

# Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen

von

**Julius Dönanu.**

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

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

## I. Allgemeiner Teil.

Unlängst<sup>1</sup> habe ich ein Filterschälchen beschrieben, welches das Filtrieren und Bestimmen kleiner Niederschlagsmengen mit genügender Genauigkeit erlaubte. Es ist nun eine systematische Untersuchung einzelner Bestimmungsmethoden der häufiger vorkommenden Elemente angestellt worden, um ihre Anwendbarkeit bei dem neuen Filtrationsverfahren zu prüfen.

Bevor auf die Einzelheiten dieser Bestimmungen eingegangen wird, sollen noch einige Neuerungen, die sich auf die Nernst'sche Mikrowage und auf das Füllen und Filtrieren der Niederschläge beziehen, mitgeteilt werden.

Was die Wage betrifft, so wurde an Stelle des Gehänges an der Zeigerseite am Ende des Horizontalbalkens ein Glaskügelchen, zirka 0.2 g schwer, als Gegengewicht angeschmolzen, so daß Zeiger und Balken nunmehr aus einem Stück bestehen.

An Stelle des Gehänges rechts, wo das Filterschälchen gewogen wurde, kam ein einziger, sehr feiner Wollastondraht, der oben an einem, das rechte Balkenende bildenden Silber-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 31 (1911).

draht angeschmolzen wurde und unten eine Schleife trug, die zur Aufnahme eines Aufhängehäkchens dient<sup>1</sup> (Fig. 1 schematisch).

Um das Wägen hygroskopischer Substanzen zu ermöglichen, wurde das Gehäuse mittels eines Paraffin-Wachsgemisches abgedichtet. Das Wägeschälchen wird mittels eines flachen Löffelchens durch ein kreisförmiges Loch eingebracht, welches 3 *cm* im Durchmesser hat, sich in der Höhe des Aufhängehakens an der seitlichen Glaswand befindet und durch Verschieben einer darauf geschliffenen, mit Vaseline angefetteten Glasscheibe geöffnet und geschlossen werden kann. Als Trockenmittel wird gebrannter Kalk verwendet. Wie die nachstehenden Zahlen zeigen, kann in einem solchen Wagegehäuse Calciumoxyd ohne weiteres offen gewogen werden.

68·64 Teilstriche  $\text{CaCO}_3$  gaben nach längerem Glühen 38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$   
(statt 38·48).

60·42 Teilstriche  $\text{CaCO}_3$  gaben nach längerem Glühen 33·75 Teilstriche  $\text{CaO}$   
(statt 33·85).

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach einstündigem Verweilen in der Wage  
38·60 Teilstriche.

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach dreistündigem Verweilen in der Wage  
38·60 Teilstriche.

38·55 Teilstriche  $\text{CaO}$  wogen nach zwölfstündigem Verweilen in der Wage  
38·65 Teilstriche.

33·75 Teilstr.  $\text{CaO}$  wogen nach  $\frac{1}{2}$  Minute in gewöhnlicher Luft 33·95 Teilstr.

33·75 » » » » 10 Minuten » » 34·05 »

33·75 » » » » 2 Stunden » » 35·25 »

Die l. c. beschriebenen Filterschälchen wurden beibehalten, nur wurde der Asbest ein- für allemal durch Platinschwamm ersetzt. Der letztere hat den Vorteil, daß er viel besser filtrieren läßt, sehr bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Niederschläge leichter möglich macht. Die fertigen Platinschwammfilterschälchen ändern ihr Gewicht selbst nach oftmaligem Gebrauche kaum, was bei den Asbestfiltern nicht immer

<sup>1</sup> Vgl. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, p. 54. Wiesbaden 1911. Verlag Bergmann.

der Fall war. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwammes, etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, konnte bisher nicht beobachtet werden.

Die Herstellung ist ähnlich wie bei den Asbestfiltern. Die Schälchen bestehen wie jene aus zwei Teilen, deren Zwischenraum mit Platinschwamm erfüllt ist. Man schlägt sich zunächst aus einer Platinfolie von zirka  $0.0035 \text{ mm}$  Dicke mittels eines Locheisens Scheibchen von  $12$  oder  $10 \text{ mm}$  Durchmesser. Die letzteren sind für Schälchen bestimmt, die ein Deckelchen erhalten. An die Scheibchen werden  $1$  bis  $1\frac{1}{2} \text{ cm}$  lange Platindrähte von  $0.1 \text{ mm}$  Dicke angeschweißt, die Scheibchen in der

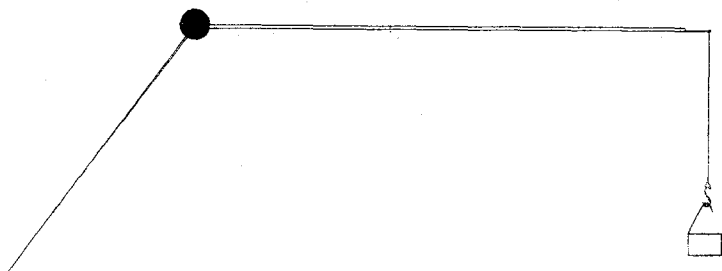


Fig. 1.

l. c. angegebenen Weise gelocht und durch Eindrücken mittels eines Pistills mit einer unten eben polierten Fläche von  $6 \text{ mm}$  Durchmesser in einen weichen Gummistopfen zu einem Schälchen geformt. Zwei weitere Platinscheibchen von  $8 \text{ mm}$  Durchmesser werden mit dem gleichen Pistill zu flachen Schälchen eingedrückt. Das eine der beiden Schälchen wird siebartig gelocht und hat die Bestimmung, den zweiten Boden zu bilden, das andere kann als Deckel der Filterschälchen gebraucht werden.

Das Schälchen mit dem angeschweißten Platindraht wird mit einer Schichte Platinsalmiak beschickt und am Platinblech geglüht, darnach auf die Filtrierkapillare gebracht und mittels der Pumpe festgesaugt. Der Platinschwamm wird mit einem unten ebenen Glasstäbchen festgestampft, neuerdings Platinsalmiak daraufgeschichtet und geglüht; dies wird solange

wiederholt, bis das Schälchen und ein oder, falls ein Deckel nötig ist, beide flachen Schälchen zusammen auf die Wage gebracht, den Zeiger derselben in der Nähe des Anfangspunktes der Skala spielen lassen. Ist das Schälchen austariert, dann wird das flache Siebschälchen eingesetzt und mit dem oben angeführten Pistill in den Gummistopfen fest hineingedrückt. Das Filterschälchen erhält so einen zweiten Boden, welcher den Platinschwamm schützt und das leichte mechanische Entfernen der Hauptmasse des Niederschlages ermöglicht. Man beginnt nun mit dem Waschen: Das Schälchen wird möglichst in die Mitte der Filtrierkapillare gebracht, mittels der Pumpe festgesaugt und der Boden mit dem Glasstabe nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschalten des Aspirators durch den Dreiweghahn (l. c.) wird gewaschen, wobei bei einem guten Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftbläschen unterbrochen durch die Kapillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden; oft gelingt es, durch eine kleine Verschiebung das Schälchen in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz scharf ab, glüht das Schälchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsikkator, worin es sich in weniger als einer halben Minute abkühlt. Nun wird es auf die Wage gehängt und der Stand des Zeigers genau notiert. Das Waschen wird wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen, was gewöhnlich schon bei der dritten Wägung der Fall ist. Die Filter sind bei vorsichtiger Behandlung beliebig oft brauchbar, indem die darauf befindlichen Niederschläge fast ausnahmslos leicht vollständig entfernt werden können. Dabei wird die Hauptmasse zunächst mechanisch, der Rest mittels eines geeigneten Lösungsmittels weggebracht.

Der Platinwert eines fertigen Filterschälchens samt Deckel beträgt bei einem Gewicht von 40 bis 50 mg und einem Platinpreis (Folie) von 7 Mark pro Gramm ungefähr 30 Pfennige.

Aus Platinfolienscheibchen können durch Eindrücken in den Gummistopfen Wägeschälchen, Schälchen zum Abdampfen oder Aufschließen, Tiegelchen u. dgl. gewonnen werden, die nur wenige Zentigramme wiegen und daher sehr billig kommen.

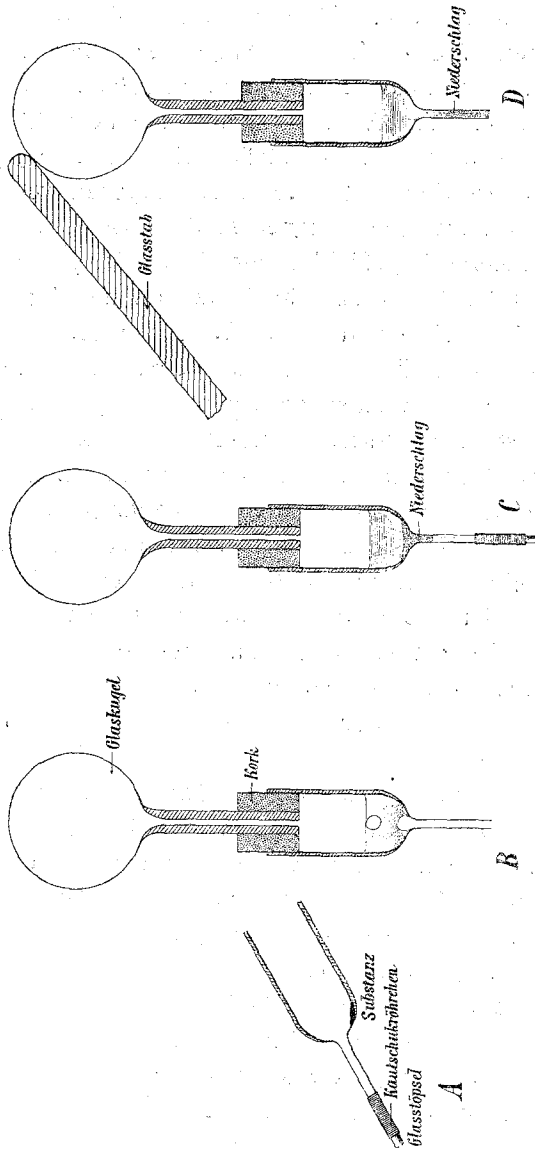


Fig. 2.

### Fällen und Filtrieren.

Anfangs wurde die zu untersuchende Substanz in ein kleines, mit Ausguß versehenes Schälchen gebracht, gelöst,

gefällt und abfiltriert. Das Filtrieren bereitete oft große Schwierigkeiten. Einmal floß ein Tropfen längs der Schälchenwandung herab, dann kam es bei einer nicht sehr ruhigen Handhaltung oft vor, daß ein Tropfen nicht ganz ins Filterschälchen fiel, endlich war es oft schwer, krystallinische Niederschläge quantitativ herauszubringen. Die folgenden Figuren versinnlichen eine Anordnung, welche geeignet ist, diese Übelstände größtenteils zu vermeiden (Fig. 2). *A* ist ein Glas- oder Quarzröhrchen, zirka 1 cm weit, 3 bis 4 cm hoch, am unteren Teil auf eine Länge von 1 bis 1½ cm und eine Weite von ungefähr 0·1 cm ausgezogen. Dieses Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, welcher an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht verschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Röhrchen wird in eine schräge Lage gebracht und die gewogene Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, bringt man 1 bis 2 Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels mittels einer Hakenpipette hinein. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Flämmchens beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, z. B. Einstellen des Röhrchens in einen Trockenschrank, kann die Lösung eingeengt oder bis zur Trockene eingedampft werden.

Hat man eine klare Lösung der Substanz erreicht, so wird in die noch immer schräg eingespannte Röhre das Fällungsreagens mittels einer Hakenpipette tropfenweise eingebracht. Das »Fällungsröhrchen« wird nun in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht allzusehr an die Glaswand anlegt. Hierauf verschließt man die Mündung des Fällungsröhrchens mittels eines Korkes, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel wurde vorher ober einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des unteren Kautschukverschlusses Luftblasen in das Innere des Fällungsröhrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchgemischt wird (*B*). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (*C*). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukröhrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die

Kugelhöhre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt läßt sich der Kautschukschlauch gefahrlos entfernen. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstabe kann man nun den Inhalt leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D).

Die Art der Aufstellung des Fällungsröhrchens ist aus Fig. 3 ersichtlich.

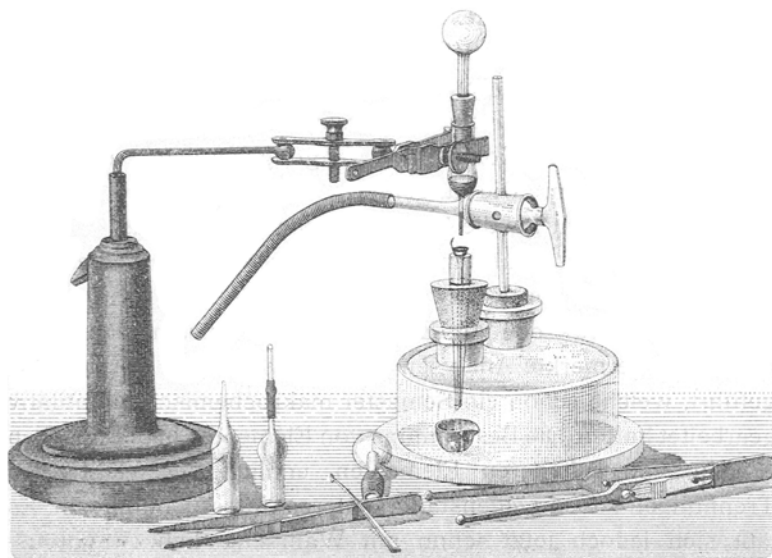


Fig. 3.

Ist der letzte Tropfen abgefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelhöhre ab, läßt einen Tropfen Waschwasser ins Fällungsröhrchen fallen und reibt mittels einer kleinen Taubenfederfahne die Glaswand ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes ausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der ausgetretene Tropfen vollkommen klar ist und man keine Niederschlagsspuren mehr an der Glaswand sieht. Den Niederschlag kann man selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch immer mit 5 bis 10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit gewaschen werden. Das Waschen ist zu beenden, wenn ein abgelaufener Tropfen, auf einem austarierten Platinfolieschälchen verdunsten gelassen, keine merkliche Gewichtszunahme des letzteren hervorbringt.

Bei den nun zu beschreibenden Bestimmungen der wichtigsten Elemente wurden die Fällungen teils nach der alten Methode, teils im Fällungsröhrchen vorgenommen. Die Skala der Nernst'schen Mikrowage hat 100 Teilstriche, von denen einer einem Gewichte von  $0.0512 \text{ mg}$  entspricht. Mittels eines an einem Kugelgelenk befestigten, um eine in der Verlängerung des Quarzfadens liegende Achse drehbaren kleinen Fernrohres kann man die Zehntel dieser Teilstriche noch gut schätzen, so daß der Wägungsfehler  $0.005 \text{ mg}$  nicht übersteigt.<sup>1</sup> Durch Verschieben des Aufhängepunktes des Wagebalkens am Quarzfaden gegen das linke Ende (Zeigerseite) kann die Empfindlichkeit der Wage auf Kosten des Wägungsbereiches erheblich gesteigert werden. Die angeführte Empfindlichkeit ist eine mittlere und reicht für die hier verfolgten Zwecke aus.

Bei den ausgeführten Bestimmungen wurden die analytischen Werke von Fresenius, Rose, Treadwell (5. Aufl.) und De Koninck benützt. Einzelne, in der Zusammenstellung besonders vermerkte Analysen wurden von zwei Hörern ausgeführt, welche schon ein Semester makrochemisch quantitativ gearbeitet hatten. Die Bestimmung von Elementen in organischen Stoffen, von selteneren Elementen, endlich die wichtigeren Trennungen sollen Gegenstand späterer Untersuchung sein. Es läßt sich jedoch jetzt schon mit Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß sich die hier beschriebene Art des Fällens und Filtrierens auch in den genannten Fällen bewähren wird.

Bezüglich der Zahlenangaben in den Kolonnen »Ausgangssubstanz« und »Wägungsform« ist noch zu bemerken, daß die Hundertstel-Teilstriche nicht etwa abgeschätzt werden konnten, sondern sich bei der Benützung der Korrektionskurve ergaben; da nämlich die Zeigerausschläge der Mikrowage den aufgelegten Belastungen nicht ganz proportional sind, mußte eine solche angelegt werden. Bei ihrer Verwendung wurden, um nicht weitere Korrektionsfehler hineinzubringen, nicht nur die Zehntel, sondern auch die Hundertstel verwertet.

<sup>1</sup> Vgl. Emich, l. c.; daselbst auch Abbildung.



## II. Experimenteller Teil.

### 1. Kalium.

Reines Chlorkalium wird in einem Tropfen mit Salzsäure schwach angesäuerten Wassers gelöst und mit etwas reinem Kochsalz vermennt. Zu der klaren Auflösung werden einige Tropfen wasserfreien Alkohols und Äthers hinzugefügt und das Kalium mit einer konzentrierten Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff gefällt. Die Konzentration der Reagentien ist die übliche (vgl. Rose, II, p. 11). Nach einigem Stehen wird der Niederschlag aufs austarierte Filterschälchen gebracht und mit der vorgeschriebenen Flüssigkeit gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen bei zirka  $130^{\circ}$  wird gewogen und aus der Menge des Kaliumplatinchlorids das Kalium gerechnet.

Um das Schälchen für weitere Versuche brauchbar zu machen, wird es nach mechanischer Entfernung der Hauptmasse des Niederschlages mit heißem Wasser bis zur Gewichtskonstanz gewaschen.

Die Resultate dieser sowie der noch folgenden Analysen sind am Schluß in einer tabellarischen Zusammenstellung enthalten.

### 2. Ammonium.

Das zu analysierende Salz, Ammoniumchlorid, wird ganz analog dem Kaliumchlorid behandelt und zum Schluß als Ammoniumplatinchlorid gewogen.

Die Wiederherstellung der Filterschälchen geschieht auf die gleiche Weise wie beim Kalium.

### 3. Magnesium.

Ammonmagnesiumsulfat mit 6 Molekülen Wasser wird in den unten etwas ausgebauchten Teil des schräg eingespannten Fällungsröhrchens eingewogen<sup>1</sup> und in 1 bis 2 Tropfen Wasser, das mit ganz wenig Salzsäure und Phenolphthalein versetzt wurde, aufgelöst. Zur Erleichterung der Auflösung kann mit dem Flämmchen eines »Sparbrenners« vorsichtig erwärmt werden. Nach Zusatz von zirka 6 Tropfen einer fünfprozentigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird das Röhrchen senkrecht gestellt und die Flüssigkeit behutsam erwärmt. In die warme Lösung läßt man tropfenweise Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung einfallen, fügt dann noch einen Überschuß von 2 bis 3 Tropfen Ammoniak hinzu und filtriert nach etwa halbstündigem Stehen. Das Glühen des Niederschlages geschieht am besten in einem kleinen Heraeus'schen Muffelofen oder wohl auch am Platinblech mittels eines rauschenden Brenners. Ist der Niederschlag nach dem Glühen nicht weiß, so wird das Schälchen eine Weile in eine Salpetersäureatmosphäre eingehängt und neuerlich geglüht.

<sup>1</sup> Das Einwiegen geschieht aus einem ganz kleinen Platinschälchen (2 bis 3 mm im Durchmesser) mit angeschweißtem 3 bis 4 cm langen Platindraht von 0.1 mm Dicke. Zum Anfassen bedient man sich einer Schuberpinzette, die am Ende etwas verbreitert ist.

Das Filtrierschälchen befreit man durch längeres Waschen mit warmer, konzentrierter Salpetersäure von den mechanisch nicht entfernbaren Resten des Niederschlages.

#### 4. Barium.

Das gelöste eingewogene Bariumsalz, wasserfreies Chlorid, wird heiß mit 2 bis 5 Tropfen zehnfach verdünnter heißer Schwefelsäure gefällt, das Schälchen vorsichtig zwischen den Fingern gedreht und der Inhalt ab und zu auf 60° bis 70° erhitzt. Nach etwa sechsständigem Stehen wird abfiltriert. Zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages kann vorteilhaft das Filtrat benützt werden. Zuletzt wird noch mit 5 bis 6 Tropfen heißen Wassers gewaschen, der Niederschlag allmählich bis zur beginnenden Rotglut erhitzt und das Bariumsulfat gewogen.

Zur Reinigung wird das Filterschälchen mit dem noch anhaftenden Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und dann mit warmer konzentrierter Schwefelsäure auf der Filtrierkapillare gewaschen.

#### 5. Strontium.

Die Salze, Carbonat oder Nitrat, werden gelöst und nach Versetzen mit etwas Ammoniak mittels Ammoncarbonat gefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird durch einen weiteren Tropfen des Fällungsmittels die Vollständigkeit der Fällung kontrolliert. Da der Niederschlag sehr fein ist, muß mit besonderer Sorgfalt filtriert werden. Am besten ist es vielleicht, zuerst einige Tropfen Wasser auf das Schälchen zu bringen, bis sich die Kapillare damit gefüllt hat, sodann den Aspirator auszuschalten und ohne weiteren Druck als den der Wassersäule in der Kapillare das Strontiumcarbonat zu filtrieren. Sollte Niederschlag an den Wänden haften, so wird er bei schräggestelltem Schälchen in einem kleinen Tropfen Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und wieder mit kohlensaurem Ammon gefällt. Zum Schlusse wird mit einigen Tropfen ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird hierauf am Platinblech bis zur beginnenden Rotglut und nur kurze Zeit bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Das Filterschälchen kann selbstverständlich durch Waschen mit verdünnten Säuren wieder gebrauchsfertig gemacht werden.

#### 6. Calcium.

Dieses wird aus ammoniakalischer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt und nach zwölfständigem Stehen filtriert. Eventuell am Glas haftender Niederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst und mittels Ammoniak wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet und als Oxalat gewogen, oder durch Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut ins Carbonat übergeführt und als solches gewogen. Gestattet die Wage das Wägen von Calciumoxyd (siehe oben), so ist es am sichersten, den Niederschlag durch längeres starkes Glühen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz ins Oxyd zu verwandeln und dieses zu wägen.

## 7. Aluminium.

Ein Alaunkryställchen wird in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens einer mäßig verdünnten Salmiaklösung mit dreifach verdünntem Ammoniak gefällt. Durch vorsichtiges Erwärmen wird der Überschuß an Ammoniak soweit vertrieben, daß ein in das Röhrchen gesenktes Streifchen Lakmuspapier nicht mehr blau wird. Nach mehrstündigem Stehen wird vorsichtig filtriert, vorschriftsmäßig gewaschen, dann gut getrocknet und endlich bei aufgelegtem Deckelchen bis zur Gewichtskonstanz heftig geglüht.

Das Filterschälchen wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und nachträglichem gründlichen Waschen mit heißem Wasser gereinigt.

## 8. Chrom.

a) Reines Kaliumbichromat wird in wenig Wasser gelöst und mittels Bariumacetat gefällt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit verdünntem Alkohol wird das offene Schälchen, nachdem es vorher im Trockenschrank gut getrocknet wurde, am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht und das Bariumchromat gewogen.

b) Das gleiche Salz kann durch Hinzufügen von Alkohol und Salzsäure zu einem Chromoxydsalz reduziert werden. Letzteres wird mittels Schwefelammon gefällt, filtriert, bei bedecktem Schälchen am Platinblech geglüht und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen.

Die Filterschälchen können in beiden Fällen durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter und gutem Auswaschen von den Niederschlägen befreit werden. Allerdings leidet bei dieser Art Reinigung das Schälchen etwas unter dem Einflusse des schmelzenden Salpeters.

## 9. Zink.

Die schwefelsaure Lösung eines Körnchens metallischen Zinks wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder neutralisiert oder schwach sauer gemacht, nach vorherigem Zusatz von einem Tropfen einer verdünnten reinen Sublimatlösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, nach längerem Stehenlassen filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Nach vorherigem Trocknen wird das Schälchen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Um die Umwandlung ins Zinkoxyd zu beschleunigen, hängt man das Filterschälchen vor dem Erhitzen kurze Zeit in eine salpetersäurehaltige Atmosphäre.

## 10. Nickel.

Ein Körnchen reines Nickel wird in dem unteren Teil des schief eingestellten Fällungsröhrchens in zweifach verdünnter Salpetersäure gelöst, nach dem Verdünnen mit 1 bis 2 Tropfen Wasser mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim ( $1\frac{1}{2}$ prozentig) versetzt und mit vierfach verdünntem Ammoniak neutralisiert (vgl. O. Brunck, Zeitschr. für angew. Chemie, 1907, p. 1844, oder Treadwell, 5. Aufl., p. 108). Der Niederschlag

wird sofort filtriert und nach kurzem Trocknen bei zirka 120° als Nickel-dimethylglyoxim gewogen. Von der oben genannten Ausgangssubstanz kann wegen des großen Molekulargewichtes der Wägungsform nur wenig, höchstens 1 mg eingewogen werden. Es wurde deshalb behufs genauerer Kontrolle des Verfahrens Dimethylglyoxim selbst in einem Tropfen warmer Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt, filtriert und gewogen. Das Filtrat ist stets auf die Vollständigkeit der Nickelausfällung zu prüfen. Einzelnen Proben ist ein Kobaltsalz zugesetzt worden.

### 11. Kobalt.

Kobaltammonsulfat wird in Wasser gelöst, eine unbekannt kleine Menge Nickelsalz und ein Tropfen verdünnter Salzsäure hinzugefügt. Die warme Lösung wird tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobetanaphtol in 50-prozentiger Essigsäure gefällt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Zuletzt wird ein Tropfen Oxalsäurelösung durchs Filter fließen gelassen und überdies noch etwas Oxalsäure ins Schälchen gebracht. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zunächst schwach, zum Ende stark erhitzt. Die Umwandlung in das metallische Kobalt geschieht durch Erhitzen des Filterschälchens im Wasserstoffstrom.

Die Wiederherstellung der Filterschälchen gelingt durch Auflösen des Kobalts in warmer Salpetersäure und längerem Waschen mit Wasser.

### 12. Mangan.

Mangansulfat, in Wasser gelöst, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelammon gefällt. Auch hier empfiehlt es sich, wie beim Zink der Lösung vor dem Fällen etwas Sublimat zuzusetzen. Man filtriert so viel leichter und erleidet auch sonst weniger Verluste. Der Niederschlag wird mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, durch Glühen am Platinblech in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen.

Das Filterschälchen wird mittels konzentrierter Salzsäure gereinigt.

### 13. Eisen.

Einige Milligramme Blumendraht werden im schiefstehenden Röhrchen in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und durch einen Überschuß von Ammoniak gefällt. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen schwach geglüht und als Eisenoxyd gewogen.

Das Eisenoxyd kann durch konzentrierte Salzsäure vom Filter entfernt werden.

### 14. Quecksilber.

Sublimat wird in Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Nach einigem Stehen wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem, zuletzt reinem Wasser gewaschen und zwischen 110° und 120° getrocknet.

Die Bestimmungen *b* und *c* wurden von Herrn chem. K. Stieger, *d, e* von Herrn cand. chem. F. Kučera ausgeführt.

Die Schälchen werden durch einfaches Ausglühen am Platinblech wieder gebrauchsfertig gemacht.

### 15. Silber.

Ein Stückchen Silberdraht wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser wird das Filterschälchen zur Oxydation des reduzierten Silbers kurze Zeit in eine Chloratmosphäre gebracht, hierauf bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und das Chlorsilber gewogen. Durch warme Ammoniakflüssigkeit und nachheriges gründliches Waschen mit heißem Wasser, zuletzt mit Salpetersäure, werden die Filterschälchen wieder hergestellt.

### 16. Kupfer.

Die Lösung von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure wird erwärmt und das Kupfer durch tropfenweises Hinzufügen von Kalilauge gefällt. Nach längerem Stehen wird filtriert, der etwa an der Glaswandung haftende Anteil des Niederschlages wird in ganz wenig Salzsäure gelöst und nochmals gefällt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Glühen ist es nötig, nochmals kurz zu waschen, um die früher durch Adsorptionskräfte noch festgehaltenen Spuren von Alkali wegzubringen.

### 17. Wismut.

Die salpetersaure Lösung von Wismutoxyd wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und nach Versetzen mit einem Tropfen Salmiaklösung mittels Wasser gefällt, nach dem Absetzen filtriert, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Wismutoxychlorid gewogen.

### 18. Blei.

Die salpetersaure Lösung wird behufs Verjagung überschüssiger Säure vor oder nach dem Zusatz von Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Versetzen mit verdünntem Alkohol und Absetzen des Bleisulfats wird filtriert und mit weingeisthaltigem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird bei 200° getrocknet und als Bleisulfat gewogen. Er kann durch Behandlung mit Ammonacetat leicht wieder entfernt werden.

### 19. Arsen.

Die Lösung der arsenigen Säure wird mit Salzsäure versetzt und sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Der Überschuß des letzteren wird durch einen Kohlensäurestrom, welcher durch einen Dreiweghahn eingeschaltet wird, vertrieben. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet und als Arsensulfür gewogen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch Hitze verjagt und ein etwaiger Rückstand in Abzug gebracht.

## 20. Antimon.

Die Lösung wird in der Wärme mittels Schwefelwasserstoff gefällt und während des Abkühlens ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Der Niederschlag kann bei 190 bis 200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden oder man führt ihn durch Einhängen in eine Salpetersäureatmosphäre und nachherigem nicht zu starken Glühen in antimonsaures Antimonoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  über.

## 21. Zinn.

Die schwach salzsaure Lösung des Zinnchlorids wird mit überschüssigem Ammonnitrat gefällt, längere Zeit erwärmt, filtriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Schälchen bedeckt, längere Zeit stark geglüht und die Zinnsäure gewogen. Um das Schälchen wieder rein zu bekommen, glüht man es wiederholt mit Salmiak.

## 22. Salpetersäure.

Die Bestimmung wird durch Fällung als Nitronitrat nach M. Busch vorgenommen. Vgl. darüber Treadwell, II., V. Aufl., p. 371, oder Berl. Ber., 38 (1905), p. 861. Man benutzt ein Fällungsröhrchen, welches dann in Schnee oder Eiswasser gestellt wird. Zum Auswaschen verwendet man ebenfalls eisgekühltes Wasser, welches man tropfenweise absaugt; es genügen dazu ungefähr 5 Tropfen. Der Niederschlag wird sodann bei zirka 110° getrocknet und gewogen.

Über die Trennung der Salpetersäure von der Brom- und Jodwasserstoffsäure, Chlorsäure und Perchlorsäure und die Bestimmung der letzteren mittels Nitron sollen noch Versuche angestellt werden.

## 23. Salzsäure.

Die schwach salpetersaure Lösung von Chlornatrium wird mit Silbernitrat gefällt und das Fällungsröhrchen nach vorsichtigem Erwärmen zwischen den Fingern gedreht. Nach dem Filtrieren wird mit einigen Tropfen salpetersäurehaltigen Wassers gewaschen. Der blauviolette Niederschlag wird wie oben eine Minute lang in eine Chloratmosphäre (aus Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure) gehängt. Man verfährt dabei z. B. so, daß man das Chlor in einer kurzen Epruvette entwickelt, welche man in ein geräumiges Pulverglas schief hineinlegt. Das Schälchen wird mittels eines Häkchens eingehängt. Das Ganze kommt zweckmäßig unter eine Glasglocke.

## 24. Schwefelsäure.

Die schwach angesäuerte Lösung von Ammonsulfat wird vorsichtig heiß gemacht und mit einer ebenfalls erhitzten verdünnten Lösung von Bariumchlorid tropfenweise versetzt. Nach längerem schwachen Erwärmen und mehrstündigem

Stehen kann filtriert werden. Das Filter muß sehr dicht sein und langsam filtrieren, wenn das Filtrat klar sein soll. Nach dem Trocknen wird das Schälchen am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht.

### 25. Phosphorsäure.

Ausführung nach Treadwell, Band II, V. Aufl., p. 362. Natriumphosphat wird in einem Tropfen Wasser im schrägstehenden Röhrchen gelöst, ein Tropfen eines Gemisches von 33prozentigem Ammonnitrat und etwas Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt. Sodann wird tropfenweise mit einer heißen zehnpromzentigen Ammoniummolybdatlösung gefällt und nach halbstündigem Stehen filtriert. Der mit 2 Tropfen Waschwasser (5 Teile Ammonnitrat und 4 Teile konzentrierter Salpetersäure auf 100 Teile Wasser) behandelte Niederschlag wird in warmem Ammoniak am Schälchen selbst gelöst und in ein zweites unter der Kapillare angebrachtes Fällungsröhrchen hineingewaschen. Man kann die ammoniakalische Lösung auch in ein Schälchen abtropfen lassen, daselbst auf ein kleines Volumen abdampfen und von hier aus in ein Fällungsröhrchen gespült. In die Lösung kommt noch eine Spur Ammonnitrat und Ammonmolybdat, sodann ein Tropfen heißer 25prozentiger Salpetersäurelösung. Nach Absetzen des Niederschlages wird filtriert und bei 160 bis 170° getrocknet.

### 26. Kieselsäure.

Die feingepulverte Substanz wird in einem kleinen Platintiegel mittels Soda oder Borsäureanhydrid aufgeschlossen und nach dem Auflösen in Salzsäure gleich im Tiegelchen zur Trockene eingedampft. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit starker Salzsäure und 10 Minuten langem Stehen wird etwas Wasser hinzugefügt und filtriert. Im Falle als Borsäureanhydrid zur Aufschließung genommen wurde, wird mittels des Salzsäuremethylesters alles Bor verjagt und dann wie oben verfahren. Das Filtrat wird nochmals eingedampft, in Salzsäure aufgenommen und durch das gleiche, mittlerweile am Platinblech stark geglühte Filterschälchen filtriert und abermals geglüht. Beim Glühen muß das Schälchen mittels eines Platinfolienscheibchens wohl bedeckt sein. Um die Reinheit der Kieselsäure zu prüfen, wird mittels Flußsäure bis zur Gewichtskonstanz abgedampft.

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung	
				gefunden	berechnet			
1	KCl	$K_2PtCl_6$	K	52.3	52.5	- 0.2 - 0.6 - 0.3 - 0.2 - 0.5	Fällung im Schälchen.	
								a) 26.26
								b) 24.15
								c) 21.60
								d) 19.75
e) 18.60								
2	$NH_4Cl$	$(NH_4)_2PtCl_6$	$NH_4$	33.4	33.6	- 0.2 - 0.2 + 0.4 + 0.6 - 0.4	Fällung im Schälchen.	
								a) 19.50
								b) 15.80
								c) 18.65
								d) 22.80
e) 20.10								
3	$Mg \cdot SO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	MgO	10.9	11.2	- 0.3 - 0.1 - 0.2 - 0.1 - 0.1	Filtrieren aus dem Fällungsrohrchen.	
								a) 76.00
								b) 79.80
								c) 94.50
								d) 80.35
e) 86.40								



4	BaCl <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Ba		65.9	— 0.1 + 0.3 — 0.4 + 0.1	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen.
	a) 52.25	58.44	34.38	65.8			
	b) 61.15	68.85	40.50	66.2			
	c) 50.53	56.24	33.10	55.5			
	d) 62.68	70.30	41.37	66.0			
5	SrCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	Sr		59.4	— 0.2 — 0.3 — 0.5	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen.
	a) 45.45	45.35	26.92	59.2			
	b) 64.05	63.80	37.87	59.1			
	c) 50.60	50.45	29.82	58.9			
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						
	a) 70.40	49.00	29.08	41.3	41.4	— 0.1 — 0.2 — 0.1	
	b) 64.85	44.65	26.50	41.2			
c) 60.05	41.80	24.80	41.3				
6	CaCO <sub>3</sub>	1. CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2. CaCO <sub>3</sub>	Ca		40.0	+ 0.2 — 0.1 — 0.2 — 0.2 — 0.4 — 0.3	Fällung im Schälchen.
	a) 51.61	{ 66.26 51.50	20.74 20.60	40.2 39.9			
	b) 38.21	{ 48.60 38.00	15.21 15.20	39.8 39.8			
		{ 41.70 32.58	13.05 13.03	39.6 39.7			
	c) 32.79						

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägelform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
	d) 39.19	{ 50.00 39.20	15.66 15.68	39.9 40.00		- 0.1 —	
	e) 56.45	{ 72.10 56.55	22.57 22.62	39.9 40.05		- 0.1 —	
7	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$		10.8	- 0.1 + 0.1	Filtern aus dem Fällungsrohren.
	a) 92.45	9.95		10.7		- 0.1	
	b) 86.70	9.50		10.9		+ 0.1	
	c) 98.62	10.70		10.8		—	
	d) 80.50	8.80		10.9		+ 0.1	
	e) 96.50	10.50		10.8		—	
8	$K_2Cr_2O_7$	$BaCrO_4$	$CrO_3$		68.0	+ 0.2	Fällung im Schälchen.
	a) 50.00	86.48	34.12	68.2		- 0.2	
	b) 55.50	95.45	37.67	67.8		- 0.2	
	c) 52.70	90.62	35.76	67.8		- 0.2	
	d) 45.45	$Cr_2O_3$	30.70	67.5		- 0.5	
	e) 60.80	23.29	41.04	67.5		- 0.5	
	f) 84.30	31.20 43.60	57.37	68.0		—	

9	Zn	ZnO	Zn	99.8	100	— 0.2 — 0.2 + 0.2 + 0.3 + 0.3	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen, HgS mitgefällt.
	a) 35.96	44.40	35.86	99.8	100	— 0.2	
	b) 68.20	84.74	68.07	99.8	100	— 0.2	
	c) 48.50	60.54	48.63	100.2	100	+ 0.2	
	d) 59.52	74.82	59.70	100.3	100	+ 0.3	
e) 44.25	55.24	44.38	100.3	100	+ 0.3		
10	Ni	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	Ni	100	100	— 0.2 — 0.5	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen, b, c enthalten auch ein Kobaltsalz.
	a) 18.00	88.65	18.01	100	100	— 0.2	
	b) 18.42	90.42	18.38	99.8	100	— 0.5	
	c) 16.28	79.61	16.18	99.5	100	— 0.5	
	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$				20.3	—	
	d) 56.25	56.35	11.46	20.3	20.3	—	
	e) 62.50	62.65	12.74	20.4	20.3	+ 0.1	
f) 43.14	43.04	8.74	20.3	20.3	—		
11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	Co	Co	14.7	14.9	— 0.2 + 0.1 — 0.2 — 0.4	Filterieren aus dem Fällungsröhrchen. Sämtlichen Proben wurde als Verunreinigung ein Nickelsalz zugesetzt.
	a) 88.65	13.05	Co	14.7	14.9	— 0.2	
	b) 95.43	14.35	Co	15.0	14.9	+ 0.1	
	c) 84.82	12.50	Co	14.7	14.9	— 0.2	
	d) 79.80	11.60	Co	14.5	14.9	— 0.4	
e) 98.65	14.70	Co	14.9	14.9	—		

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
12	MnSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn	32.2	32.6	- 0.4	Im Schälchen gefällt. b bis e wurde vor der Fällung mit HgCl <sub>2</sub> versetzt.
				12.53		- 0.2	
				10.84		- 0.2	
				15.21		+ 0.2	
				15.88		—	
13	Blumendraht, Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	99.5			Filtrieren aus dem Fällungsröhrchen. d und e wurde von H. cand. chem. Kucera ausgeführt.
				99.8			
				99.7			
				99.5			
				99.8			
14	HgCl <sub>2</sub>	HgS	Hg	73.8	73.9	- 0.1	Filtration aus dem Fällungsröhrchen. Bestimmung von Herrn chem. Stieger.
				74.1		+ 0.2	
				73.8		- 0.1	

15	d) 66.02	56.80	48.95	74.1	+ 0.2 — 0.1 —	Bestimmung von Herrn cand. chem. Kučera.			
	e) 44.02	37.66	32.45	73.8					
	f) 67.85	58.07	50.04	73.9					
	AgNO <sub>3</sub>	AgCl	Ag						
	a) 59.05	45.42	34.18	57.9			58.1	— 0.2	Filtration aus dem Fällungsrohr- chen.
	b) 81.63	63.02	47.43	58.1				—	
c) 90.95	70.10	52.75	58.0		— 0.1				
d) 50.95	39.23	29.52	57.9		— 0.2				
e) 52.00	40.12	30.18	58.0		— 0.1				
16	Kupferdraht	CuO	Cu				Fällung im Schäl- chen.		
	a) 47.31	58.05	47.38	100.1					
	b) 47.70	59.60	47.61	99.8					
	c) 59.41	74.23	59.31	99.8					
	d) 66.00	82.50	65.92	99.9					
	e) 49.15	61.42	49.08	99.85					
17	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BiOCl	B				Fällung im Schäl- chen.		
	a) 46.36	51.72	41.46	89.40		— 0.3			
	b) 50.7	56.73	45.47	89.70		—			
	c) 62.31	69.52	55.73	89.40		— 0.3			
	d) 43.30	48.25	38.68	89.30		— 0.4			
	e) 65.51	73.15	59.64	89.50		— 0.2			

Zahl	Ausgangssubstanz	Wzgeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung		
				gefunden	berechnet				
18	Pb, metallisch	PbSO <sub>4</sub>	Pb				Filtration aus dem Fällungsröhrchen.		
				a)	38·70	56·42		38·53	99·6
				b)	58·38	85·34		58·28	99·8
				c)	43·50	63·41		43·30	99·5
				d)	48·15	70·25		47·98	99·6
				e)	39·95	58·26		39·79	99·6
19	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Im Schälchen gefällt.		
				a)	68·81	85·42		68·68	99·8
				b)	58·25	72·15		58·02	99·6
				c)	52·68	65·20		52·42	99·5
				d)	47·20	58·35		46·91	99·4
				e)	49·00	60·45		48·60	99·2
20	Sb	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb				Filtration aus dem Fällungsröhrchen.		
				a)	76·23	88·56		76·00	99·7
				b)	38·70	45·23		38·81	100·3
				c)	48·35	56·24		48·27	99·8

21	<i>d)</i> 61·85	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61·71	99·8	Filtration aus dem Fällungsröhrchen.
	<i>e)</i> 68·45		68·58	100·2	
		Sn			
	<i>a)</i> 38·35	SnO <sub>2</sub>	38·23	99·7	
	<i>b)</i> 28·15		28·08	99·8	
<i>c)</i> 42·85		42·72	99·7		
<i>d)</i> 49·85		49·97	100·2		
<i>e)</i> 32·65		32·64	100		
22	KNO <sub>3</sub>	Nitronnitrat	NO <sub>3</sub>		Filtration aus dem Fällungsröhrchen.
	<i>a)</i> 20·25		12·35	61·0	
	<i>b)</i> 12·65		7·77	61·4	
	<i>c)</i> 23·25		14·25	61·3	
	<i>d)</i> 13·60		8·33	61·3	
	<i>e)</i> 17·02		10·48	61·6	
	<i>f)</i> 16·50		10·14	61·5	
23	NaCl	AgCl	Cl		Filtration aus dem Fällungsröhrchen. Ausgeführt von Herrn chem. Stieger.
	<i>a)</i> 29·7		17·95	60·4	
	<i>b)</i> 31·68		19·17	60·5	
	<i>c)</i> 31·40		19·19	60·7	

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozent		Fehler	Anmerkung	
				gefunden	berechnet			
24	d)	68.42	17.16	60.8		+ 0.1	} Ausgeführt von Herrn cand. chem. Kučera.	
	e)	80.35	19.87	61.0		+ 0.3		
	f)	61.53	15.22	60.7		—		
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>				
	a)	42.15	74.42	30.62	72.6	72.7	— 0.1	Fällung im Schäl- chen.
	b)	85.78	63.51	26.12	73.0		+ 0.3	
c)	83.57	59.42	24.45	72.8		+ 0.1		
d)	85.40	62.34	25.65	72.45		— 0.25		
e)	29.28	51.52	21.20	72.40		— 0.3		
25	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> gemengt mit Kochsalz	PO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 12MoO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				Filtration aus dem Fällungsrohr- chen.	
	a)	83.45	3.60	10.80	10.8	—		
	b)	25.57	2.80	10.9		+ 0.1		
	c)	20.70	2.21	10.7		— 0.1		
	d)	30.42	3.27	10.7		— 0.1		
	e)	33.09	3.54	10.70		— 0.1		



26	SiO <sub>2</sub> gemengt mit Calcium-carbonat	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Aufschließen mittels Soda; mittels Borsäure.
	a) 90·80	20·32	22·3	22·8	—	0·5
	b) 84·65	19·07	22·5		—	0·3
	c) 74·80	16·63	22·2		—	0·6
	SiO <sub>2</sub> gemengt mit Chlor-natrium					
	a) 70·30	15·54	22·1	22·2	—	0·1
	b) 85·30	19·02	22·3		+	0·1
	c) 85·65	19·00	22·15		—	0·05