Ueber die Anwendung des Wasserstoffs in der Mineralanalyse ;

von L. E. Rivot *).

Die reducirende Wirkung, welche das trockne Wasserstoffgas bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf mehrere Metalloxyde ausübt, kann mit großem Vortheil zur Trennung dieser Metalloxyde von anderen Basen angewendet werden, auf welche das Wasserstoffgas bei jeder Temperatur ohne Einwirkung ist. Den Versuchen, welche zur Benutzung dieses Verhaltens schon früher angestellt worden sind, will ich die Resultate mehrerer Trennungen und Analysen zufügen, welche nach den gewöhnlich angewendeten Methoden schwierig auszuführen sind. Ich konnte durch Anwendung des Wasserstoffs mit großer Genauigkeit das Eisenoxyd von der Thonerde, Beryllerde und Zirkonerde, das Eisenoxyd von dem Chromoxyd, das Zinnoxid von der Kieselerde trennen.

Trennung des Eisenoxys von der Thonerde. — Das in den verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie angegebene Verfahren besteht in der Behandlung des gewogenen Gemenges der beiden Oxyde mit Kali — auf trockenem Wege im Silbertiegel oder auf nassem Wege nach Auflösen in einer Säure —, Trennung des Eisenoxys und Auswaschen desselben mit siedendem Wasser. Dieses Verfahren ist langwierig und oft ungenau, wenn das angewendete Kali nicht vollkommen rein ist. Da die Trennung der beiden Oxyde bei der Analyse von Mineralien und von Hüttenproducten häufig vorkommt, suchte ich ein schneller ausführbares und sichereres Verfahren. Ich erhielt sehr genaue Resultate, indem ich das gewogene Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, die aus der Lösung in einer Säure

*) Annales de chimie et de physique, 3me série, XXX, 188.

durch Ammoniak niedergeschlagen waren, bei Rothglühhitze der reducirenden Wirkung von Wasserstoff aussetzte, in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten liefs, und das entstandene Gemenge von Thonerde und metallischem Eisen mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelte, wo sich das Eisen leicht auflöst, während die stark geglühte Thonerde nicht angegriffen wird.

Die Angabe von wenig Einzelheiten wird hinreichen, dieses Verfahren deutlich zu machen.

Das Eisenoxyd und die Thonerde werden zusammen durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird getrocknet und von dem Filter getrennt; das Filter wird verbrannt und die Asche den beiden Oxydhydraten zugefügt; das Ganze wird in einem Platintiegel bei guter Rothglühhitze geglüht. Das Gemenge der beiden Oxyde wird fein zerrieben und genau gewogen, dann in einem gleichfalls gewogenen Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr gebracht, welches in einem Ofen horizontal liegt. An dem einen Ende des Rohres ist ein dünn ausgezogenes Glasrohr angebracht, durch das andere läfst man einen langsamen Strom von Wasserstoffgas eintreten, welches durch Leiten über Chlorcalcium und durch Schwefelsäurehydrat getrocknet ist.

Wenn die Luft aus dem Apparat vollständig ausgetrieben ist, so erhitzt man allmähig das Porcellanrohr bis zum Rothglühen, und erhält diese Temperatur so lange, als man Wasser an den Wandungen des erwähnten Glasrohrs sich absetzen sieht. Bei keinem meiner Versuche brauchte ich länger als eine Stunde zu erhitzen, um die Reduction zu Ende zu führen.

Man läfst dann das Porcellanrohr erkalten, indem man fortwährend Wasserstoff hindurchleitet. Wenn das Porcellanrohr erkaltet ist, nimmt man das Schiffchen heraus und wiegt es; der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds an und erlaubt, die Quantität desselben in dem Gemenge zu berechnen. Doch ist es nicht rathsam, sich mit dieser Bestim-

mung zu begnügen; wenn eine große Menge von Thonerde vorhanden ist und man nicht die Vorsicht brauchte, das Wasserstoffgas sehr langsam Zutreten zu lassen, so kann etwas Thonerde durch das Wasserstoffgas mit fortgerissen worden seyn, und der Gewichtsverlust ergäbe also einen zu großen Gehalt an Eisenoxyd.

Das Gemenge von metallischem Eisen und Thonerde wird während etwa 24 Stunden und in der Kälte mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt. Man muß die gewöhnliche reine Säure anwenden, die wenigstens mit ihrem 30fachen Volum Wasser verdünnt ist, oder besser noch verdünntere Säure, oder reines Wasser und wiederholt kleine Mengen Salpetersäure zusetzen, so daß eine schwache Entwicklung von Wasserstoffgas unterhalten wird; bei diesem Verfahren ist man sicher, alles Eisen aufzulösen, ohne die Thonerde anzugreifen. Die Auflösung des Eisens ist vollständig, wenn die Thonerde fast weiß geworden ist.

Man scheidet die ungelöste Thonerde durch Filtration. Aus der salpetersauren Lösung, die man vorher erhitzt, um das Eisen in Oxyd überzuführen, fällt man das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Man kann auf diese Weise die Thonerde und das Eisenoxyd jedes für sich bestimmen.

Wenn die Menge der Thonerde nur gering ist, ergibt schon der Gewichtsverlust bei dem Glühen des Gemenges in Wasserstoffgas, als der Ausdruck für den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds, ein sehr genaues Resultat.

Ich habe die folgenden genau abgewogenen Gemenge dem Versuch unterworfen :

	I.	II.	III.
Thonerde	0,500 Grm.	0,152	0,053
Eisenoxyd	0,500 „	0,427	0,526
und folgende Zahlen erhalten :			
Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,156 „	0,132	0,1616
entsprechend Eisenoxyd . .	0,510 „	0,431	0,527.

Bei dem Wägen des Eisenoxyds und der Thonerde, welche auf die eben angegebene Weise mittelst schwacher Salpetersäure getrennt waren, erhielt ich :

Thonerde	0,492	0,148	0,052
Eisenoxyd	0,498	0,428	0,524.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß die Trennung der beiden Oxyde durch das angegebene Verfahren eine sehr scharfe ist; daß die beiden Oxyde genau bestimmt werden, indem man nur das Eisenoxyd direct bestimmt und die Thonerde aus dem Verluste berechnet; und endlich, daß der Gewichtsverlust im Wasserstoff den Gehalt an Eisenoxyd in Folge des Forttreifens durch den Gasstrom etwas zu hoch ergibt, wenn die Menge von Thonerde etwas bedeutender ist, und daß er im Gegentheil ein sehr genaues Resultat ergibt, wenn die Menge der Thonerde nur gering ist.

Ich muß hier noch bemerken, daß, wenn man Wasserstoff über ein mechanisches Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd leitet, anstatt über ein Gemenge der beiden Oxyde, wie es durch Ammoniak niedergeschlagen wird, die Thonerde viel leichter durch den Gasstrom fortgerissen wird.

Um aus dem Gewichtsverlust im Wasserstoff die entsprechende Menge Eisenoxyd zu berechnen, habe ich für das Atomgewicht des Eisens die früher angenommene Zahl 339 benutzt. Diese Zahl ergaben mir zwei Versuche, wo mit der größten Sorgfalt 1 Gramm reines Eisenoxyd in Wasserstoff reducirt wurde; ich erhielt 0,6931 und 0,6935 Gramm metallisches Eisen, und das Mittel dieser sich sehr nahe kommenden Zahlen führt fast genau zu der Zahl 339 für das Atomgewicht des Eisens.

Trennung des Eisenoxyds und der Zirkonerde. — Die Trennung dieser beiden Basen durch die Reduction des Eisenoxyds mittelst Wasserstoff geht mit derselben Leichtigkeit und Genauigkeit vor sich, wie die des Eisenoxyds und der Thonerde. Das durch Wägung der Zirkonerde erhaltene Resultat ist genauer, weil diese Erde specifisch schwerer ist als die Thonerde, und deshalb nicht bemerkbar durch den Gasstrom fortgerissen wird.

Man kann auch zur Auflösung des reducirten Eisens weniger verdünnte Salpetersäure anwenden, weil die geglühte Zirkonerde sich nicht in Säuren auflöst.

Ich unterwarf dem Versuch das Gemenge :

Eisenoxyd	0,660 Grm.
Zirkonerde	0,377 „

und erhielt folgende Resultate :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,205 „
entsprechend Eisenoxyd . .	0,667 „

Durch Wägung der Zirkonerde und des Eisenoxyds erhielt ich :

Eisenoxyd	0,668 Grm.
Zirkonerde	0,375 „

Diese Zahlen beweisen, daß die Trennung der beiden Oxyde nach dem vorgeschlagenen Verfahren sehr genau ist, und daß man die Zusammensetzung des Gemenges aus dem Gewichtsverlust im Wasserstoff, als dem Ausdruck des Sauerstoffgehalts des Eisenoxyds, berechnen kann.

Diese Art der Trennung ist rascher und genauer als die bis jetzt vorgeschlagenen andern Methoden.

Trennung des Eisenoxyds und der Beryllerde. — Diese Trennung läßt sich, mit denselben Vorsichtsmafsregeln wie bei der Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde, ebenso genau ausführen. Die Beryllerde kann, wie die Thonerde, durch den Gasstrom fortgerissen werden, wenn sie in beträchtlicher Menge vorhanden ist, und in diesem Falle darf man also nie die Zusammensetzung des Gemenges nur aus dem Gewichtsverlust in Wasserstoff ableiten. Man muß das reducirte Eisen in verdünnter Salpetersäure in der Kälte auflösen; die Säure darf nicht weniger als 30 Theile Wasser auf 1 Theil gewöhnliche reine Salpetersäure enthalten.

Ich habe dem Versuch folgendes Gemenge unterworfen :

Eisenoxyd	0,815 Grm.
Beryllerde	0,399 „

und folgende Zahlen erhalten :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,249 Grm.
entsprechend Eisenoxyd . .	0,812 „

Nach Behandlung des Gemenges von reducirtem Eisen und Beryllerde mit verdünnter Salpetersäure fand ich :

Eisenoxyd	0,816 Grm.
Beryllerde	0,397 „

Das angegebene Verfahren eignet sich somit sehr gut zur Trennung des Eisenoxyds und der Beryllerde.

Ich habe keine Versuche angestellt hinsichtlich der Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde und der Thorerde.

Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde von Kobalt und Nickel scheint gleichfalls einer nützlichen Anwendung zur Trennung dieser Oxyde von der Thonerde fähig zu seyn. Wenn man aus einer Auflösung, welche die Oxyde von Kobalt und Nickel neben Thonerde enthält, die letztere mit Ammoniak ausfällt, so enthält der Niederschlag eine gewisse Menge der Oxyde von Kobalt und Nickel. Man kann die Thonerde sehr rein erhalten, indem man den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag glüht, mit trockenem Wasserstoffgas und dann, wie das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt, wo nur das Kobalt und das Nickel aufgelöst werden.

Trennung des Zinnoxys und der Kieselerde. — Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf das Zinnoxid kann mit Vortheil zur scharfen Trennung dieses Oxyds von der Kieselerde benutzt werden.

Ich verfähre in folgender Weise: Das stark geglühte und gewogene Gemenge von Zinnoxid und Kieselerde wird in einem gleichfalls gewogenen Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr gebracht, wie bei den im Vorhergehenden besprochenen Versuchen. Man läßt das Wasserstoffgas sehr langsam Zutreten, damit keine Kieselerde durch den Gasstrom fortgerissen werde, und erhitzt nur zum dunkeln Rothglühen. Die Reduction des

Zinnoxyds geht rasch vor sich. Nach dem Erkalten in Wasserstoff hat das Gemenge von reducirtem Zinn und Kieselerde die Form eines grauen Pulvers ohne metallische Kügelchen, aufser wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wurde oder das Zinnoxyd nicht ganz rein war. Man wägt; der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoff des Zinnoxyds und läßt die Zusammensetzung des Gemenges annähernd berechnen. Da indessen eine kleine Menge Kieselerde durch den Gasstrom fortgerissen worden seyn kann, ist es besser, das Zinn in Salpetersalzsäure aufzulösen, die ungelöst bleibende Kieselerde zu wägen, und in dem Falle, daß ihr Gewicht nicht genau dem aus dem Gewichtsverlust sich berechnenden entspricht, das in der salpetersalzsauren Flüssigkeit enthaltene Zinnoxyd zu bestimmen. Das Verfahren, welches sich mir für diese Bestimmung am besten bewährte, ist folgendes: ich sättige die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, setze hinlänglich viel Schwefelammonium zu, um das Zinn aufzulösen, und zersetze das Schwefelsalz des Zinns mittelst Salzsäure, wo das Zinn als Schwefelzinn erhalten wird. Dieses wird nach gehörigem Auswaschen mit Vorsicht geröstet und in Zinnoxyd verwandelt.

Ich unterwarf dem Versuche die Gemenge :

Zinnoxyd	0,310 Grm.	0,500
Kieselerde	0,644 „	0,500.

Ich erhielt :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,069 „	0,106,
--------------------------------	---------	--------

woraus sich die Zusammensetzung der Gemenge berechnet :

Zinnoxyd	0,324 Grm.	0,509
Kieselsäure	0,630 „	0,491.

Die Menge des Zinnoxyds wäre hiernach erheblich zu groß gefunden worden. Durch Behandlung mit Salpetersalzsäure und Bestimmung des Zinns nach der angegebenen Methode erhielt ich :

Zinnoxyd	0,307 Grm.	0,497
Kieselerde	0,636 „	0,496.

Diese Zahlen beweisen, daß der Fehler, welcher bei Betrachtung des Gewichtsverlusts im Wasserstoff als Sauerstoff des Zinnoxyds begangen war, auf dem Forttreiben einer kleinen Menge Kieselerde durch den Gasstrom beruhte. Nur in dem Fall, wenn die Menge der Kieselerde sehr gering ist, kann man dieses Forttreiben durch den Gasstrom vernachlässigen und den Gewichtsverlust als den Sauerstoff des Zinnoxyds betrachten. Wenn die Menge der Kieselerde etwas beträchtlich ist, muß man immer das Zinn direct bestimmen und die Kieselerde aus dem Verlust berechnen.

Analyse zinnhaltiger Erze. — Die zinnoxydhaltigen Erze können mit Hülfe des trocknen Wasserstoffgases sehr schnell analysirt werden. Wenn man das fein zerriebene Mineral in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas allmählig bis zum Rothglühen erhitzt, so werden das Eisenoxyd und das Zinnoxyd vollständig reducirt. Die zur Reduction nothwendige Zeit ist etwa anderthalb Stunden für 1 bis 2 Gramm Erz. Man läßt im Wasserstoff erkalten und wägt; der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen und dem Zinn verbunden gewesenen Sauerstoffs. Durch Behandlung des Rückstands mit Salpetersalzsäure löst man das Eisen und das Zinn auf; die Gangart des Erzes bleibt ungelöst zurück und kann nach den gewöhnlichen Methoden analysirt werden *). Zu der Auflösung des

*) In dem Falle, daß die Gangart ein Gemenge von Quarz und Flussspath ist, kann man sie schnell und mit hinreichender Genauigkeit auf folgende Weise analysiren. Das fein zerriebene und gewogene Gemenge von Quarz und Flussspath wird mit dem achtfachen Gewicht kohlen saurem Natron-Kali im Platintiegel geschmolzen. Die Masse wird während einer Stunde im Schmelzen erhalten und während dieser Zeit mit einem Platinspiegel umgerührt; man muß außerdem die gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln beobachten, um ein zu starkes, durch die Kohlensäureentwicklung aus den kohlen sauren Alkalien veranlaßtes Schäumen zu vermeiden. Die geschmolzene Masse wird auf ein Platinblech zu einer dünnen Platte ausgegossen,

Eisens und des Zinns in Salpetersalzsäure setzt man Ammoniak behufs der Sättigung der Säuren, und einen grossen Ueberschufs von Schwefelammonium zur Lösung des Schwefelzinns. Man läßt während etwa 12 Stunden digeriren, und filtrirt alsdann. Das Schwefeleisen wird mit schwefelammonium-haltigem Wasser wohl gewaschen und nach dem bekannten Verfahren in Eisenoxyd verwandelt. Das Schwefelzinn wird aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch Essigsäure niedergeschlagen, und durch Rösten mit den gehörigen Vorsichtsmafsregeln in Zinnoxid verwandelt.

Die Gewichte des Eisenoxyds und des Zinnoxids ergeben die Gewichte des Eisens und des Zinns, während der Verlust

dann mit Wasser digerirt. Ohne diese Vorsicht, die Masse in Form einer dünnen Platte zu bringen, geht die Einwirkung des Wassers nur langsam vor sich. Durch die Einwirkung der kohlensauren Alkalien entstehen kiesel-saure Alkalien, Fluor-Alkalimetalle und kohlensaurer Kalk; die geschmolzene Masse enthält ausserdem den Ueberschufs der angewendeten kohlensauren Alkalien. Das Wasser löst diesen Ueberschufs, die kiesel-sauren Alkalien und die Fluor-Alkalimetalle auf, und läßt den durch Zersetzung des Flussspaths entstandenen kohlensauren Kalk zurück. Dieser kohlensaure Kalk wird mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, bei dunkler Rothglüh-hitze geglüht und gewogen. Aus seinem Gewicht berechnet man den Gehalt des Gemenges an Flussspath. Zur Controle kann man die in der alkalischen Lösung enthaltene Kieselerde bestimmen.

Ich unterwarf dem Versuch die Gemenge :

Flussspath	0,65	Grm.	0,50	0,25
Quarz	0,35	„	0,50	0,75.

Ich erhielt folgende Zahlen :

Kohlensauren Kalk	0,817	„	0,636	0,318
entsprechend Flussspath	0,642	„	0,494	0,247.

Diese Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche für die Analyse hinreichend ist, und namentlich um den zur metallurgischen Behandlung der Erze nöthigen Zuschlag zu berechnen.

Herr Pache, früherer Zögling der École des Mines, hat dasselbe Verfahren versucht, und ist zu gleichermaßen befriedigenden Resultaten gelangt.

im Wasserstoff die Menge des mit diesen Metallen verbundenen Sauerstoffs ergibt und auf ihren Oxydationsgrad schliessen läßt.

Ich will hier die Zahlen mittheilen, welche ich bei der Analyse des Zinnschlichs von Piriac erhalten habe. Dieser Schlich enthält Zinnoxyd in kleinen Körnern, etwas Eisenoxydul, einige Granaten und Quarz.

Gewicht des Schlichs vor dem Glühen in Wasserstoff	1,1795 Grm.
Gewichtsverlust bei dem Glühen in Wasserstoff . .	0,1235 „
Gewicht der in Salpetersalzsäure unlöslichen und zinn-	
freien Gangart	0,5650 „
In der Salpetersalzsäure gelöstes Eisen	0,1310 „
„ „ „ „ Zinn	0,3624 „

Diese Zahlen geben für 1 Gewichtstheil Zinnschlich die Zusammensetzung :

Eisen	0,1110
Zinn	0,3081
Verbundener Sauerstoff	0,1047
Gangart	0,4790
	<hr/> 1,0028.

Ich mache darauf aufmerksam, daß das Eisen, das Zinn und der Sauerstoff unter sich nahezu in den Aequivalentsgewichtverhältnissen 4 : 5 : 12 stehen. Ich will keine Hypothese über die chemische Formel des Zinnsteins hieraus ableiten; ich hoffe nächstens mehrere gut krystallisirte Exemplare von Zinnstein zu analysiren und die Art zu bestimmen, wie das Eisen und das Zinn mit dem Sauerstoff verbunden sind. Ich habe die vorstehende Analyse nur angeführt, um zu zeigen, wie schnell man das Eisen und das Zinn in einem Zinnerz bestimmen kann, wenn man damit beginnt, das fein gepulverte Erz mit Wasserstoff zu behandeln.

Trennung des Eisenoxyds und des Chromoxyds. — Das zur Trennung des Eisenoxyds und des Chromoxyds gewöhnlich angewendete Verfahren ist folgendes: Der salzsauren Auflösung beider Oxyde setzt man soviel Weinsäure zu, daß bei Sättigung

der Säuren mit Ammoniak sich kein Niederschlag bildet; dann schlägt man mit Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen nieder; das Chromoxyd bleibt aufgelöst; um das Chrom zu bestimmen, muß man die weinsäurehaltige Flüssigkeit zur Trockne abdampfen, diese Säure durch Rösten zerstören und endlich das Chrom als Chromoxyd Cr_2O_3 wägen.

Dieses Verfahren ist langwierig und führt nicht zu einer ganz genauen Trennung. Die folgende Methode scheint mir schneller zum Ziele zu führen und ganz genau zu seyn. Sie gründet sich darauf, daß der Wasserstoff bei Rothglühhitze das Eisenoxyd leicht reducirt und auf das Chromoxyd keine Einwirkung ausübt.

Das Gemenge beider Oxyde, wie es durch die Fällung mit Ammoniak erhalten wird, wird geglüht und gewogen, und so behandelt, wie es für das Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd oben angegeben wurde. Nach dem Erkalten im Wasserstoff enthält die Masse metallisches Eisen und Chromoxyd. Der Gewichtsverlust kommt ausschließlich auf Rechnung des mit dem Eisen verbunden gewesenen Sauerstoffs, und gestattet eine sehr genaue Bestimmung des Eisenoxyds und somit der Zusammensetzung des Gemenges. Zur Controlle kann man die Masse mit verdünnter und kalter Salpetersäure behandeln, wo sich das Eisen allein auflöst; man kann das ungelöst zurückbleibende Chromoxyd wägen, und das Eisenoxyd aus der salpetersauren Lösung mit Ammoniak ausfällen; beide Bestimmungen geben sehr genaue Resultate.

Ich unterwarf dem Versuch folgende Gemenge :

Chromoxyd	0,30	Grm.	0,761
Eisenoxyd	0,70	„	0,749
Verlust im Wasserstoff	0,213	„	0,230
entsprechend Eisenoxyd	0,705	„	0,7498.

Bei nachheriger Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, Wägen des ungelöst bleibenden Chromoxyds und Niederschlagen des Eisenoxyds mit Ammoniak erhielt ich :

Chromoxyd	0,30	Grm.	0,761
Eisenoxyd	0,704	„	0,750.

Diese Zahlen reichen wohl hin zum Beweise, daß die Trennung und die Bestimmung der beiden Oxyde vollkommen genau sind.

Analyse des Chromeisensteins. — Der Chromeisenstein kann nach folgendem Verfahren mit großer Genauigkeit analysirt werden. Das fein zerriebene Mineral wird in einem Porcellanschiffchen in eine Porcellanröhre gebracht, welche horizontal in einem Ofen liegt, und bei starker Rothglühhitze während vier Stunden der Einwirkung eines Stroms von trockenem Wasserstoffgas ausgesetzt. Alles Eisenoxyd wird reducirt *). Der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen verbunden gewesenen Sauerstoffs an.

Die mit Wasserstoff behandelte Masse wird während vier und zwanzig Stunden mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme digerirt; die Säure löst das Eisen und eine Spur von Kalk auf, ist aber ohne Einwirkung auf das Chromoxyd, die Kieselerde, die Thonerde und selbst den Kalk.

Das Eisenoxyd wird mit Ammoniak aus der salpetersauren Lösung niedergeschlagen. Der in der Säure nicht gelöste Theil wird im Silbertiegel mit einem Gemenge von 1 Theil Salpeter, 3 kohlenaures Natron und 3 Aetzkali geschmolzen. Man erhält das wohlgeschmolzene Gemenge während einer Stunde bei anfangender Rothglühhitze.

Die erkaltete Masse wird mit heißem Wasser behandelt, worin sie sich schnell und ohne Rückstand löst; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt. Man setzt zu der wässerigen Lösung soviel

*) Mehrere Chemiker haben behauptet, daß der Chromeisenstein nur theilweise durch Wasserstoff angegriffen werde; die Reduction geht schwierig und langsam vor sich, aber in vier Stunden kann man alles Eisen reduciren, vorausgesetzt, daß das Mineral fein gepulvert war.

Salzsäure, bis deutliche saure Reaction vorhanden ist, und dampft sie dann mit Alkohol zur Trockne ab. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure; die Kieselerde bleibt ungelöst. Die saure Lösung enthält die Chlorverbindungen von Chrom, Aluminium und Calcium. Man filtrirt zur Trennung der Kieselerde und fällt mit Ammoniak; der Niederschlag enthält Chromoxyd, Thonerde und etwas Kalk. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, und trocknet und glüht ihn mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, unter Beachtung des Umstands, dafs man ihn gegen das Ende des Erhitzens lebhaft roth glühen lassen mufs. Um den beigemengten Kalk zu trennen, behandelt man den stark geglühten Niederschlag in der Kälte mit schwacher Essigsäure; man vereinigt die essigsäurehaltige Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Lösung, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und untersucht, ob die Flüssigkeit Magnesia enthält.

Man wägt das von neuem geglühte Gemenge von Chromoxyd und Thonerde, und behandelt dann diefs Gemenge mit Salzsäure, welche nur die Thonerde auflöst; man wägt das ungelöst gebliebene Chromoxyd; man fällt die Thonerde mit Ammoniak. In dem Falle, dafs der Thonerde noch etwas durch die Salzsäure gelöstes Chromoxyd beigemischt wäre, mufs man die Trennung mittelst Kali bewerkstelligen.

Ich konnte nach diesem Verfahren nur Eine Varietät von Chromeisenstein, den von Baltimore, untersuchen. Das Mineral bildet krystallinische, sehr glänzende Körner; eine geringe Menge derselben wird durch den Magnet angezogen. Ich trennte diese vor Ausführung der Analyse; es war Titaneisen.

Die Analyse gab mir folgende Zahlen :

Gewicht des Chromeisensteins	1,581 Grm.
Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,144 „
Eisenoxyd, aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen . .	0,475 „

Die salpetersaure Lösung enthielt ausserdem eine Spur Kalk. Es ist zu beachten, dafs der Gewichtsverlust 0,144 einer Menge

Eisenoxyd = 0,4694 entspricht, beinahe = 0,475, wie sie durch Fällung mit Ammoniak gefunden wurde; dieses beweist, daß das Eisen in diesem Mineral als Eisenoxyd enthalten ist.

Kieselerde oder Titansäure 0,035 Grm.

Ich konnte bei dieser geringen Menge die Titansäure nicht mit Gewißheit unterscheiden.

Chromoxyd 1,002 Grm.

Thonerde 0,030 „

Kalk 0,032 „

Das Mineral enthält keine Magnesia.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung für 1 Theil des Minerals :

Eisenoxyd	0,3004
Thonerde	0,0196
Kalk	0,0202
Kieselerde, Titansäure ?	0,0221
Chromoxyd	0,6337
	<hr/> 0,9960.

Ich will hinsichtlich dieser Zusammensetzung nur eine einzige Bemerkung machen : Der Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds und der Thonerde ist nahezu die Hälfte des Sauerstoffgehalts des Chromoxyds. Ich denke nächstens andere Varietäten des Chromeisensteins zu untersuchen und zu prüfen, ob dieses Verhältniß constant ist.

Mehrere Mineralien können leicht mit Hülfe des trocknen Wasserstoffgases zerlegt werden. Ich hoffe bald die vorstehenden Beobachtungen vervollständigen zu können, und mit einiger Sicherheit die chemische Zusammensetzung einer gewissen Zahl von Substanzen zu bestimmen, die durch Säuren schwierig oder gar nicht angegriffen werden.