führen, so dass bei einer unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln durchgeführten Bestimmung der überschüssigen Wolframsäure die Kieselsäure (SiO_2) aus der fehlenden Wolframtrioxydmenge durch Division mit dem Faktor 46,2 berechnet werden kann. Man kann jedoch auch die dabei erhaltenen komplexen Säuren nach bekannten Methoden ausfällen und findet dann die Menge der Kieselsäure durch Division der Menge des Gemisches $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ mit dem Faktor 47,2.

Teplitz-Schönau, k. k. Fachschule für Keramik.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums.

Von

B. Bleyer und K. Boshart.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums erfolgt stets durch Wägung von wasserfreiem Berylliumoxyd, BeO . Abgesehen von einigen Fällen, in welchen das Oxyd durch direktes Glühen von reinen Berylliumsalzen leicht flüchtiger mineralischer und organischer Säuren erhalten werden kann, geht dem Glühen immer eine Fällung des Berylliums als Hydroxyd voraus. Zu beachten ist, dass Berylliumsulfat nur bei sehr hoher Temperatur vollständig zersetzt wird. Salmiak oder andere flüchtige Chloride dürfen in der zu glühenden Substanz nicht vorhanden sein, da sich sonst Berylliumchlorid verflüchtigt.

Als hauptsächlichstes Fällungsmittel des Berylliums kommt Ammoniakflüssigkeit in Betracht. Wie bei der Bestimmung des Aluminiums als Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , nach vorhergegangener Fällung durch Ammoniak sind auch bei der Berylliumbestimmung verschiedene Fehlermöglichkeiten vorhanden. Das Berylliumhydroxyd existiert als Hydrosol und als Hydrogel; ersteres kann durch einfaches Kochen nicht vollständig in das Hydrogel verwandelt werden, ferner ist auch das Berylliumhydroxyd in Ammoniakflüssigkeit nicht unlöslich. Bei Anwesenheit von Salzen, am besten von Ammoniumsalzen, wird das Hydrosol vollständig in das Hydrogel übergehen. Bei längerem Kochen der ammonsalzhaltigen Lösungen kann aber wieder ein Verlust an gefälltem Berylliumhydroxyd eintreten, da durch die Dissoziation der Ammoniumsalze die Flüssigkeit sauer wird und merkliche Mengen von Berylliumhydroxyd löst. Sind die Berylliumsalzlösungen arm an Salzen, so kann beim Abkühlen der erwärmten Flüssigkeit durch Übergang des Hydrogelhydroxyds in das

Hydrosolhydroxyd wieder ein Verlust entstehen. Zu berücksichtigen ist ferner das Material des Fällungsgefässes. Aus Glasgefässen können durch Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten Kieselsäure und unter Umständen Tonerde aufgenommen werden, die dann mitgewogen werden; hierbei wird die Glaswandung angeätzt, und es werden Teile des gefällten Niederschlages an der korrodierten Gefässwandung haften bleiben. Schliesslich wird aus schwefelsäurehaltigen Berylliumsalzlösungen durch Ammoniakflüssigkeit ein schwefelsäurehaltiger Niederschlag gefällt, der nur durch andauerndes Waschen die Schwefelsäure verliert.

Alle diese Fehlermöglichkeiten können bei dem kleinen Molekulargewicht des zur Wägung kommenden Körpers und dessen geringem Gehalt an Beryllium die Genauigkeit der Resultate sehr beeinflussen.

Da bei der Berylliumfällung ähnliche Verhältnisse wie bei der Aluminiumfällung vorzuliegen schienen und für letztere verschiedene zum Teil sich widersprechende Vorschläge gemacht wurden, wurde versucht, die für die Berylliumfällung geeignetsten Verhältnisse zu finden.

Zu den Versuchen wurde reinstes, wiederholt umkristallisiertes Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, benutzt, dessen Berylliumgehalt durch sorgfältiges Glühen in Platingefässen ermittelt wurde. Als Fällungsmittel wurden Ammoniakflüssigkeit und Ammonsulfid angewendet, durch welche Beryllium vollständig als Hydroxyd gefällt werden soll; schliesslich wurde auch zum Vergleiche die Methode B. Glassmann's¹⁾ zur Fällung der Berylliumsalze bei einer Versuchsreihe durchgeführt.

I. Fällung des Berylliums mit Ammoniakflüssigkeit.

Für diese Fällung kommen verschiedene Methoden in Betracht. Nach mehreren Vorschlägen für die Aluminiumfällung²⁾ ist die Fällung vollständig, wenn man die mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung, die ausserdem noch Ammonsalze enthält, kocht, bis sie neutral geworden ist, beziehungsweise wenn man das Kochen bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks fortsetzt. Diesen Vorschriften ist in der Praxis nur schwer nachzukommen³⁾, das heisst, es ist schwierig, den Punkt zu treffen, wo das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3368; diese Zeitschrift **46**, 446.

2) Luckow, Journal f. prakt. Chemie **90**, 411; diese Zeitschrift **3**, 366; Wrinkle, Chem. News **22**, 4; diese Zeitschrift **10**, 96.

3) Siehe u. a. Blum, diese Zeitschrift **27** 19, 706.

Kochen ausgetrieben ist, ohne dass eine Dissoziation des vorhandenen Ammonsalzes eingetreten ist. Kocht man die Flüssigkeit, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, so ist schon durch die bei der Dissoziation der Ammonsalze entstandene Säure ein Teil des durch Ammoniak gefällten Niederschlages in Lösung gegangen; der dadurch entstehende Fehler wird bei andauerndem Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches immer grösser, da die Ammonsalze hierbei immer weiter unter Abspaltung von gasförmigem Ammoniak dissoziiert werden. Nach dieser Methode waren also zu niedrige Resultate zu erwarten. Wie vorausszusehen, spielt auch das Material des Fällungsgefässes eine Rolle.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, wurden die Fällungen unter sonst gleichen Bedingungen in gewöhnlichen und in Jenaer Glasgefässen, in Porzellan- und Platinschalen vorgenommen. Bei der Mehrzahl der Versuche wurde Ammonchlorid zugegeben; die Menge dieses Salzes spielte im allgemeinen keine Rolle; es wurden $\frac{1}{2}$ —1 g zugesetzt. Verschiedene Versuchsreihen wurden unter sonst gleichen Bedingungen ohne Zugabe von Ammonchlorid durchgeführt und hierbei, wie zu erwarten war, zu niedrige Resultate erhalten.

Die Versuchsbedingungen wurden ausser dem Wechsel im Material des Fällungsgefässes und der verschiedenen langen Kochdauer bei allen Versuchen einheitlich durchgeführt. Das Beryllium wurde bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammonchlorid mit einem geringen Überschuss von Ammoniak gefällt und der Niederschlag auf einem Saugfilter unter Aufwirbeln mit heissem Wasser, das einige Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat enthielt, bis zum Verschwinden der SO_4 - und Cl^- -Reaktion ausgewaschen. Die an der Wandung des Fällungsgefässes anhaftenden kleinen Mengen des Niederschlages wurden mit einem Stückchen reinen Filtrierpapiers abgewischt und letzteres in den Trichter geworfen. Der Niederschlag wurde möglichst trocken gesaugt und nass im Platintiegel verbrannt. Nachdem das Filter verascht war, wurde der Niederschlag schliesslich noch zirka 10 Minuten im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Als Filtermaterial wurden stets gehärtete Filter angewendet.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen, die aus je mehreren Einzelversuchen bestehen, im Auszug angegeben werden.

A. Die folgenden Reihen wurden unter Zugabe von 0,5 bis 1,0 g Ammonchlorid durchgeführt.

1. Fällungsgefäß aus gewöhnlichem Glase:

- a) Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches: gefundenes BeO im Mittel 72,93 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war stark getrübt; an der Becherglaswandung blieben erhebliche Mengen des Niederschlages haften, die sich kaum entfernen liessen.

- b) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgeköcht: gefundenes BeO im Mittel 94,36 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar; doch blieben auch hier kleine Mengen des Niederschlages haften.

- c) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt und mit heisser Waschflüssigkeit ausgewaschen: gefundenes BeO im Mittel 98,90 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar; an der Glaswandung blieben Spuren des Niederschlages haften.

2. Fällungsgefäß aus Jenaer Glas.

- a) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgeköcht: gefundenes BeO im Mittel 96,92 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar; Spuren des Niederschlages an der Glaswandung.

- b) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO im Mittel 98,50 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

3. Fällung in neuen Porzellanschalen.

- a) Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches: gefundenes BeO im Mittel 78,74 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war stark getrübt; erhebliche Mengen des Niederschlages blieben an der Schalenwandung haften.

- b) Kochen bis zum Eintreten neutraler Reaktion, was mit Lackmuspapier festgestellt wurde: gefundenes BeO im Mittel 98,00 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

- c) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgeköcht: gefundenes BeO im Mittel 98,42 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

- d) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO im Mittel 99,61 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

4. Fällung in Platinschalen.

- a) Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches: gefundenes BeO im Mittel 87,40 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war stark getrübt; grössere Mengen des Niederschlages blieben an der Schalenwandung haften.

- b) Kochen bis zum Eintreten neutraler Reaktion, was mit Lackmuspapier festgestellt wurde: gefundenes BeO im Mittel 92,92 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

- c) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgekocht: gefundenes BeO im Mittel 99,20 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

- d) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO im Mittel 99,60 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

B. Die folgenden Versuche wurden ohne Zugabe von Ammonchlorid in Platinschalen ausgeführt.

- a) Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches: gefundenes BeO im Mittel 81,89 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war trüb; grössere Mengen des Niederschlages blieben an der Schalenwandung haften.

- b) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgekocht: gefundenes BeO im Mittel 93,31 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

- c) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO 96,25 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

Aus den zahlreichen angestellten Versuchen geht hervor, dass die Fällung des Berylliums mit Ammoniakflüssigkeit bei Gegenwart von Ammonchlorid in Porzellan- oder Platinschalen in der Kälte vollständig ist.

II. Fällung des Berylliums mit Ammoniumsulfid.

Von verschiedenen Autoren wurde vorgeschlagen, die Fällung des Aluminiums statt mit Ammoniak mit Ammoniumsulfid vorzunehmen. Über die Zweckmäßigkeit dieses Vorschlages sind die Meinungen geteilt.

Während nach Malaguti und Durocher¹⁾ die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit vollständig sein soll, konnte Fuchs²⁾ diese Beobachtung nicht bestätigen. Crookes³⁾ und De Koninck⁴⁾ geben dem Ammonsulfid den Vorzug. Sollte die Fällung des Berylliums durch Ammonsulfid in der Kälte vollständig sein, so würde damit eine Fehlerquelle beseitigt werden, die in der Dissoziation der Ammonsalze in heisser wässriger Lösung besteht. Die Versuche wurden wie bei der Fällung mit Ammoniak, und zwar in Platin- und Porzellanschalen unter Zugabe von zirka 1 g Ammoniumchlorid ausgeführt. Das Ammonsulfid wurde in geringem Überschuss zugegeben und der gefällte Niederschlag nach zirka $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen abfiltriert.

1. Fällung in Platinschalen:

- a) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgekocht: gefundenes BeO im Mittel 95,87 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war trüb; an der Schalenwandung blieben grössere Mengen des Niederschlages haften.

- b) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO im Mittel 97,00 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

2. Fällung in neuen Porzellanschalen.

Der Niederschlag wurde erst nach längerem Stehenlassen abfiltriert.

- a) Die Flüssigkeit wurde nur einmal aufgekocht; gefundenes BeO im Mittel 97,25 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war trüb.

- b) Das Beryllium wurde in der Kälte gefällt: gefundenes BeO im Mittel 99,20 % des angewandten BeO.

Das Filtrat war klar.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Fällung des Berylliums mit Ammonsulfid in der Kälte quantitativ erfolgt, sofern man dem Ammonsulfid längere Zeit zur Einwirkung lässt; die Anwendung von Ammonsulfid bietet aber vor der Verwendung von Ammoniak keinen Vorteil.

1) Annales de chimie et de physique 3. Serie 17, 421.

2) Fresenius, Anleitung zur quant.-chem. Analyse, VI. Auflage, Band 1, S. 160.

3) Select Methods 1894, S. 110.

4) Traité de chim. anal. 1894, S. 49.

III. Fällung des Berylliums nach der Methode von B. Glassmann.

Um die verschiedenen Übelstände, die sich bei der Fällung von Berylliumsalzen, vor allem von Berylliumsulfat, durch Ammoniak einstellen können, zu vermeiden, hat B. Glassmann¹⁾ ein anderes Fällungsmittel für Beryllium vorgeschlagen. Nach dem Vorgange von A. Stock²⁾ für die Fällung des Aluminiums lässt er die Berylliumsalzlösung auf ein Gemenge von Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung einwirken, wobei unter Abscheidung von Jod Berylliumhydroxyd ausfällt nach dem Formelbild:

In der Wärme und besonders, wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat entfernt, verläuft die Reaktion quantitativ in kurzer Zeit. Der entstandene Niederschlag von Berylliumhydroxyd setzt sich sehr rasch ab, lässt sich schnell filtrieren und auswaschen. Zum Vergleiche wurde die Methode Glassmann's einer Nachprüfung unterzogen, wobei gute Resultate erhalten wurden. Die Anwesenheit von Kalzium- und Magnesiumsalzen und von Borsäure beeinträchtigt die Methode nicht. Die Fällungen können in Glasgefäßen vorgenommen werden, doch beansprucht die Durchführung der Methode längere Zeit als die Ammoniakfällung, da die vollständige Hydrolyse der Berylliumsalze bei Wasserbadtemperatur zirka $\frac{1}{2}$ Stunde beansprucht. Bei einer Versuchsreihe wurden im Mittel 99,58 % des angewandten BeO wiedergefunden.

Zur genauen Bestimmung des Berylliums empfiehlt sich nach vorstehendem folgende Methode:

Die Berylliumsalzlösung, die keine Phosphorsäure oder andere durch Ammoniak fällbare Substanzen enthalten darf, versetzt man in der Kälte in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammonchloridlösung und Ammoniak in geringem Überschusse. Man lässt den Niederschlag absitzen, dekantiert ihn mehrmals mit heissem Wasser, das einige Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat enthält, und bringt ihn schliesslich auf ein Saugfilter. Die an der Schalenwandung haftenden geringen Anteile des Niederschlags wischt man mit einem Stückchen Filtrierpapier ab und wirft dieses in den Trichter. Hierauf wäscht man den Niederschlag durch Aufspritzen der heissen Waschflüssigkeit bis zum Ver-

¹⁾ l. c.

²⁾ Comptes rendus 130, 175; diese Zeitschrift 40, 480.

schwinden der Cl' -Reaktion im Filtrat aus, saugt ihn möglichst trocken und verbrennt nass im Platintiegel. Ist das Filter verascht, so glüht man zirka 10 Minuten im bedeckten Tiegel und wiederholt das Glühen bis zur Gewichtskonstanz.

Peinliche Einhaltung der Bedingungen ist notwendig, um bei dem kleinen Molekulargewicht des zur Wägung kommenden Berylliumoxyds und bei dessen verhältnismäßig geringem Berylliumgehalte befriedigende Resultate zu erhalten.

Schnell und hinreichend genau lässt sich das Beryllium auch nach dem maßanalytischen Verfahren bestimmen, das der eine von uns¹⁾ vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlicht hat.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität.

Zur Kalibestimmung im Kalisilikat.

Von

Ernst Wilke-Dörfurt.

»Kalisilikat« oder sogenannter »Phonolith« ist seit einiger Zeit als Kalidüngemittel im Handel. Unstimmigkeiten zwischen Käufer- und Verkäufer-Analysen an ein und derselben Phonolith-Probe waren die Veranlassung²⁾, die für die Kalibestimmung in diesem Material benutzten Methoden mit einander zu vergleichen.

Zur Analyse war von der einen Seite der alte Berzelius-Aufschluss (Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure), von der anderen ein von A. Verweij³⁾ ausgearbeitetes Verfahren verwendet worden. Dieses letztere hatte in den diese Untersuchung veranlassenden Fällen um etwa zwei Prozent höhere Werte als das alte Verfahren ergeben. Verweij sagt von seiner, auf die bekannte Methode von Lawrence Smith gegründeten Arbeitsweise, sie sei im Vergleich mit den übrigen ein bequemerer Weg der Alkalibestimmung im Kalisilikat. Das ist unzweifelhaft der Fall, da an sich der Smith'sche Aufschluss mit Kalk

¹⁾ Bleyer und Moormann, Die maßanalytische Bestimmung des Berylliums, diese Zeitschrift **51**, 360.

²⁾ Das Handelslaboratorium Dr. C. Niegemann, G. m. b. H., Köln, Rhein, Hansaring 141¹ machte den Verfasser auf diese Unstimmigkeiten aufmerksam.

³⁾ Diese Zeitschrift **48**, 760 (1909).