

## Quantitative Bestimmung der alkalischen Erden neben einander, ohne vorherige Trennung.

Von

**Johannes Knobloch.**

Ueber die quantitative Trennung der Elemente der Erdalkaligruppe hat R. Fresenius<sup>1)</sup> sehr eingehende und exacte Untersuchungen veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass die vollständige Trennung dieser Elemente ausserordentlich schwierig ist. Fresenius hat die wichtigsten der bis dahin bekannten Methoden zur Trennung je zweier dieser Gruppe angehörigen Erden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen und kommt zu dem Resultat, dass eigentlich alle diese Methoden mit mehr oder weniger grossen Fehlern behaftet sind, und dass durch einmalige Fällung eine vollständige Trennung überhaupt nicht zu erzielen ist. Gleichzeitig hat Fresenius mehrere Methoden der Trennung veröffentlicht, bei welchen die völlige Scheidung durch mehrmaliges Ausfällen erreicht wird. Auf demselben Princip beruhend hat er auch eine Methode zur Trennung aller drei Elemente ausgearbeitet. Diese Methoden besitzen nun zwar den Vorzug der Genauigkeit und Schärfe, nicht aber den der Einfachheit, vielmehr gehört auch jetzt noch die Trennung der Erdalkalimetalle zu den schwierigsten und zeitraubendsten analytischen Arbeiten, welche die anorganische Chemie kennt. Ich habe deshalb versucht eine Methode auszuarbeiten, durch welche die umständliche Trennung völlig umgangen wird, und mit der man doch im Stande ist die gleiche Genauigkeit zu erreichen, wie mit den Fresenius'schen Methoden.

Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass in Folge des verschiedenen Aequivalentgewichtes der Elemente die quantitative Bestimmung eines

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift **29**, 20, 143 und 413 (1890); **30**, 18, 452 und 583 (1891); **32**, 189 und 312 (1893).

Gemisches je zweier derselben möglich ist, wenn man sie in zwei verschiedenen, gut charakterisirten Verbindungsformen zur Wägung bringt. Führt man zum Beispiel 1 g eines Gemisches von Baryumcarbonat und Calciumcarbonat in ein Gemisch der Oxyde über, so wird das Gewicht des entstandenen Oxydgemisches um so grösser sein, je mehr Baryum, und um so kleiner, je mehr Calcium darin ist, weil Baryum ein fast viermal so grosses Aequivalentgewicht besitzt als Calcium und in Folge dessen auch nur etwa ein Drittel so viel Kohlensäure zu binden vermag als die gleiche Menge Calcium. Aus dem Verhältnisse der Gewichte des Carbonat- und Oxydgemisches, lässt sich dann mit Hülfe von algebraischen Gleichungen die Menge des vorhandenen Baryums und Calciums berechnen. Ganz in derselben Weise lassen sich auch Calcium und Strontium, sowie Baryum und Strontium neben einander bestimmen, da auch hier der Unterschied der Aequivalentgewichte ein relativ grosser ist. Es lassen sich also je zwei alkalische Erden neben einander nach dieser Methode genau bestimmen durch ein einmaliges Ausfällen und Auswaschen, während bei den Fresenius'schen Methoden ein 3 bis 4 maliges Ausfällen und sehr sorgfältiges Auswaschen nöthig ist.

Liegen alle drei Elemente zugleich vor, so ändern sich die Verhältnisse ein wenig. Man könnte zwar zunächst glauben, dass man die einzelnen Elemente dadurch bestimmen könnte, dass man sie in drei verschiedenen Verbindungsformen zur Wägung brächte, aber bei näherer Betrachtung ergibt sich leicht, dass man hier nicht drei von einander unabhängige Werthe erhält, sondern dass sich der dritte immer aus den beiden andern berechnen lässt. Um also die dritte unabhängige Gleichung zu erhalten muss man entweder die Basen in einer Form zur Wägung bringen, in welcher sie an verschiedene Säuren, zum Beispiel Baryum an Schwefelsäure, Calcium und Strontium an Kohlensäure, gebunden sind, oder man muss eine Base für sich bestimmen. In der im Nachstehenden angegebenen Methode ist der letztere Weg eingeschlagen, da er nach den Untersuchungen von Fresenius der einzig gangbare ist, und habe ich zur Bestimmung des Baryums für sich auch die Fresenius'sche Methode in Anwendung gebracht, weil dieselbe die besten Resultate gibt. Auch diese Methode zeichnet sich vor der Fresenius'schen durch bedeutend grössere Einfachheit aus, da hier nur eine dreimalige Fällung mit darauf folgendem Auswaschen nöthig ist, während die Methoden von Fresenius ein 6—7 maliges Fällen und Auswaschen, beziehungsweise Abdampfen erfordern.

Den angegebenen Formeln sind die genauen — nicht die abgerundeten — Atomgewichte zu Grunde gelegt, um die hierdurch möglichen Fehler zu vermeiden. Da die Formeln bereits ausgerechnet sind, ist die Berechnung ausserordentlich einfach, einfacher als bei den meisten quantitativen Bestimmungen.

### 1. Bestimmung von Baryum und Calcium neben einander durch Wägung als Carbonate und Oxyde in der Boraxschmelze.

Die möglichst neutrale, salzsaure Lösung der Basen, welche etwa 0,5—0,8 g des Oxydgemisches enthält und auch Alkalichloride enthalten darf, wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung versetzt und unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis der Niederschlag dicht und krystallinisch geworden ist. Derselbe wird dann auf einem möglichst aschefreien Filter gesammelt, mit schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dann bringt man ihn möglichst vollständig vom Filter auf ein Uhrglas, verbrennt das Filter in der Platinspirale, bringt die Asche in einen gewogenen Porzellantiegel mit unverletzter Glasur, gibt 0,2 g reines, bei 100° völlig flüchtiges Ammoniumcarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel und verdampft das Ammoniumcarbonat durch gelindes Erwärmen des Tiegels, wobei die Flamme den Tiegel nicht berühren darf. Dann gibt man das übrige Carbonat hinzu und erhitzt den Tiegel noch  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Weise über der Bunsenflamme, dass er sich noch etwa 2 Centimeter über der Spitze der Flamme befindet. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen (Gewicht = p).

Die Ueberführung der Carbonate in Oxyde kann in der Boraxschmelze oder in einer Schmelze von Natriummetaphosphat (dargestellt durch Erhitzen von Phosphorsalz bis zum constanten Gewicht) geschehen. Beide ergeben genaue Resultate, wie die nachstehenden Beleg-Analysen beweisen, doch ist die Phosphatschmelze aus dem Grunde nicht empfehlenswerth, weil sie allmählich die Platintiegel brüchig macht. Aus diesem Grunde ist die Boraxschmelze vorzuziehen, doch ist es nöthig chemisch reinen Borax zu verwenden, da selbst kleine Verunreinigungen die Erlangung einer Schmelze von constantem Gewicht unmöglich machen. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man trägt in einen glühenden Platintiegel allmählich 8 g chemisch reinen Borax ein und erhitzt denselben 2 Stunden lang in einer Thonhülle in der stärksten Hitze der Bunsenflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Dann bringt man die Carbonate aus dem Porzellantiegel auf die Schmelze, erhitzt erst vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen bei bedecktem Tiegel, bis die Kohlensäureentwicklung fast vorüber ist, und dann noch 1 Stunde möglichst stark in einer Thonhülle über der Bunsenflamme. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird wiederum gewogen, die Gewichtszunahme ergibt nach Abzug der Filterasche die Menge der vorhandenen Oxyde (Gewicht = n). Dann ist:

$$\text{Ca O} = \frac{\frac{152,82}{196,71} p - n}{\frac{99,76 \cdot 152,82}{55,87 \cdot 196,71} - 1}; \text{Ba O} = n - \text{Ca O},$$

was ausgerechnet folgende Werthe ergibt:

$$\text{Ca O} = 2,00652915 p - 2,58283141 n; \text{Ba O} = n - \text{Ca O}.$$

Die Bestimmung von Calcium und Strontium, sowie von Baryum und Strontium neben einander geschieht in ganz der gleichen Weise, und sind im Folgenden die Formeln dafür angegeben.

## 2. Bestimmung von Calcium und Strontium neben einander.

p = gefundenes Carbonatgemisch,

n = gefundenes Oxydgemisch.

$$\text{Ca O} = \frac{\frac{103,26}{147,15} p - n}{\frac{99,76 \cdot 103,26}{55,87 \cdot 147,15} - 1}; \text{Sr O} = n - \text{Ca O}$$

ausgerechnet:

$$\text{Ca O} = 2,77369366 p - 3,95263432 n.$$

## 3. Bestimmung von Baryum und Strontium neben einander.

p = gefundenes Carbonatgemisch,

n = gefundenes Oxydgemisch.

$$\text{Sr O} = \frac{\frac{152,82}{196,71} p - n}{\frac{147,15 \cdot 152,82}{103,26 \cdot 196,71} - 1}; \text{Ba O} = n - \text{Sr O}$$

ausgerechnet:

$$\text{Sr O} = 7,25463260 p - 9,33816773 n.$$

#### 4. Bestimmung von Baryum, Strontium und Calcium neben einander.

Man führt das Gemisch der Basen in eine Lösung der neutralen Chloride über, welche übrigens auch noch Alkalichloride enthalten darf, bringt die Lösung auf ein Gewicht von etwa 100 g und stellt das Gewicht derselben auf drei Decimalen genau fest. Davon nimmt man etwa 50 g, welche wiederum auf drei Decimalen genau abgewogen werden, und bestimmt in dieser Lösung die vorhandenen Erden als Carbonate und als Oxyde in der vorhin angegebenen Weise. Die so für das Carbonat- und das Oxydgemisch gefundenen Werthe, welche nur einem aliquoten Theil der Lösung entsprechen, rechnet man auf die ganze Flüssigkeitsmenge um und setzt die so erhaltenen Zahlen gleich p und n, wie oben angegeben.

Den verbleibenden Rest der Lösung, dessen Gewicht man aus der Differenz der beiden Wägungen auf 3 Stellen genau kennt, bringt man in einem Becherglas von  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt durch Zusatz von Wasser auf 300 cc, fügt 6 Tropfen 95 procentige Essigsäure zu, versetzt mit einem Ueberschuss einer 10 procentigen Lösung von reinem, neutralem Ammoniumchromat <sup>1)</sup>, lässt 1 Stunde absetzen, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit 1 procentiger Ammoniumchromatlösung so lange aus, bis das Waschwasser mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung keine Trübung mehr gibt und setzt das Auswaschen dann mit reinem warmem Wasser so lange fort, bis das Waschwasser mit Silbernitrat sich nur noch ganz gering röthlich braun färbt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird dann vorsichtig in das Becherglas zurückgespritzt, das Filter mit 2 cc Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht nachgespült und mit etwas Wasser noch völlig ausgewaschen. Dann bringt man den gesammten Niederschlag durch gelindes Erwärmen zur Lösung, verdünnt auf 200 cc, erhitzt, fügt ganz allmählich 5 cc 33 procentige Ammoniumacetatlösung und dann noch 10 cc 10 procentige Ammoniumchromatlösung zu und lässt eine Stunde stehen. Darauf giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, decantirt nochmals mit heissem Wasser, sammelt nach dem Absetzen den Niederschlag auf dem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende mit Silbernitratlösung kaum mehr reagirt. Dann trocknet man das Filter mit dem Niederschlag, bringt den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Uhrglas und lässt das Filter durch schwaches Erhitzen in einem Platintiegel zunächst erst völlig verbrennen, wodurch ein Theil des Baryumchromats in Baryumcarbonat und Chromoxyd verwandelt wird.

1) Vergl. diese Zeitschrift 29, 417 (1890).

Wenn man aber dann den Tiegel stärker erhitzt, so geht dieses Gemisch wieder vollständig in Baryumchromat über. Sobald dieses erreicht ist, was man an der rein gelben Farbe des erkalteten Rückstandes erkennen kann, gibt man das noch übrige, auf dem Ührglase befindliche Baryumchromat zu, glüht noch einige Zeit gelinde und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergibt nach Abzug der Filterasche die Menge des erhaltenen Baryumchromats, welches aber nur dem angewandten aliquoten Theil der Lösung entspricht. Man rechnet es auf die ganze Menge um und setzt den so gefundenen Werth =  $r$  in die nachstehenden Formeln. Es ist bei dieser Methode am vortheilhaftesten, wenn man so viel Substanz anwendet, dass dieselbe im Ganzen etwa 1,0—1,2  $g$  der Oxyde enthält.

Selbstverständlich kann man bei Analysen, bei denen es nicht gerade auf die allergrösste Genauigkeit ankommt, die Flüssigkeitsmengen auch messen, statt sie zu wägen.

$p$  = gefundenes Carbonatgemisch  
 $n$  = « Oxydgemisch  
 $r$  = « Baryumchromat

} in der ganzen zur Verwendung  
 gelangten Flüssigkeitsmenge.

$$\text{Ca O} = \frac{\frac{103,26}{147,15} p - \frac{103,26 \cdot 196,71}{147,15 \cdot 253,15} n + \frac{152,82}{253,15} r}{\frac{99,76 \cdot 103,26}{55,87 \cdot 147,15} - 1}$$

ausgerechnet ergeben sich folgende Werthe:

$$\text{Ca O} = 2,77369366 p - 3,95263432 n + 0,23080504 r$$

$$\text{Ba O} = 0,60367371$$

$$\text{Sr O} = n - \text{Ba O} - \text{Ca O}.$$

### Beleg-Analysen.

#### 1. Baryum und Strontium.

Substanz	An- gewandt $g$	Ge- funden $g$	Differenz $g$	Differenz in Procenten des ange- wandten Chlorid- gemisches	Bemerkungen
$\text{Sr Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,7829	—	—	—	—
$\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,5167	—	—	—	—
Sr O	0,3041	0,2932	- 0,0109	- 0,84	—
Ba O	0,3243	0,3342	+ 0,0099	+ 0,76	—
$p$	0,8507	0,8480	- 0,0027	- 0,21	—
$n$	0,6285	0,6274	- 0,0011	- 0,08	in der Boraxschmelze

## 2. Baryum und Calcium.

Substanz	An- gewandt <i>g</i>	Ge- funden <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Differenz in Procenten des ange- wandten Carbonat- gemisches	Bemerkungen
Ba CO <sub>3</sub>	0,9450	—	—	—	—
Ca CO <sub>3</sub>	0,7696	—	—	—	—
p	1,7146	1,7134	— 0,0012	— 0,07	—
Ca O	0,4310	0,4414	+ 0,0104	+ 0,67	—
Ba O	0,7342	0,7188	— 0,0154	— 0,89	—
n	1,1652	1,1602	— 0,0050	— 0,29	in der Boraxschmelze

## 3. Baryum und Calcium.

Substanz	An- gewandt <i>g</i>	Ge- funden <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Differenz in Procenten des ange- wandten Carbonat- gemisches	Bemerkungen
Ba CO <sub>3</sub>	0,7082	—	—	—	—
Ca CO <sub>3</sub>	0,7062	—	—	—	—
Ba O	0,5486	0,5476	— 0,0010	— 0,07	—
Ca O	0,3966	0,3967	+ 0,0001	+ 0,007	—
p	1,4144	1,4132	— 0,0012	— 0,08	—
n	0,9452	0,9443	— 0,0009	— 0,06	in der Phosphat- schmelze

## 4. Baryum und Calcium.

Substanz	An- gewandt <i>g</i>	Ge- funden <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Differenz in Procenten des ange- wandten Carbonat- gemisches	Bemerkungen
Ba CO <sub>3</sub>	0,7068	—	—	—	—
Ca CO <sub>3</sub>	0,7243	—	—	—	—
Ba O	0,5491	0,5443	— 0,0048	— 0,33	—
Ca O	0,4056	0,4097	+ 0,0041	+ 0,29	—
p	1,4311	1,4322	+ 0,0011	+ 0,08	—
n	0,9547	0,9540	— 0,0007	— 0,05	in der Phosphat- schmelze

## 5. Baryum, Strontium und Calcium.

Gewicht der Gesamtlösung = 93,560 g.

< des einen Theiles, welcher zur Chromatbestimmung benutzt wurde = 48,355 g.

< des zweiten Theiles der Lösung, welcher zur Carbonatbestimmung benutzt wurde = 45,205 g.

Substanz	An- gewandt <i>g</i>	Gefunden in dem angewandten Theile der Lösung <i>g</i>	Gefunden auf die Gesammt- lösung berechnet <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Differenz in Procenten des angewandten Carbonat- gemisches
Ba CO <sub>3</sub>	1,0062	—	—	—	—
Ca CO <sub>3</sub>	0,9936	—	—	—	—
Sr CO <sub>3</sub>	1,0258	—	—	—	—
Ba O	0,7817	—	0,7789	- 0,0028	- 0,09
Ca O	0,5564	—	0,5643	+ 0,0079	+ 0,26
Sr O	0,7198	—	0,7081	- 0,0119	- 0,39
Ba Cr O <sub>4</sub>	1,2949	0,6669	1,2903	- 0,0046	- 0,12
p	3,0258	1,4588	3,0193	- 0,0065	- 0,22
n	2,0579	0,9911	2,0513	- 0,0066	- 0,23

Zur Prüfung des phosphorsauren Natriums auf Natriumcarbonat  
und über die Reaction des phosphorsauren Natriums gegen  
Phenolphthaleïn.

Von

Dr. Brunner.

Am Schlusse der im laufenden Jahrgang dieser Zeitschrift Heft 5 S. 323 gebrachten Mittheilung findet sich der Satz: »Reines Natriumphosphat ist ohne Einwirkung auf diesen Indicator,« nämlich Phenolphthaleïn. Ich kann diese Behauptung nicht bestätigen. Seit länger als 10 Jahren stelle ich phosphorsaures Natrium, sowohl technisches als auch purissimum in grösstem Maassstabe her; obwohl nun mehrfach von unseren Kunden die Anforderung gestellt wurde, das Salz solle