Natriumphosphat. Die gefällte phosphorsaure Ammon-Magnesia wird in der gewöhnlichen Weise als Pyrophosphat bestimmt und aus dem Gewicht der Magnesia das der Arsensäure berechnet. Kleine Mengen von arsen-saurer Ammon-Magnesia kann man in Salpetersäure lösen, die Lösung in einem gewogenen Tiegel zur Trockne abdampfen und den Rückstand durch vorsichtiges Glühen in Magnesiumpyroarseniat überführen und wägen.

Aus den vereinigten Filtraten von dem Ammonium-Magnesium-arseniate fällt man nach dem Ansäuern Antimon und Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Aus dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage muss man wegen des Weinsäuregehaltes zunächst mit Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Zink etc. ausfällen und sehr gut auswaschen, um alle Weinsäure zu entfernen. Sollte das Filtrat durch seine Färbung andeuten, dass es Schwefelnickel enthält, so fällt man dieses durch Ansäuern mit Essigsäure aus, filtrirt es ab und vereinigt es mit dem Schwefelammoniumniederschlage.

Die Bestimmung der Kieselsäure in Fluor enthaltenden Mineralien kann entweder nach der Methode von Berzelius¹⁾ geschehen oder auf dem von R. Fresenius und E. Hintz²⁾ eingeschlagenen Wege erfolgen. Berzelius schliesst die Substanz durch Schmelzen mit Soda auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt in der Lösung und im Rückstande die Kieselsäure. Fresenius und Hintz zersetzen die Substanz, wenn sich solche durch Schmelzen mit Soda nicht aufschliessen lässt, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiröhre in einem Strome trockner Luft und fangen die entweichende Flussäure und das Fluorsilicium in Ammoniak auf. Der Inhalt der Bleiröhre wird mit Wasser ausgelaugt und der ungelöst bleibende Rückstand im Wesentlichen nach der Methode von Berzelius verarbeitet.

Wenn eine Kieselsäure und Fluor enthaltende Substanz vorliegt, welche sich weder durch Schmelzen mit Soda oder Aetzkali, noch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufschliessen lässt, so ist keine der erwähnten Methoden anwendbar. Das Princip der Methode von Fresenius und Hintz liesse sich beibehalten, wenn man einen Platinapparat benutzen würde, welcher ein Schmelzen der Substanz mit Kalium-

¹⁾ R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 648.

²⁾ Diese Zeitschrift 28, 324.

bisulfat unter gleichzeitigem Auffangen des entweichenden Fluorsiliciums gestattete; ein solcher Apparat wird jedoch nicht einfach herzustellen sein.

Da nun die Bestimmung der Kieselsäure in stark gegläuter Thonerde für die Aluminiumfabriken ein technisches Interesse besitzt und diese Substanz weder durch Schmelzen mit Soda, noch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen werden kann, hat W. Hampe¹⁾ diese Aufgabe bearbeitet und in folgendem Verfahren eine Lösung gefunden.

0,5 bis 1 g der Substanz werden durch Schmelzen mit der 8- bis 10fachen Menge von entwässertem Borax aufgeschlossen. Selbstverständlich muss derselbe frei von Kieselsäure sein. Bei der Ausführung der Schmelze bringt man etwas fein geriebenen Borax in dünner Schicht auf den Boden eines Platintiegels, drückt die Schicht fest, schüttet darauf das innige Gemenge der abgewogenen Substanz mit Borax, überschichtet mit einer Decke von letzterem und schmelzt etwa 20 Minuten lang. Es entsteht eine vollkommen klare Schmelze. Den Kuchen bringt man in eine Platinschale, überdeckt ihn während des Erkaltes mit dem Schmelztiegel und behandelt so lange mit heissem Wasser, bis der Kuchen und das im Tiegel haften Gebliedene vollständig zerfallen ist, was gewöhnlich einige Tage dauert. Dann versetzt man den Inhalt der Platinschale in dieser mit halb so viel Salmiak als man Borax angewendet hatte, erwärmt, bis kein starker Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Kieselsäure sammt der borsäuren Thonerde (eventuell dem borsäuren Kalk etc.) mittelst eines Platin- oder Kautschuktrichters ab und wäscht gut aus. Das Filtrat verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt etwas über 100° C. und nimmt mit Wasser auf. Die Flüssigkeit reagirt sauer von Borsäure und vielleicht auch von etwas Salzsäure, welche durch Dissociation des borsäuren Ammoniaks, beziehungsweise des Salmiaks, während des Eindampfens frei geworden sind. Man versetzt nun wieder mit kohlensaurem Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction und filtrirt den Niederschlag wie zuvor ab. Mit dem Filtrate wiederholt man die gleichen Operationen des Eindampfens etc., bis sich kein Niederschlag mehr zeigt. — Sämmtliche Niederschläge trocknet man, verascht die Filter, schmelzt mit der vierfachen Menge Soda, behandelt die Schmelze mit überschüssiger Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt die Kieselsäure ab.

1) Chemiker-Zeitung 15, 1521; vom Verfasser eingesandt.

Das Filtrat verdampft man nochmals zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure und Wasser auf und sieht, ob sich noch Spuren von Kieselsäure abgeschieden haben. Die gewogene Kieselsäure wird schliesslich in bekannter Weise mit Flusssäure auf Reinheit geprüft.

Um festzustellen, ob das Verfahren selbst bei sehr grossen Mengen von Fluorverbindungen eine genaue Bestimmung der Kieselsäure gestattet, wurde fein geriebenes Pulver von ausgesucht reinen Kryolithstücken, welche keine wägbare Menge von Kieselsäure enthielten, mit einer genau gewogenen Menge reiner Kieselsäure verrieben und das Gemisch nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Es wurden hierbei auf etwa 0,6 g Kryolith etwa 0,5 g Kieselsäure angewandt und die zugesetzte Kieselsäure bis auf einige Milligramme wiedergefunden.

Eine Fluor enthaltende, geglühte Thonerde ergab bei drei Bestimmungen:

Kieselsäure . . .	3,95 %	3,79 %	3,98 %
im Mittel	3,907 %.		

Zur weiteren Controle der gefundenen Kieselsäure wurde in derselben Probe der Gehalt an Aluminium bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, wobei sich eine dem Fluorgehalte entsprechende Menge Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigte. Die durch Behandlung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene klare Lösung wurde eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen, wobei ein Theil der Kieselsäure unlöslich wurde. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser und filtrirte.

Der abfiltrirte Rückstand wurde wie bei Silicatanalysen behandelt, also durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen. In bekannter Weise wurde dann weiter die Kieselsäure abgeschieden und im Filtrate mit Ammoniak eine sehr geringe Menge von Thonerde gefällt.

Die schwefelsaure Lösung der Kaliumbisulfatschmelze fällte man mit Ammoniak unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, filtrirte Thonerde und Kieselsäure ab, trocknete, glühte und schloss durch anhaltendes Schmelzen mit Soda auf. Die Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure durch Abdampfen zur Trockne abgeschieden und im Filtrate die Thonerde mittelst Ammoniaks gefällt. Die gewogene Kieselsäure aus Rückstand und Lösung der Kaliumbisulfatschmelze wurde auf Reinheit geprüft. Es ergaben sich:

Thonerde . . .	95,50 %
Kieselsäure . . .	3,08 %

Es hatten sich also $3,907 - 3,08 = 0,827\%$ Kieselsäure beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat als Fluorsilicium verflüchtigt. Aus diesen Daten berechnet sich der Fluorgehalt der Substanz zu $1,051\%$ und die ganze Zusammensetzung zu:

$$\begin{array}{rcl} \text{Al}_2\text{O}_3 & 94,563\% & \\ \text{Al}_2\text{F}_6 & 1,548\% & \\ \text{SiO}_2 & 3,907\% & \\ \hline & 100,018\% & \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Al} = 0,497\% \\ \text{Fl} = 1,051\% \end{array} \right.$$

Zur Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide kann man nach L. L. de Koninck und Ed. Nihoul¹⁾ die Lösung mit überschüssigem Silberchromat behandeln und alsdann die Menge des sich hierbei bildenden löslichen Chromats in bekannter Weise jodometrisch durch Titration feststellen. Die Umsetzung der Chloride mit Silberchromat zu Chlorsilber und löslichem Chromat vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:

Man kann also, nachdem man das überschüssige Silberchromat durch Filtration entfernt und das im Filtrate enthaltene Chromat bestimmt hat, aus der Menge des letzteren das ursprünglich vorhandene Chlorid leicht berechnen.

Das zu verwendende Silberchromat muss selbstverständlich rein sein und darf vor allem kein anderes Chromat und keine mit den Chlormetallen reagirfähigen Silberverbindungen enthalten. Ferner muss die Lösung des Chlorids von jedem Metall frei sein, welches ein unlösliches Chromat bilden kann, wie Baryum oder Blei. Man muss weiter unter solchen Bedingungen arbeiten, dass das im Ueberschuss angewendete Silberchromat völlig ungelöst bleibt.

Zur Darstellung des Silberchromats wiegt man Silbernitrat und reines neutrales Kaliumchromat im Molecularverhältnisse ab, löst jedes für sich auf und giesst beide Lösungen zusammen. Das gefällte Silberchromat wird durch Decantation ausgewaschen und unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt. Kaliumbichromat kann man zu der Darstellung des Silberchromats nicht verwenden.

Die Verfasser haben zunächst Versuche über die Löslichkeit des Silberchromats in Wasser und den in Betracht kommenden Salzlösungen angestellt, da dieselbe für die Methode von Wichtigkeit ist, und sich

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 295; eingesandt von L. L. de Koninck.