

# Über die Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen. Ein Beitrag zur qualitativen und quantitativen mikrochemischen Analyse

von

**F. Emich** und **J. Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1909.)

## **I. Allgemeiner Teil.**

Von **F. Emich.**

Wer sich je mit qualitativer und quantitativer mikrochemischer Analyse beschäftigt hat, dürfte den Mangel an einem geeigneten Filtrierverfahren unangenehm empfunden haben. Es gibt zwar eine Reihe von diesbezüglichen Vorschlägen, von welchen wir die von Streng-Behrens<sup>1</sup> sowie den von Haushofer<sup>2</sup> erwähnen wollen; daß dieselben aber nicht ganz vollkommen entsprechen, geht wohl am besten daraus hervor, daß gerade H. Behrens das Filtrieren nach Möglichkeit vermeidet und durchs Dekantieren ersetzt.<sup>3</sup>

Dieser Mangel bringt es mit sich, daß man bisher die bewährten Systeme der analytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden nur in beschränktem Maße in die Dienste der Mikrochemie gestellt hat. Denn die Rolle, welche das Filtrieren der Niederschläge in diesen Systemen spielt, ist eine so hervor-

---

<sup>1</sup> H. Behrens, Mikrochem. Analyse anorg. Stoffe, 2. Aufl., p. 21, 22.

<sup>2</sup> Haushofer, Mikroskop. Reaktionen, p. 159.

<sup>3</sup> L. c. p. 9, 20.

ragende, daß man ohne dasselbe füglich nicht auskommen kann. Auch ist zu beachten, daß die schön krystallinischen Niederschläge, deren sich die Mikrochemie mit Vorliebe bedient und die zur Kennzeichnung der einzelnen Elemente ausgezeichnet geeignet sind, mit wenig Ausnahmen nicht jenen Grad von Schwerlöslichkeit besitzen, welcher zumal bei exakten Trennungen erforderlich erscheint. Hier liegt meiner Meinung nach eine Art von Widerspruch, welcher nur in der Weise ausgeglichen werden kann, daß einerseits für die Trennungen diejenigen Fällungsmittel, d. h. also auch diejenigen »Formen und Verbindungen« (nach Fresenius) beibehalten werden, deren sich die makrochemische Analyse bedient, und daß andererseits die charakteristischen Krystallfällungen des Mikrochemikers wesentlich nur dort angewendet werden, wo es sich um die einwandfreie Identifizierung von Stoffen handelt, welche auf analytischem Wege bereits weitgehend gereinigt worden sind. Eine solche Kombination gestattet ein exaktes Trennen, erhöht die Sicherheit der Resultate, indem sie die Möglichkeit einer gegenseitigen störenden Beeinflussung der einzelnen Bestandteile verhindert, stellt an die Erfahrung des Analytikers geringe Anforderungen und erleichtert dadurch die allgemeine Einführung der mikrochemischen Methoden.

Ebenso hängt offenbar der geringe Umfang, welchen die quantitative mikrochemische Analyse trotz Erfindung der Mikrowagen bisher aufzuweisen hat, mit dem in Rede stehenden Mangel zusammen.<sup>1</sup>

Diese Umstände haben Veranlassung zur Ausarbeitung des Verfahrens gegeben, welches im folgenden beschrieben ist und von welchem ich hoffe, daß es billigen Anforderungen genügen dürfte. Im Anschluß daran werden einige Bemerkungen gemacht, welche sich auf die weitere Behandlung der Niederschläge, insbesondere zum Zwecke quantitativer Bestimmung, beziehen.

### Mikrofiltration.

Zum Filtrieren kleiner Flüssigkeitsmengen benützen wir kreisrunde Papierscheibchen, »Mikrofilter«, von 6 bis 8 *mm*

<sup>1</sup> Vgl. Brill, B. d. D. ch. G., 38, 142.

Durchmesser. Man kann sie mittels eines Locheisens leicht ausstanzen und hält sie natürlich in größeren Mengen vorrätig. Zum Gebrauch werden sie auf die gläserne »Filtrierkapillare« *K* (Fig. 1) gesetzt, welche die Rolle des Trichters spielt und, wie man leicht erkennt, eine Art Witt'scher Filtrierplatte mit einer einzigen Öffnung vorstellt. Die Kapillare besitzt einen inneren Durchmesser von etwa 1 *mm*, ist oben eben poliert und mit dem Stiel in passender Weise in die Glocke *G* eingesetzt, welche die erforderlichen Gefäße aufnimmt.

Die Dimensionen der Kapillare und des Filters können zwar noch verkleinert werden, ich halte dies aber für unnötig,

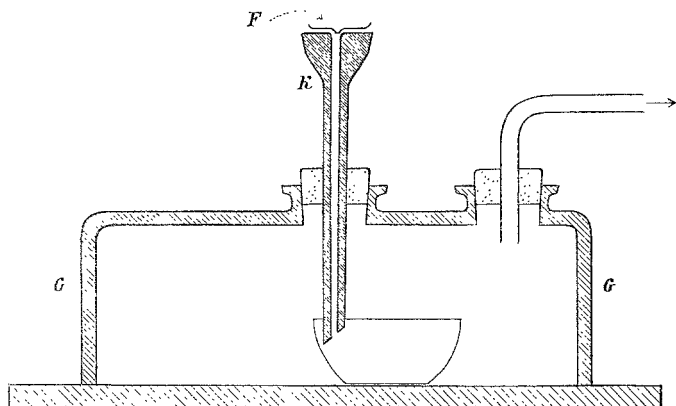


Fig. 1.

wenn man mit Niederschlagsmengen bis zu 1  $\mu g$  (0.001 *mg*) herab arbeitet.

Daß die Filtrierkapillare auch aus Quarzglas oder Platin verfertigt werden kann, braucht kaum besonders erwähnt zu werden; im letzteren Falle besteht sie aus einem Röhrchen mit angelöteter Scheibe.

Beim Filtrieren wässriger Lösungen wird der Rand des Filters eingefettet, indem man ihn mit dem Finger gegen das Ende einer etwas erwärmten Glasröhre drückt, die mit wenig Vaseline bestrichen worden ist. Dadurch wird der Rand zugleich etwas aufgebogen. Bei Anwendung dieses kleinen Kunstgriffes gelingt es, selbst relativ große Tropfen zu filtrieren, ohne daß eine Spur von Niederschlag oder Lösung den Rand

übersteigt.<sup>1</sup> Wir verwenden meist gute aschefreie Barytfilter, eventuell auch gehärtetes oder (für qualitative Analysen und helle Niederschläge) schwarzes Papier.

Der Apparat erfordert selbstredend eine Saugvorrichtung; am einfachsten verwendet man einen Aspirator, welcher nach Art der Mariotte'schen Flasche für konstanten Druck eingerichtet ist. Der Unterdruck soll bloß zirka 20 *cm* Wasser betragen. Wird das Filterchen mittels eines Glasstäbchens mit stecknadelkopfgroßer, rundgeschmolzener Spitze in der Mitte ein wenig in die Kapillare hineingedrückt (vgl. die Abbildung), so gelingt es bei richtig bemessenem Saugdruck, die Filtration so zu gestalten, daß keine Blasen entstehen, auch dann nicht, wenn der Tropfen durchgelaufen ist und der Abschluß nur durch das feuchte Filter besorgt wird.

Als Gefäße für die erforderlichen Operationen dienen kleine Tiegel, Uhrgläser von 1 bis 2 *cm* Durchmesser, Schälchen, schief gestellte Schiffchen, Objektträger. Reste des Niederschlags, welche am Fällungsgefäß haften, entfernt man mittels kleiner Filtrierpapierstückchen, die mitgewaschen und verascht werden.

Das Waschen erfordert bei quantitativen Fällungen zirka 10 Tropfen und ist in 5 Minuten beendet.

### Weitere Behandlung der Niederschläge.

Soll das Filter verascht werden, so kann dies je nach der Natur des Niederschlags in verschiedener Weise geschehen, worüber im zweiten Teil Näheres vorkommt. In vielen Fällen anwendbar ist die Veraschung in der »Mappe«. Zu diesem Zweck bringt man das (feuchte) Filter in ein tariertes Stückchen Platinfolie,<sup>2</sup> welches man mit einem feinen Aufhänge- draht versieht und hernach etwa in der aus Fig. 2 ersicht-

---

<sup>1</sup> »Fettrandfilter« für Makrofiltration hat Gawalowski für kriechende Niederschläge vorgeschlagen. *Z. f. anal. Ch.* 26, 51.

<sup>2</sup> Die Stärke beträgt etwa 0·002 *mm*, das Gewicht der Mappe etwa 20 bis 30 *mg*, so daß die Wägung auf der Nernstwaage noch gut möglich ist.

lichen Weise faltet, z. B. erst nach *ab*, dann nach *cd* und *ef*. Die (oben noch nicht geschlossene) Mappe wird hierauf je nach Erfordernis im Mikro- oder im Bunsenbrenner ausgeglüht. Hierbei findet innerhalb weniger Minuten eine ebenso vollständige Verbrennung des Filters statt, als ob man es an der Luft geglüht hätte. Zum Schlusse wird die Mappe durch Anlegung der Falte *gh* geschlossen und eventuell nochmals geglüht. Sie gestattet auch die Wägung hygroskopischer Niederschläge.

In anderen Fällen haben wir »im Paket« gewogen, d. h. in einem Röllchen aus Folie, das an beiden Enden gut zusammengedrückt war. Das Verfahren ist namentlich zur Bestimmung

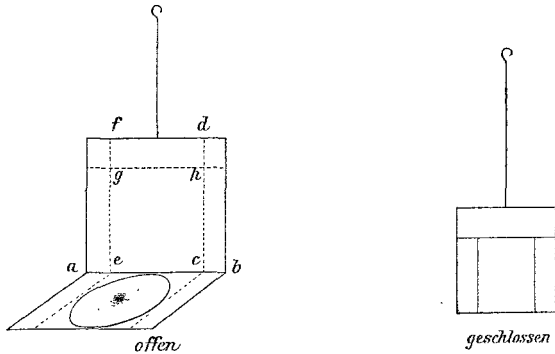


Fig. 2.

von Glühverlusten bequem, es hat uns die Gewichtsermittlung durch Extrapolation entbehrlich gemacht.

Das Wägen von Niederschlägen, die auf getrocknetem Filter gesammelt worden sind, geschieht in der Mappe.

Bezüglich der **Mikrowage** — wir haben die von Nernst benützt — ist noch anzugeben, daß in unserem Fall einem Teilstrich ein Übergewicht von  $0\cdot045\text{ mg}$  entsprach. Am Ablesefernrohr war ein Steinheil'sches »verbessertes Okularmikrometer« angebracht, mittels welchem  $\frac{1}{50}$  Teilstrich gemessen werden konnte. Es waren also annähernd die tausendstel Milligramme sicher. Das Fernrohr war so montiert, daß es übereinstimmend mit den Schwingungen der Wage, d. h.

nur derart gedreht werden konnte, daß die Skala stets im Gesichtsfeld blieb.

Die Konstanz der Angaben der von uns benützten Wage konnte durch eine einfache Abänderung wesentlich gesteigert werden. Sie bestand darin, daß wir Schälchen *a* (beziehungsweise »Mappe« oder »Paket«) und Gegengewicht *b* mittels Kokonfäden oder Wollastondrähten *c* und *c*<sub>1</sub> in die Kerben *kk* einhängten. Vgl. Fig. 3, in welcher *a* einen feinen Draht vorstellt, der eine Berührung von *c* mit *Z* verhindert.

Um die Brauchbarkeit des Mikrofiltrationsverfahrens zu erproben, hat mein Mitarbeiter, Herr Dr. Julius Donau, eine

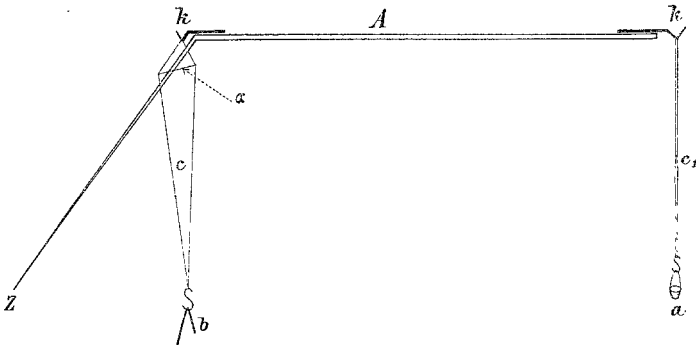


Fig. 3.

Reihe von Analysen ausgeführt, über welche im experimentellen Teil berichtet wird. Zuerst werden qualitative Trennungen angeführt, dann folgt die Beschreibung von einigen einfachen und einigen zusammengesetzten quantitativen Bestimmungen.

Aus diesen letzteren ist ersichtlich, daß die zu erreichende Genauigkeit im allgemeinen nicht weit hinter derjenigen zurückbleibt, welcheman bei gewöhnlichen Gewichtsanalysen fordert. Dabei ist der Aufwand an Material einige Milligramme, also rund hundertmal kleiner als bei diesen, der Aufwand an Zeit für das Abwägen der Substanz, das Filtrieren, Waschen und Wägen des Niederschlags etwa eine halbe Stunde. Natürlich erfordern die Analysen eine gewisse Übung, die man sich indes durch ein paar Probebestimmungen leicht aneignen kann.

Das bisher gewonnene Zahlenmaterial ist zwar noch ein recht kleines, aber ich glaube, es dürfte ausreichen, um die Hoffnung aussprechen zu können, daß die mikrochemische Gewichtsanalyse nicht nur dann Berücksichtigung verdient, wenn andere Methoden wegen Substanzmangels ausgeschlossen sind, sondern ganz allgemein auch dann, wenn nur mäßige Ansprüche an die Genauigkeit der Resultate gestellt werden.<sup>1</sup>

## II. Experimenteller Teil.

Von J. Donau.

### a) Qualitative Analysen.

Die zur Analyse verwendeten Flüssigkeitsmengen betragen zirka 3 mg, die Konzentrationen derselben ungefähr 1% eines jeden darin enthaltenen Salzes. Es werden folgende, dem Experimentator zunächst unbekannte Lösungsgemische nach gebräuchlichen Methoden analysiert und richtige Resultate erhalten:

1.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cd}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zn}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{SO}}_4$ .
2.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ni}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{SO}}_4$ .
3.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Hg}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{NO}}_3$ .
4.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cd}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ni}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zn}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ .
5.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ni}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{SO}}_4$ .
6.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Hg}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ ;  $\overset{\cdot\cdot}{\text{NO}}_3$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{SO}}_4$ .
7.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}$ ;  $\overset{\cdot}{\text{Cl}}$ .

Dabei werden die Elemente zum Schlusse zum Teil in Form charakteristischer Verbindungen (z. B. Kupfer als Tripelnitrit, Cobalt als Mercuridoppelrhodanid, Calcium als Gips und

<sup>1</sup> Apparaturen für quantitative Mikroanalysen liefern nach meinen Angaben die vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Ges. m. b. H. Berlin, N 39.

Kalium als Kaliumplatinchlorid), zum Teil in Form von Fadenfärbungen (beim Eisen, Cobalt etc.), endlich durch Färbungen, welche mittels der koloriskopischen Kapillare<sup>1</sup> leicht wahrgenommen werden (beim Kupfer), nachgewiesen.

Schwache Trübungen können oft nur beim Betrachten in der koloriskopischen Kapillare konstatiert werden. Für kleine Mengen von hellen Niederschlägen empfehlen sich schwarze Filterchen.

## b) Quantitative Bestimmungen.

### a) Einfache Analysen.

#### 1. Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat.

Ein Kryställchen reinen Kaliumsulfats wird in einem Tropfen Wasser gelöst und auf einem kleinen Uhrglase ( $d = 1\text{ cm}$ ) mit Bariumchlorid heiß gefällt, filtriert, mit 5 bis 10 Tropfen heißen Wassers gewaschen, in ein austariertes Platinschälchen gebracht, bedeckt und samt dem Filter verascht. Dann wird mit einem Tröpfchen Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Die Resultate werden hier und im folgenden in Skalenteilen ( $1\text{ Teilstrich} = 0.045\text{ mg}$ ) angegeben.

- a)  $37.13\text{ K}_2\text{SO}_4$  gaben  $49.80\text{ BaSO}_4 = 17.07\text{ SO}_3 = 46.00\%$  (statt  $45.9$ ).  
 b)  $7.12$  » »  $9.62$  » =  $3.29$  » =  $46.20\%$ .  
 c)  $59.50$  » »  $79.55$  » =  $27.27$  » =  $45.80\%$ .

Den Proben *b*) und *c*) sind ungewogene Mengen von Kochsalz hinzugefügt worden.

#### 2. Bestimmung des Bariums als Sulfat.

Reinstes Bariumchlorid wird auf ein Uhrgläschen gebracht, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure heiß gefällt. Im übrigen wird mit dem Niederschlag wie oben verfahren. Auch hier werden den beiden letzten Proben größere Mengen Chlornatrium zugesetzt.

<sup>1</sup> Emich und Donau, Monatshefte für Chemie, 28, 825.



- a)  $24 \cdot 35 \text{ BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  gaben  $23 \cdot 42 \text{ BaSO}_4 = 13 \cdot 83 \text{ Ba} = 56 \cdot 80/10$  (st.  $56 \cdot 5$ ).  
 b)  $38 \cdot 04$  » »  $36 \cdot 62$  » =  $21 \cdot 65$  » =  $56 \cdot 90/10$ .  
 c)  $5 \cdot 98$  » »  $5 \cdot 70$  » =  $3 \cdot 37$  » =  $56 \cdot 30/10$ .

### 3. Bestimmung des Eisens als Oxyd.

Ein kleines Stückchen Blumendraht wird in mäßig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, erwärmt, der Niederschlag zuerst durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, endlich auf das Filter gebracht. Letzteres wird, ohne vorher getrocknet zu werden, in die Platinmappe geschoben, über der Flamme des Mikrobrenners zunächst schwach, dann immer stärker, zuletzt zum heftigen Glühen erhitzt und gewogen.

- a)  $40 \cdot 21$  Draht gaben  $56 \cdot 13 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 40 \cdot 07 \text{ Fe} = 99 \cdot 60/10 \text{ Fe}$ .  
 b)  $65 \cdot 28$  » »  $91 \cdot 26$  » =  $65 \cdot 15$  » =  $99 \cdot 80/10$  »  
 c)  $28 \cdot 14$  » »  $39 \cdot 20$  » =  $27 \cdot 98$  » =  $99 \cdot 50/10$  »  
 d)  $7 \cdot 46$  » »  $10 \cdot 38$  » =  $7 \cdot 41$  » =  $99 \cdot 30/10$  »  
 e)  $8 \cdot 35$  » »  $11 \cdot 62$  » =  $8 \cdot 29$  » =  $99 \cdot 30/10$  »

### 4. Bestimmung der Kieselsäure.

Reinste Kieselsäure (von Merck, »auf nassem Weg erzeugt«) wird in einem Platinröhrchen, welches an einem Ende zugedrückt ist, gewogen, in einem Platinschälchen mittels Soda aufgeschlossen, sodann unter Zusatz von Salzsäure gelöst, am Wasserbad eingedampft, abermals mit etwas Salzsäure versetzt und nach halbstündigem Stehenlassen nach Dekantation mit heißem Wasser aufs Filter gebracht. Dieses wird gleich in die Platinmappe gesteckt, langsam verascht, schließlich heftig geglüht und gewogen. Bei den Versuchen *c* und *d* werden gehärtete Filter verwendet.

- a)  $48 \cdot 23 \text{ SiO}_2$  gaben  $47 \cdot 90 \text{ SiO}_2 = 22 \cdot 51 \text{ Si} = 46 \cdot 70/10$  (statt  $47 \cdot 0$ ).  
 b)  $15 \cdot 05$  » »  $14 \cdot 94$  » =  $7 \cdot 02$  » =  $46 \cdot 60/10$ .  
 c)  $31 \cdot 84$  » »  $31 \cdot 76$  » =  $14 \cdot 92$  » =  $46 \cdot 80/10$ .  
 d)  $62 \cdot 40$  » »  $62 \cdot 28$  » =  $29 \cdot 27$  » =  $46 \cdot 90/10$ .

### 5. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen nach Carius.

Drei Proben von Schwefelharnstoff werden je in einem Einschmelzrohr von zirka  $10 \text{ cm}$  Länge und zirka  $2 \text{ mm}$  innerem

Durchmesser mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure in einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Epruvette erhitzt (Schutz gegen Explosion mittels einer dicken Glasscheibe). Nach ungefähr fünf Minuten ist die Zersetzung vor sich gegangen. Nach dem Aufblasenlassen der Röhrrchen werden die beiden kapillaren Spitzen der Einschmelzröhren abgebrochen und der Inhalt sorgfältig in ein Glasschälchen filtriert, wo nach Verjagung der Salpetersäure die Fällung mit Chlorbarium vorgenommen wird.

- a) 8·00 Schwefelharnstoff gaben  $24·44 \text{ BaSO}_4 = 3·35 \text{ S} = 41·9\%$  (statt  $42·1$ ).  
 b) 24·41 » »  $74·71$  » =  $10·24$  » =  $42·0\%$ .  
 c) 15·22 » »  $46·41$  » =  $6·36$  » =  $41·8\%$ .

## 6. Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach Carius.

Die Substanzen kommen in unten rund zugeschmolzenen Röhrrchen, welche nach Zusatz eines Körnchens Silbernitrat und eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure in eine lange Spitze ausgezogen werden. Die Erhitzung geschieht wie oben. Nach dem Aufblasenlassen des Röhrrchens wird es ziemlich nahe dem runden Ende abgesprengt und das zusammenhängende Halogensilber aufs Filter gebracht. Nach dem vorsichtigen Veraschen und Versetzen mit wenig Salpetersäure (im austarierten Platinschälchen), Verjagen des Überschusses der Säure, Zusatz von Salzsäure, beziehungsweise Bromwasserstoff wird das Silber als Halogensilber gewogen. Es ist sehr darauf zu achten, daß die Niederschläge nicht durch Glassplitter verunreinigt werden.

- a) 23·73 Monochlorbenzoesäure gaben  $22·00 \text{ AgCl} = 5·43 \text{ Cl} = 22·9\%$   
 (statt  $22·6$ ).  
 b) 34·12 Monochlorbenzoesäure gaben  $31·18 \text{ AgCl} = 7·70 \text{ Cl} = 22·6\%$ .  
 c) 55·80 » »  $51·35$  » =  $12·68$  » =  $22·7\%$ .  
 d) 64·63 » »  $59·61$  » =  $14·71$  » =  $22·8\%$ .  
 a) 48·23 *m*-Monobrombenzoesäure gaben  $44·80 \text{ AgBr} = 19·06 \text{ Br} = 39·5\%$   
 (statt  $39·8\%$ ).

## β) Trennungen.

### 1. Trennung von Kupfer und Silber.

Kupfer- und Silberdrähtchen werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt, filtriert und wie oben bestimmt. Das Filtrat wird in einem Platintiegel aufgefangen, in welchem es zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure abgedampft und hierauf unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers wird der Platintiegel als Anode, als Kathode ein vorher auf der Wage austariertes Platinschälchen verwendet. Im Stromkreis befinden sich zwei Akkumulatoren und ein Widerstand, welcher die Stromstärke auf einige tausendstel Ampere reduziert. Dauer des Versuches 8 bis 12 Stunden.<sup>1</sup>

a)	{	21·23 Ag gaben	23·15 AgCl =	21·19 Ag =	58·0%	(statt 58·1).
		15·30 Cu	> 15·10 Cu =	=	41·3%	(statt 41·9).
b)	{	35·24 Ag	> 46·61 AgCl =	35·05 Ag =	82·8%	(statt 83·2).
		7·10 Cu	> 6·92 Cu =	=	16·4%	(statt 16·8).
c)	{	6·51 Ag	> 8·64 AgCl =	6·42 Ag =	13·5%	(statt 13·7).
		41·20 Cu	> 41·05 Cu =	=	86·0%	(statt 86·3).

### 2. Trennung von Kalium und Natrium.

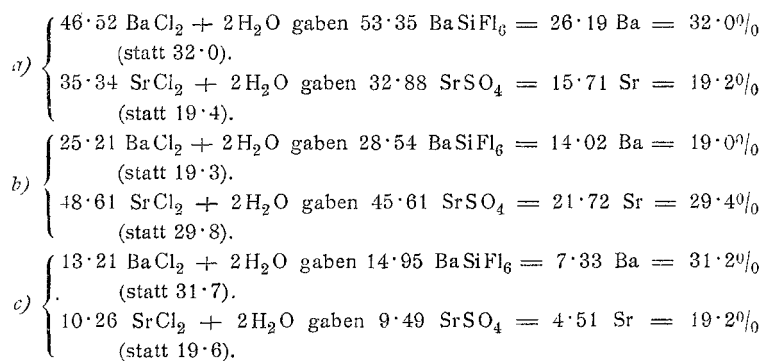
Kleine Mengen Kochsalz und Chlorkalium werden in Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung und Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 130° als Kaliumplatinchlorid gewogen. Das Natrium ergibt sich aus der Differenz.

a)	{	16·81 KCl gaben	54·24 K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> =	8·73 K =	21·9%	(statt 21·9).
		23·10 NaCl				
b)	{	19·21 KCl	> 61·82 >	= 9·95 K =	33·8%	(statt 34·0).
		10·20 NaCl				
c)	{	8·75 KCl	> 27·95 >	= 4·49 K =	9·5%	(statt 9·7).
		38·32 NaCl				
d)	{	25·21 KCl	> 80·96 >	= 13·03 K =	21·2%	(statt 21·3).
		36·20 NaCl				

<sup>1</sup> Die quantitative Elektrolyse von kleinen Flüssigkeitsmengen ist bekanntlich nicht neu; vgl. Brill und Evans, Transactions of the Chem. Society, 93, 1442; Ch. Zentralbl. (1908), II, 1760 und Jäneckc, daselbst, 04, II, 1760.

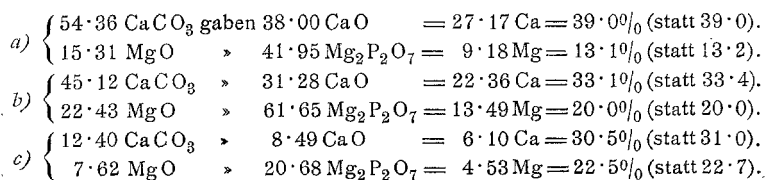
### 3. Trennung von Barium und Strontium durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Krystallisiertes Chlorbarium und krystallisiertes Chlorstrontium werden in Wasser gelöst und entweder auf einem Uhrgläschen oder Platinschälchen mit Kieselfluorwasserstoff und Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird nach längeren Stehen (6 bis 12 Stunden) auf ein gewogenes Filter gebracht und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  gewogen. Im Filtrat wird das Strontium als Sulfat gefällt und ähnlich dem Bariumsulfat (s. o.) behandelt.



### 4. Trennung von Calcium und Magnesium.

Ein Kryställchen Doppelspat und einige Milligramme Magnesiumoxyd werden im Uhrgläschen in Salzsäure gelöst, sodann mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon gefällt und filtriert. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure wird abermals mit oxalsaurem Ammon gefällt, filtriert, gewaschen, in die Platinmappe gebracht, langsam über einer kleinen Flamme getrocknet, schließlich 5 Minuten im rauschenden Bunsenbrenner geglüht und als Calciumoxyd gewogen. Die vereinigten Filtrate werden eingengt, hierauf mit Ammonphosphat gefällt, der Niederschlag gewaschen in die Platinmappe gesteckt und wie oben geglüht.



## Übersicht der Resultate.

Tabelle 1 (Einfache Analysen).

	Ausgangs- substanz	Gesuchter Bestandteil	Wäge- form	Resultat in Prozenten		Fehler
				gefunden Mittel	berechnet	
1.	$K_2SO_4$	$SO_3$	$BaSO_4$	46·0	45·9	+0·1
2.	$BaCl_2 + 2H_2O$	Ba	$BaSO_4$	56·7	56·5	+0·2
3.	Blumendraht	Fe	$Fe_2O_3$	99·5	99·8 (?)	
4.	$SiO_2$	Si	$SiO_2$	46·8	47·0	-0·2
5.	$CS(NH_2)_2$	S	$BaSO_4$	41·9	42·1	-0·2
6.	$C_6H_4ClCOOH$	Cl	AgCl	22·8	22·6	+0·2
7.	$C_6H_4BrCOOH$	Br	AgBr	39·5	39·8	-0·3

Tabelle 2 (Trennungen).

	Zusammen- setzung der Probe	Wägeform	Resultat in Prozenten		Fehler
			gefunden	berechnet	
1.	Ag	AgCl	{ 58·0 82·8 18·5	{ 58·1 83·2 13·7	{ -0·1 -0·4 -0·2
	Cu	elektrolytisches Cu	{ 41·3 16·4 86·0	{ 41·9 16·8 8·3	{ -0·6 -0·4 -0·3
2.	K	$K_2PtCl_6$	{ 21·9 33·8 9·5 21·2	{ 21·9 34·0 9·7 21·3	{ — -0·2 -0·2 -0·1
	Na	aus der Differenz	—	—	—
3.	Ba	$BaSiF_6$	{ 32·0 19·0 31·2	{ 32·0 19·3 31·7	{ — -0·3 -0·5
	Sr	$SrSO_4$	{ 19·2 29·4 19·2	{ 19·4 29·8 19·6	{ -0·2 -0·4 -0·4
4.	Ca	CaO	{ 39·9 33·1 30·5	{ 39·0 33·4 31·0	{ — -0·3 -0·5
	Mg	$Mg_2P_2O_7$	{ 13·1 20·0 22·5	{ 13·2 20·0 22·7	{ -0·1 — -0·2