßt im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann zweimal mit Wasser oder Alkohol, um die Salpetersäure zu entfernen, und trocknet zunächst bei 100° C und hierauf bei 130° bis zum konstanten Gewichte. Will man den Goochtiiegel hierzu nicht benützen, so filtriert man das Chlorsilber durch ein gewöhnliches Filter, wäscht wie oben angegeben aus, trocknet bei 100° C, bringt dann so viel von dem Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel und äschert das Filterchen, wie auf Seite 18 angegeben, in der Platinspirale ein, wodurch das anhaftende Silberchlorid zu Metall reduziert wird. Nun fügt man die Asche der Hauptmasse zu, befeuchtet mit etwas Salpetersäure und hierauf mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure, trocknet im Wasserbade, erhitzt über freiem Flämmchen bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten.

2. Bestimmung als Metall.

Durch Glühen des Silberoxyds, -karbonats, -cyanids oder der Silbersalze organischer Säuren erhält man metallisches Silber. Beim Glühen von Silbersalzen organischer Säuren muß das Erhitzen anfänglich sehr vorsichtig im bedeckten Tiegel geleitet werden, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Ist die organische Substanz ganz verkohlt, so erhitzt man im offenen Tiegel bis zum Wegbrennen der Kohle und wägt.

Auch das Chlorid, Bromid (nicht das Jodid) und Sulfid lassen sich durch Glühen im Wasserstoffstrome leicht zu Metall reduzieren. Sehr bequem geschieht die Reduktion beim Chlorid, Bromid und Jodid mittels des elektrischen Stromes, und zwar muß hiefür das Halogensilbersalz vorher völlig geschmolzen werden. Man stellt den Porzellantiegel mit dem Silbersalze in eine Kristallisierschale und daneben einen zweiten Tiegel mit etwas Quecksilber, dem man ein kleines Stück Zink zugefügt hat. Auf das Silbersalz legt man eine kleine Scheibe von Platinblech, die an einem Platindraht befestigt ist; das andere Ende des Drahtes taucht man in das Quecksilbernäpfchen, füllt die Kristallisierschale mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), so daß die Tiegel von der Säure ganz bedeckt sind, und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen ist alles Silbersalz zu Metall

reduziert. Man nimmt den Tiegel aus der Säure heraus, spült mit Wasser ab, trocknet, glüht und wägt. Nach dieser einfachen Methode erhielt E. Lagutt in diesem Laboratorium sehr gute Resultate. Ist das Halogensilbersalz nicht zu einer kompakten Masse geschmolzen, so entstehen leicht Fehler, indem kleine Teilchen des Silberniederschlag es umherschwimmen und so der Reduktion entgehen.

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

Trennung des Silbers von allen Metallen.

Da alle Metallchloride in Salzsäure löslich sind, so läßt sich das Silber von diesen durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure trennen. Enthält die Lösung Merkursalze, so sind diese vor dem Zusätze von Salzsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu Merkursalzen zu oxydieren.

Bezüglich der Trennung des Silbers von Gold und Platin in Legierungen vgl. S. 188 und 199.

B. Gravimetrische Bestimmung der Metalloide (Anionen).

Gruppe I.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure.

Chlorwasserstoffsäure = HCl; Mol.-Gew. = 36.458.

Bestimmungsform: Chlorsilber AgCl.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

- A. Es liegt entweder freie Chlorwasserstoffsäure oder ein wasserlösliches Chlorid vor.
- B. Es liegt ein wasserunlösliches Chlorid vor.

A. Es liegt eine wässrige Lösung eines Chlorids vor.

Enthält die Lösung nur Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden, so säuert man sie in der Kälte mit Salpetersäure schwach an, fügt unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung hinzu, bis der Niederschlag sich zusammenballt und keine weitere Fällung entsteht. Nun erst erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Gooch-

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

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

In den Antimonchloriden und im Stannochlorid 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.

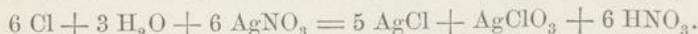
²⁾ Nach Jannasch läßt sich das Chlor im Apatit leicht bestimmen durch Behandeln des feingepulverten Minerals mit silbernitratthaltiger Salpetersäure auf dem Wasserbade. Alles geht in Lösung, mit Ausnahme des Chlorsilbers, welches abfiltriert und gewogen wird.

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.

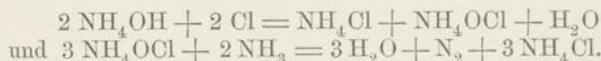
Handelt es sich um die gravimetrische Bestimmung des Chlors in einem Chlorwasser, so geht es nicht an, das Chlorwasser mit Silbernitrat zu versetzen, weil dabei nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt; ein Teil bleibt als lösliches Silberchlorat in Lösung



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:

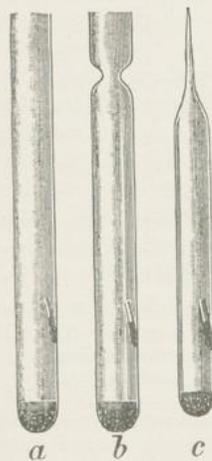


Fig. 44.

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

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 Wägegöläschen 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 Cariuschen 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 Goochtiiegel, 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 Porzellantiegel, 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 Goochtiiegel 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 Fällen 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.

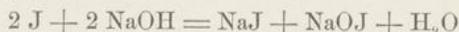
Ausführung: Das Gemisch der Halogensalze (ca. 0.5 g) löst man in 600—700 *ccm* Wasser in einem ca. 1 l fassenden Kolben, versetzt mit 2—3 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, fügt 0.5—1 g halogenfreies Kaliumnitrit hinzu und kocht, bis die gelb gewordene Lösung vollständig farblos ist, was ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ 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⁾

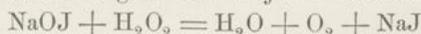
Jannasch verfährt genau so wie Gooch, indem er das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt; anstatt aber das Jod zu vertreiben und aus der Differenz zu bestimmen, fängt er es in einem Gemische von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd auf, wodurch es in Natriumjodid verwandelt und hierauf als Jodsilber 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 Péligroröhre 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 Péligroröhre 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 Péligroröhre 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 Chlorstrom, 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 Luftstrom 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:

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

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:

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

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 PdJ_2 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.

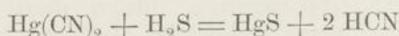
Will man ein festes Alkalicyanid auf Cyangehalt untersuchen, so behandelt man das abgewogene feste Salz mit Silbernitratlösung, verdünnt hierauf mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und verfährt im weiteren wie oben angegeben.

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 *ccm* 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 eingeschlifftem Rückflußkühler mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure behandelt, zwei Stunden kocht und dann wie oben verfährt. Heberlein fand so 100.1 und 100.2% des angewandten 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.

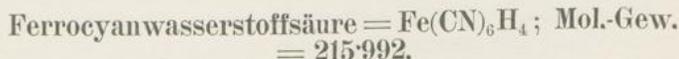
Durch Kaliumperkarbonat geht die Oxydation noch viel langsamer vor sich und ist deshalb unzuverlässig.

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.



Bestimmungsform: Cyansilber (AgCN).

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

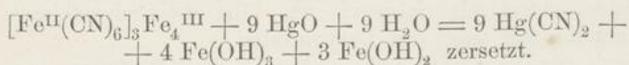
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Anstatt eine Probe nach Carius zu zersetzen, fällt man die Halogene und das Rhodan mittels Silbernitrat als Silbersalze, filtriert durch einen Goochtiegel, 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 Hosvay (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. Hosvay 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 ausgefallte 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 doppeltdurchbohrten 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

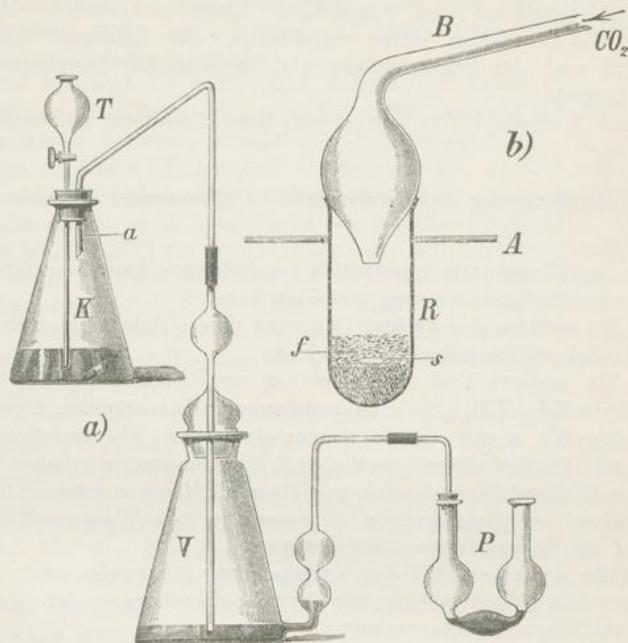


Fig. 46.

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 Wasserstoffstrom¹⁾ 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.

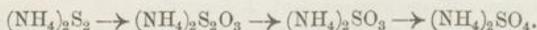
2. Ein anderer Teil entweicht bei der Behandlung mit Säuren als Methylsulfid $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$, eine außerordentlich beständige Schwefelverbindung, die weder durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd noch durch Bromsalzsäure, noch durch Königswasser verändert wird, aber beim Hindurchleiten 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 Stähle 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 Kadmiurnazetat versezte Fläche einwirken, wodurch die letztere infolge der Bildung von Kadmiunsulfid 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

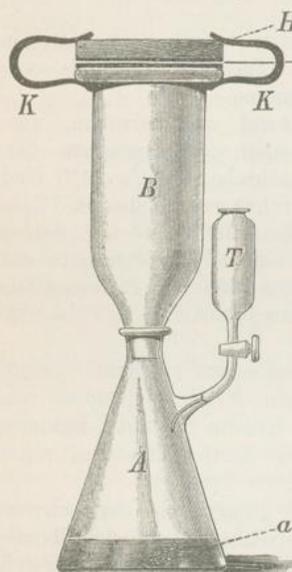


Fig. 47.

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 0·17% 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 0·1%ig.

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 *cm*

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 Nitrate 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.

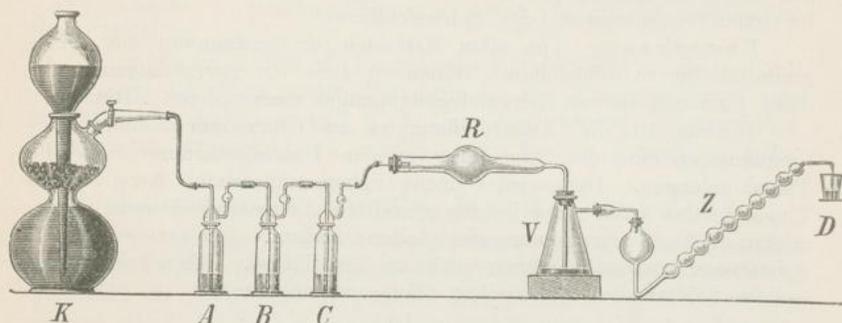


Fig. 48.

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 herausspülen 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*, fällt 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* 10%iger 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 Porzellanschale, 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.

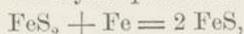
Trotz der enorm oxydierenden Wirkung der Salpetersalzsäure eignet sie sich nicht, um in den gerösteten Pyriten (Kiesabbränden) den noch vorhandenen Schwefel zu bestimmen, weil ein Teil desselben als Schwefelwasserstoff entweicht. Man schlägt daher den trockenen Weg ein (vgl. Lunges Taschenbuch für Sodafabrikation, 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 angehenden 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 Chlorkalziumröhre 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 Vorlage ¹⁾ 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

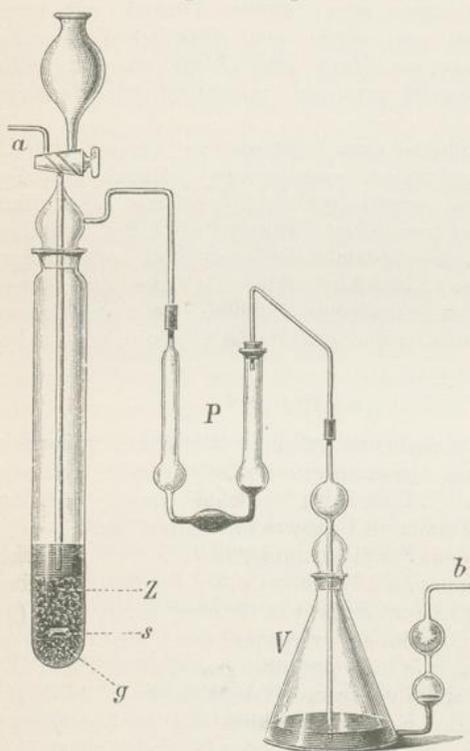


Fig. 49.

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 Péligrötöhre, 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.

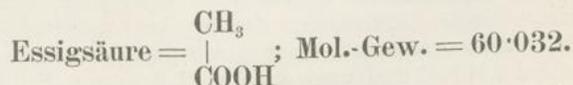
a) Die Oxydation auf nassem Wege nach Carius.

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.

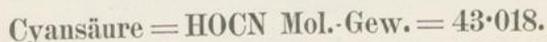
b) Die Oxydation auf trockenem Wege nach Liebig.

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.

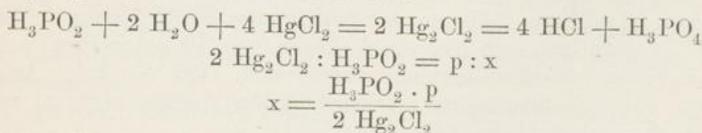
Unterphosphorige Säure = H_3PO_2 ;

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 maßanalytischem 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 Merkurichlorid 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:

$$m = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_2} = 1.6867, \quad n = \frac{Mg_2P_2O_7}{2 H_3PO_3} = 1.3576.$$

$$o = \frac{2 Hg_2Cl_2}{H_3PO_2} = 14.2645, \quad v = \frac{Hg_2Cl_2}{H_3PO_3} = 5.7410.$$

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

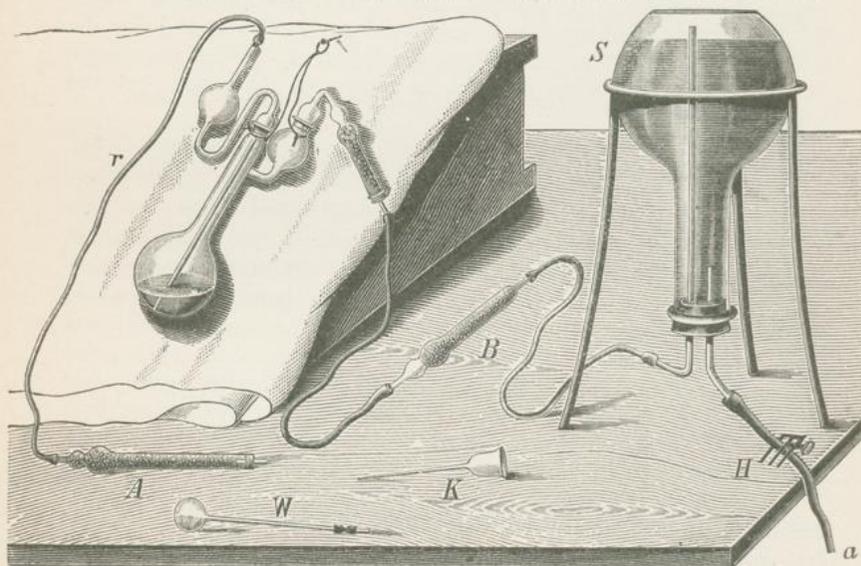


Fig. 50.

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 Kugelröhre 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 Kugelröhre, 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 Kugelröhre 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 1½ 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 Kautschukstöpfeln. 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*

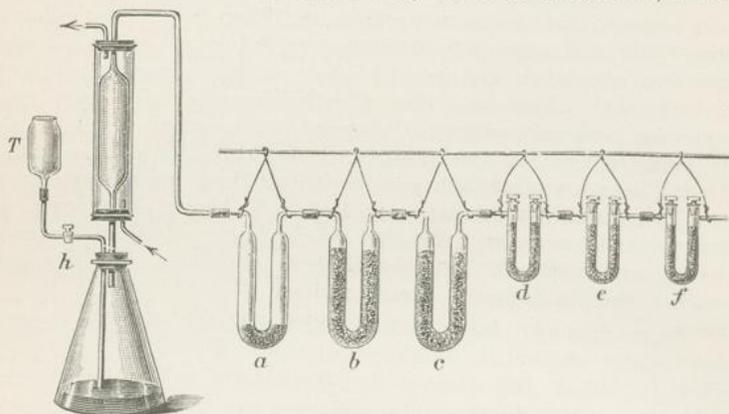


Fig. 51.

und den gewogenen Natronkalkröhren *d* und *e*; ¹⁾ *f* ist eine Schutzröhre, deren linker Schenkel mit Chlorkalzium, der rechte mit Natronkalk gefüllt ist. Das erste Trockenrohr *a* enthält mit konzentrierter 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 Chlorkalzium 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 Kohlendioxyd 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 Verbindung. 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 Meßröhre 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.

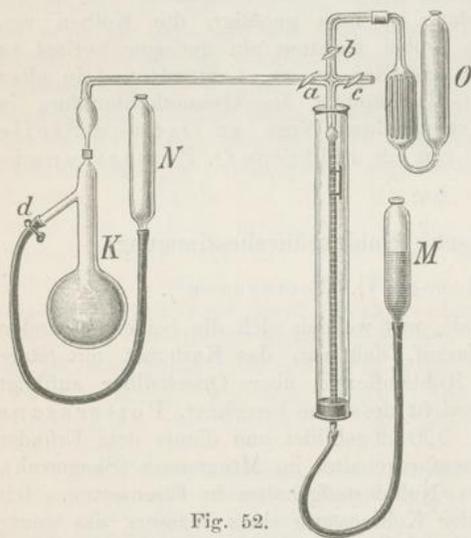


Fig. 52.

Sogleich beginnt eine lebhafte 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 kohlendioxydhaltigen Flüssigkeit bei gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff (Aluminium und Salzsäure), Abmessen des Gases und Absorption des Kohlendioxys 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

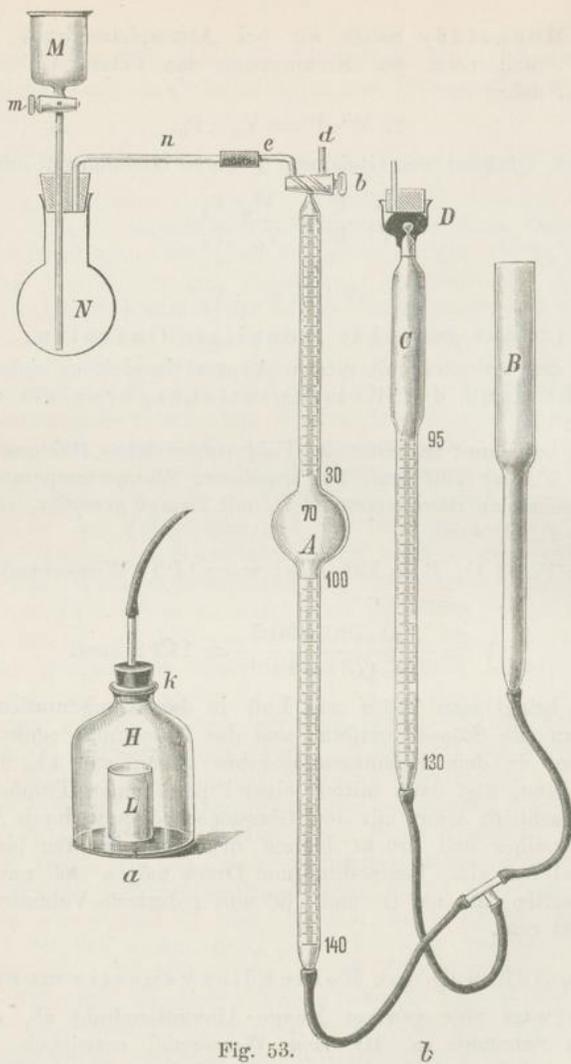


Fig. 53.

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:

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

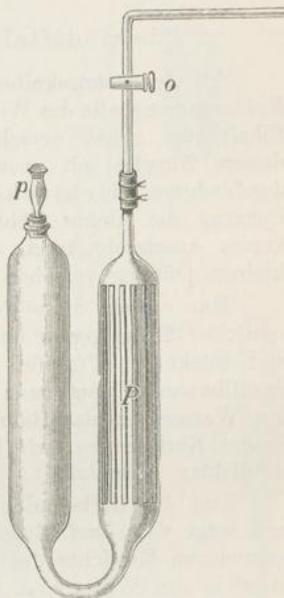


Fig. 54.

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 Papierandes 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

bis auf den Boden des Kolbens reichenden Schlauches 2—3 Minuten durch den Kolben fließen, entfernt hierauf den Schlauch langsam und drückt den mit Rohr *R* versehenen Stopfen so rasch als möglich bis zu der Marke ein, zieht *R* in die Höhe (Fig. 55 *b*) und wäscht durch Einspritzen von destilliertem Wasser das Rohr *R* gründlich aus, um das noch in der Röhre befindliche Quellwasser zu entfernen.¹⁾ Dann

setzt man die ca. 40 *ccm* fassende Kugelröhre *P* auf und verbindet mittels der Kapillare mit dem 150 *ccm* fassenden Meßgefäß *B*, das sich in einem Kühler befindet, durch welchen beständig Leitungswasser²⁾ fließt. Hierauf verbindet man das Salzsäurereservoir *N'* mit dem Rohre *R*, wie in der Figur ersichtlich, und schließt den Quetschhahn *H*. Alle Kautschukverbindungen sind sorgfältigst mit Drahtligaturen zu versehen.

Nun evakuiert man die Kugel *P*, indem man die Luft durch Senken von *N* nach *B* saugt und von dort durch passende Drehung des Hahnes *M* in die Orsatröhre *O* hinüber treibt. Diese Operation wiederholt man viermal. Dann wird die Luft

aus der Orsatröhre, mittels eines auf die rechte Kapillare geschobenen Schlauches abgesogen und der Hahn in die ursprüngliche Stellung zurückgedreht (wie in der Figur).

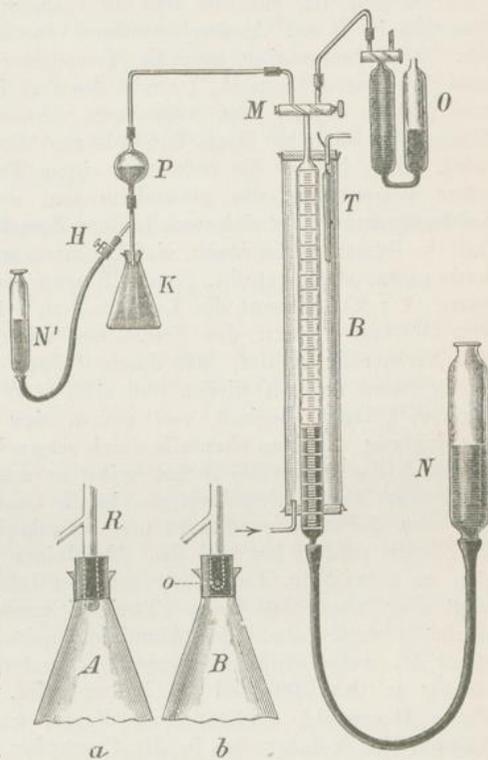


Fig. 55.

¹⁾ Bei stark kohlenstoffhaltigen Wässern muß man, um ein Springen des Kolbens zu verhüten, das Kölbchen mit dem darin abgesperrten Wasser durch Einstellen in Eis abkühlen.

²⁾ In Ermangelung von Leitungswasser läßt man Wasser aus einem hochgestellten Fasse mittels Hebevorrichtung durch das Kühlrohr fließen.

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 Kohlendioxidentwicklung 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 Kohlendioxidentwicklung, 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.

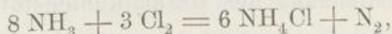
Bestimmung der Kohlensäure neben anderen durch Säuren austreibbaren flüchtigen Verbindungen.

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

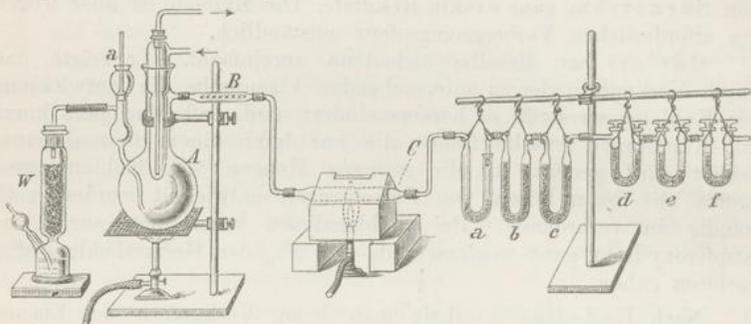


Fig. 56.

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 eingeschlossen 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

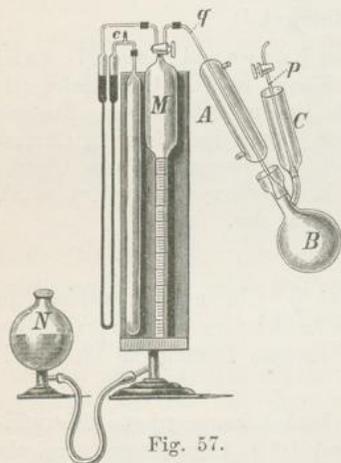


Fig. 57.

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-

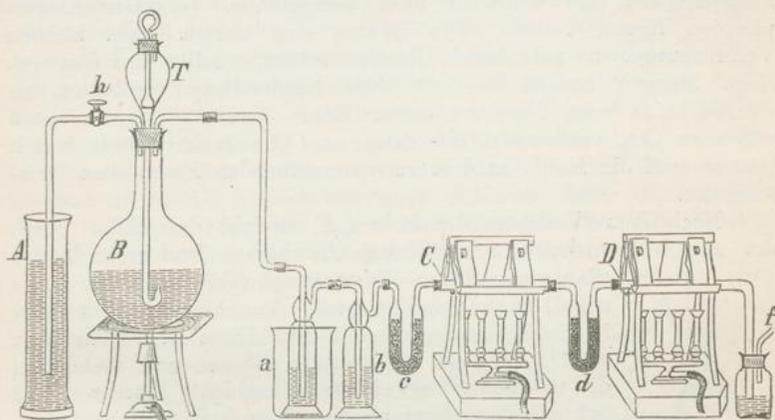


Fig. 58.

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 erkalten 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.

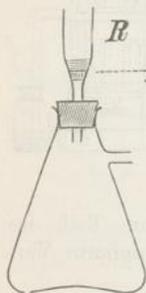


Fig. 59.

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 Chromichlorid 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 Chromichlorid 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

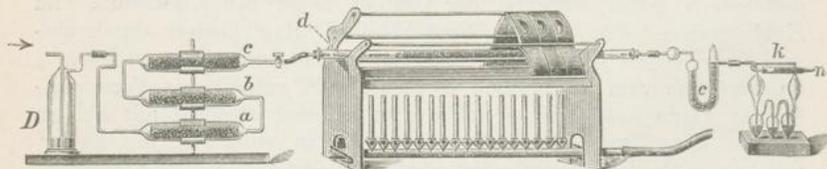


Fig. 60.

- 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.

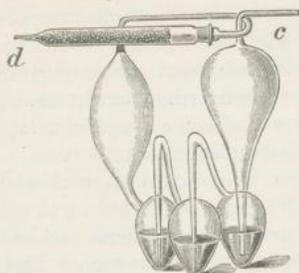


Fig. 61.

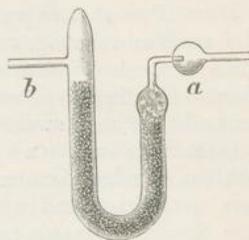


Fig. 62.

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 Wagezimmer, in welchem er wenigstens $\frac{1}{4}$ Stunde verbleiben muß vor dem Abwiegen. (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. Schließlich 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.

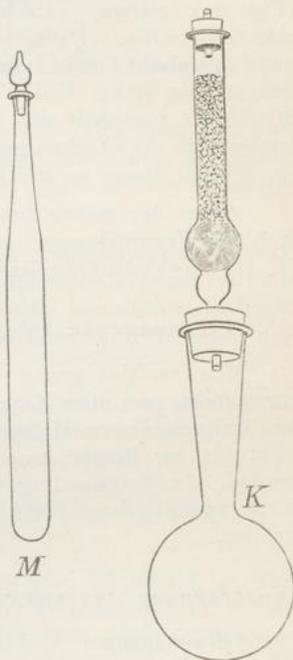


Fig. 65.

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-

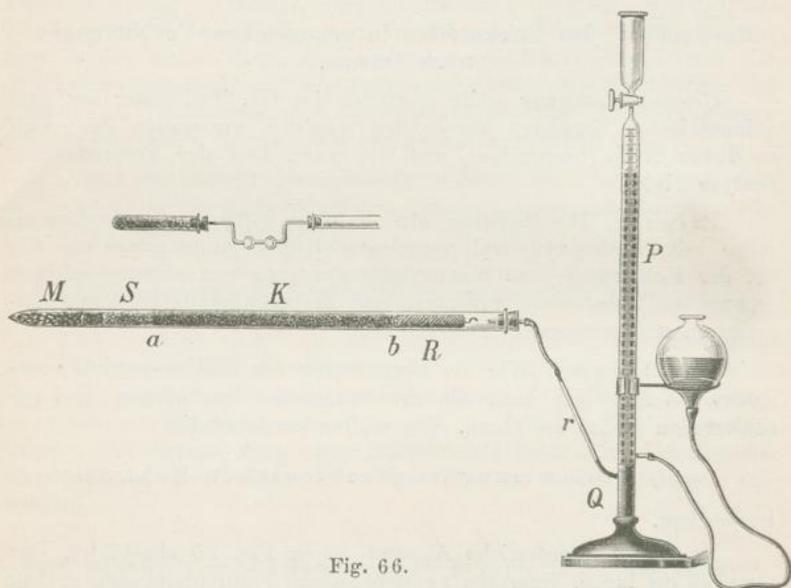


Fig. 66.

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 hierbei 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.

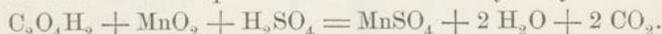
Man versetzt die neutrale Alkalioxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit kochender Chlorkalziumlösung, läßt 12 Stunden stehen, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt das Kalziumoxalat naß im Platintiegel, wägt das Kalziumoxyd p und berechnet daraus die Oxalsäure:

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

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

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 Zersetzungsapparat (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:

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

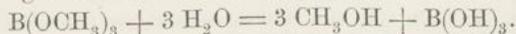
Bemerkung: Beide Methoden liefern recht genaue Resultate. Weit bequemer jedoch als auf gravimetrischem läßt sich die Oxalsäure auf volumetrischem Wege bestimmen (vgl. II. Teil, Maßanalyse).

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.

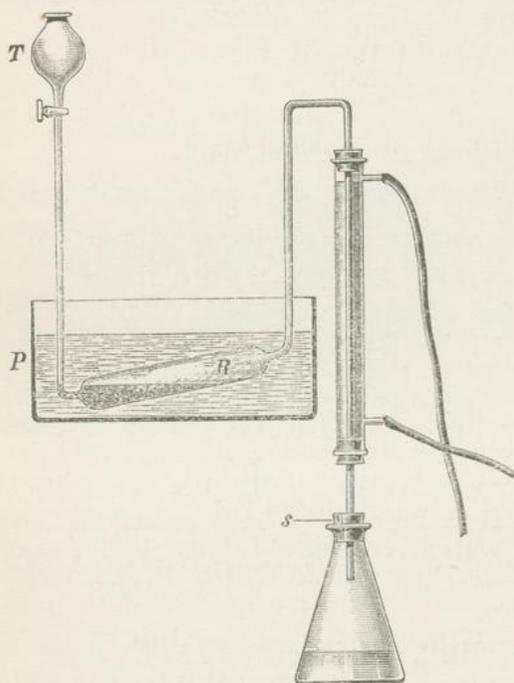


Fig. 66.

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.

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 Lackmoidlösung 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

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.

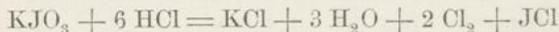
Jodsäure = HJO_3 ; Mol.-Gew. = 175·978.

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.

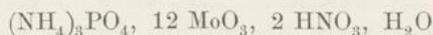
Die auf Seite 327 beschriebene Methode zur Abscheidung der Phosphorsäure ist nicht anwendbar, wenn die Substanz gleichzeitig alkalische Erden oder schwere Metalle enthält. In solchen Fällen scheidet man die Phosphorsäure zuerst als Ammonphosphormolybdat ab und bestimmt hierin nach einer der unten angeführten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

¹⁾ Zur Fällung

verwende man:

von g	Ammonmolybdat	Ammonnitrat	Salpetersäure
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

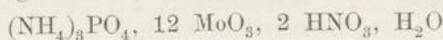
Bei Verwendung von 0.5 g Substanz sind für jedes Proz. P_2O_5 5 ccm Molybdatlösung zu verwenden.

²⁾ loc. cit.

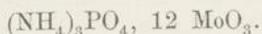
fügt dann $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens konzentrierten Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Im übrigen wird der Niederschlag, wie auf Seite 327 angegeben, weiter behandelt.

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 Waschflüssigkeit, 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 ausgeglähter Asbestpappe oder die Porzellanscheibe eines Goochziegels, stellt den Goochziegel 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 Wegkochen 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 $1.11 = 14^0$ 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 3 $\frac{0}{10}$ ige Ammonmolybdatlösung.

Bestimmung von Phosphor in Nichteurolyten.

(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

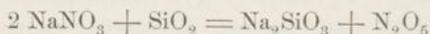
ca. 0.0099 g Nitronnitrat,	entsprechend 0.0017 g HNO_3
" 0.61 g Nitronbromid,	" 0.125 g HBr
" 0.017 g Nitronjodid,	" 0.005 g HJ
" 0.19 g Nitronnitrit,	" 0.022 g HNO_2
" 0.06 g Nitronchromat,	" 0.011 g $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
" 0.12 g Nitronchlorat,	" 0.022 g HClO_3
" 0.008 g Nitronperchlorat,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

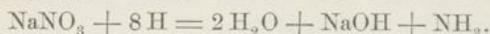


entweicht, dessen Menge sich aus der Gewichts Differenz vor und nach dem Glühen ergibt.

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 Gasenbründungsröhre (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

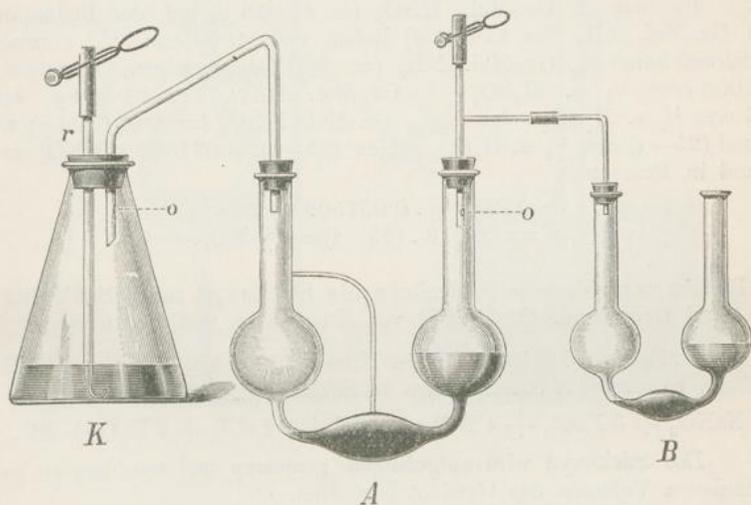


Fig. 68.

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.

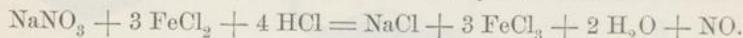
Da nun 1 Gr.-Mol. HNO_3 (= 63.018 *g*) bei der Reduktion 1 Gr.-Mol. NH_3 (= 17.034 *g*) liefert und 1000 *ccm* $\frac{1}{2}$ normale Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Gr.-Mol. NH_3 (= 8.517 *g*) anzeigen, so zeigen: 1000 *ccm* $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Gr.-Mol. HNO_3 (= 31.509 *g*) an, 1 *ccm*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

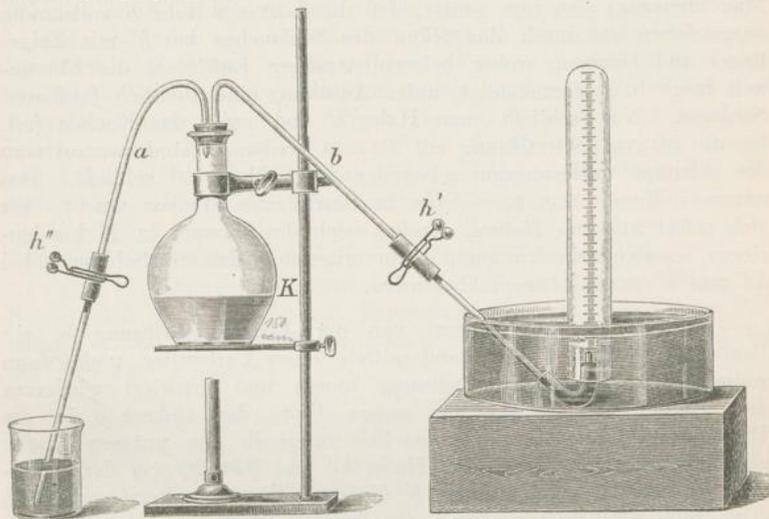


Fig. 69.

Erforderliche Lösungen.

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

Ausführung der Bestimmung.

Zunächst gießt man 10 cm Wasser in *K* und markiert den Stand außen an der Wandung mit einem Farbstifte, dann noch 40 cm 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 Koninek¹⁾ 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 maÑanalytischem 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), maBanalytisch 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 hiebei 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 Fällen 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 Fällen 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 *cem* $\frac{2}{1}$ 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: $1.5625 \cdot p \text{ g } \text{CaF}_2$.

2. Bestimmung als Fluorsilizium.

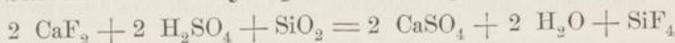
Diese von Fresenius angegebene Methode beruht darauf, daß viele Fluoride beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kieselsäure ihr Fluor ganz als Fluorsilizium abgeben, das aufgefangen und gewogen wird.

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:

$$\text{SiF}_4 : 4 \text{ F} = p : s$$

$$s = \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = \text{Gramm Fluor}$$

und in Prozenten:

$$a : \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{400 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot \frac{p}{a}$$

$$\text{oder: } x = 72 \cdot 80 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Fluor.}$$

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

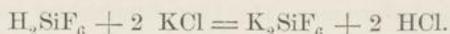
¹⁾ Man verwende U-Röhren mit eingeschlifenen Hähnen, wie sie bei dem Fresenius-Clasenschen Kohlensäurebestimmungsapparat (S. 286, Fig. 51.) abgebildet sind.

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 $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{Natronlauge} = 0.0234 \text{ g CaF}_2 = 0.0114 \text{ g F}$.

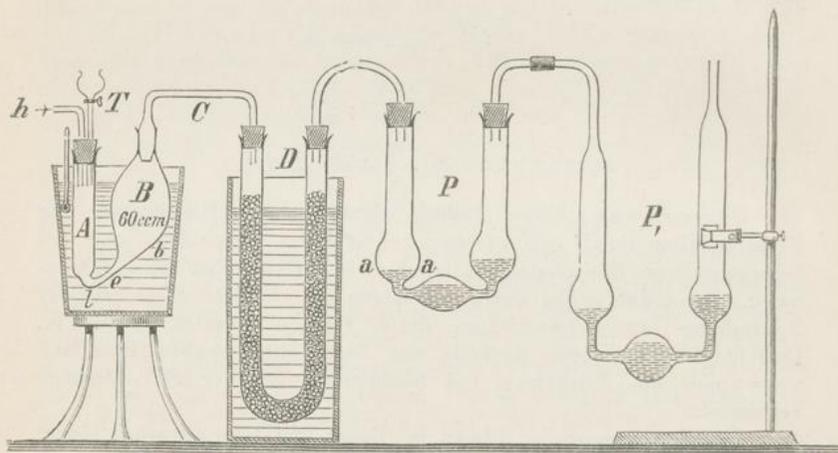


Fig. 70.

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 Péligotröhre *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 Péligotröhren gebildeten Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe geschieht in den Péligotröhren selbst. Man versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen frischer Cochenilletinktur²⁾ und läßt hierauf $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge unter beständigem Schütteln der Péligotröhre 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.

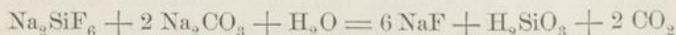
Kieselfluorwasserstoffsäure = H_2SiF_6 ; Mol.-Gew. = 144.416.

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 Luftstromen 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 keißeem 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 rau 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 Überschuß 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 übergang. 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.

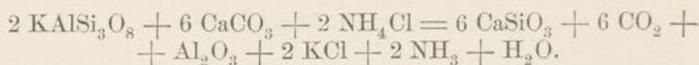
Ergab die qualitative Prüfung die Anwesenheit des Baryums, so bestimmt man dessen Menge in einer besonderen Probe, wie folgt. Ca. 2 g des Minerals durchfeuchtet man in einer Platinschale mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4), fügt 5 ccm Flußsäure hinzu und verdampft im Wasserbade unter häufigem Umrühren, 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.

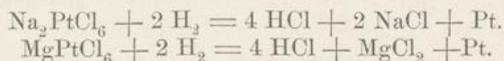
Die Schale wird nun im Luftbade erhitzt, bis die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht ist. Dieses Abrauchen der Säure ist notwendig, um sicher zu sein, daß alle Flußsäure vertrieben ist. Ein vollständiges Abrauchen ist dagegen nicht zu empfehlen, weil leicht schwerlösliche oder gar unlösliche basische 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 Kohlendioxydstrom, 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.

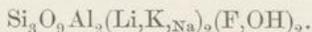
Bemerkung: Die Berzeliussche Flußsäuremethode ist von sehr allgemeiner Anwendung und die nach ihr erhaltenen Resultate stimmen ganz mit denen der Smithschen Methode überein. Manche Silikate, wie die Feldspate, werden durch Schwefelsäure und Flußsäure sehr leicht zersetzt; ¹⁾ andere, wie z. B. einige 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 Eindampfdruckstand 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.

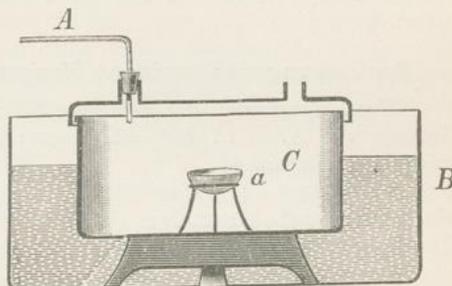


Fig. 71.

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 Glstrichter, 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 Wasserstoffperoxyd-lösung 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 kohlenstoffsaures 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 Chrms, 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 ammonnitralhaltigem 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 Korrektion 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.
