

Chlorsilber abfiltrirt und das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff ausfällt, auch kann man zunächst durch wiederholtes Abdampfen der chlorhaltigen Substanz mit concentrirter Salpetersäure den grössten Theil der Chlorverbindungen zerstören.

Um sich zu überzeugen, ob bei letzterer Operation Phosphorsäure sich verflüchtigt oder nicht, destillirte der Verf. erstens wässrige Phosphorsäure mit Wasser, zweitens phosphorsäurehaltiges Wasser, dem Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war; im ersten Falle enthielt das Destillat keine, im zweiten Falle aber etwas Phosphorsäure. Wurde beim zweiten Versuche die Phosphorsäure durch Ammon gebunden, so war das Destillat frei von Phosphorsäure. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als phosphorsaures Ammon nach Zusatz von Salzsäure mit Salpetersäure, verdünnter wie concentrirter, destillirt wurde. Beim Destilliren von phosphorsauerm Ammon mit Salzsäure und viel verdünnter Schwefelsäure enthielt das Destillat geringe Spuren von Phosphorsäure.

Silicatanalyse. G. Werther*) beschreibt die von ihm angewandte Methode der Silicatanalyse, welche die Bestimmung der Alkalien wie der übrigen Bestandtheile**) in einer Portion gleichzeitig gestattet. — Aufschliessung. Das fein gepulverte Mineral (Schläm-
mung ist nicht erforderlich) wird mit dem sechsfachen Gewicht kohlen-
sauren Baryts innig zusammengerieben und über dem Gasgebläse unge-
fähr (für je 1 Grm. Mineral, 35—45 Minuten der stärksten Roth-
glühhitze ausgesetzt, nachdem der Inhalt des Tiegels zuvor über dem
einfachen Brenner zum Zusammensintern gebracht war. Die grobbröck-
lige Masse, welche bei Anwesenheit von Mangan grünlich, sonst bräun-
lich gefärbt ist, lässt sich durch Umkehren des Tiegels in der Regel
vollständig ausschütten und wird zunächst in einem bedeckten Becher-
glase mit Wasser zerdrückt (was sehr leicht geschieht) und dann mit
Ammoniak und kohlensaurem Ammon digerirt. Nachdem man sich
überzeugt hat, dass letzteres vorwaltet***), überträgt man den Inhalt
des Becherglases in eine flache (am besten Platin-) Schale, dampft im

*) Journ. f. prakt. Chem. 91. 321.

**) Aber ausgenommen Baryt, der sich bekanntlich oft in Silicaten findet.

***)) In der Originalabhandlung heisst es: „Nachdem bei successiv wieder-
holtem Zusatz von letzterem Reagens (kohlensaurem Ammon) kein heftiges
Aufbrausen mehr erfolgt.“ Dieser Satz scheint mir aber verdruckt zu sein,
denn ich wüsste nicht, woher das heftige Aufbrausen kommen sollte. R. F.

Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand wieder mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, dampft wieder zur Trockne und wiederholt diese Operation noch 2 bis 3 Mal, bis die ganze Masse ein feines weisses Pulver geworden, in welchem sich kein grobes Bröckchen mehr vorfindet. Selbstverständlich muss man um dieses Ziel zu erreichen durch öfteres Zerdrücken und Umrühren nachhelfen. — Die schliesslich im Wasserbad eingetrocknete und vom überschüssigen kohlen-sauren Ammon befreite Masse wird mit Wasser ausgezogen, welches nach des Verfassers Angabe die Alkalien bis auf die letzte Spur, keinen Kalk und Baryt, bisweilen aber eine geringe Menge Thonerde*) löst. Zur Bestimmung der Alkalien empfiehlt W. bei grösseren Mengen die Methode der indirecten Analyse (Titriren mit Schwefelsäure und Wägen des entstehenden neutralen Sulfates nach dem Abfiltriren eines etwa beim Neutralisiren entstandenen Niederschlages, Abdampfen und Glühen, sammt Controle durch gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure im Rückstand), bei kleineren Mengen Scheidung mittelst Platinchlorids, wobei er nicht erst die Summe der Chloralkalimetalle wägt, sondern es vorzieht aus dem das Natriumplatinchlorid enthaltenden Filtrate nach der von A. Mitscherlich empfohlenen Weise**) neutrales schwefelsaures Natron darzustellen und dieses zu wägen. —

Bekanntlich hat man geltend gemacht, es könne sich bei der hohen Temperatur, welche das Aufschliessen mit kohlensaurem Baryt erfordere, Alkali verflüchtigen***). Der Verfasser hält diesen Einwand für unbegründet, und führt zum Beweise für die Richtigkeit seiner Meinung die übereinstimmenden Resultate an, welche er bei wiederholten Analysen derselben Feldspathe nach der beschriebenen Methode erhalten habe. Ueberzeugender würde jedoch nach meiner Ansicht der Beweis gewesen sein, wenn auch eine mit Fluorwasserstoff ausgeführte Alkalibestimmung gleiches Resultat geliefert hätte.

Den beim Behandeln mit Wasser gebliebenen Rückstand behandelt der Verfasser mit Chlorwasserstoffsäure um die Kieselsäure abzuschei-

*) Der Verfasser führt an, dass der geringe Niederschlag, welchen er für Thonerde hielt, sich nicht eigentlich wie Thonerde verhalten habe. Sollte es nicht Kieselsäure gewesen sein? Auch Marignac gelang es nicht, aus einer kieselsauren Alkali enthaltenden Lösung durch Behandeln mit Ammonsalzen alle Kieselsäure abzuscheiden (s. Seite 128). R. F.

**) Diese Zeitschr. 1. 59.

***) Vergleiche L. E. Rivot, Handbuch der analytischen Mineralchemie, in's Deutsche übersetzt von A. Remelé, I. 633.

den. Er rät den bei 100° getrockneten Rückstand auf 115—120° zu erhitzen, damit die Kieselsäure und auch die Titansäure vollständig abgeschieden werde. Die Kieselsäure erhält man alsdann zwar weniger rein, aber sie muss ja doch noch einmal auf beigemischte Titansäure etc. geprüft werden. Die abgeschiedene Kieselsäure rät W. in einem hohen Platintiegel mit Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew. und nicht zu concentrirter Flusssäure im Wasserbad zu erhitzen, indem immer nur wenig der letzteren auf einmal zugesetzt und dieser Zusatz so oft als erforderlich wiederholt wird. Nachdem schliesslich nochmals Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt worden bis zur Verdampfung eines guten Theiles der etwa zu reichlich angewandten wird der Tiegelinhalt auf einmal in eine grössere Wassermenge eingegossen. Der schwefelsaure Baryt scheidet sich ab, aus dem Filtrate wird die Titansäure durch Kochen abgeschieden, die etwa hier noch vorhandenen Basen finden sich dann im Filtrat. Bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd fällt der schwefelsaure Baryt durch Eisenoxyd und Titansäure verunreinigt nieder. Der Verfasser rät ihn mit kohlensaurem Natron zu schmelzen und die Schmelze vorsichtig mit Salzsäure zu extrahiren.

Zur Trennung des Eisenoxys von der Thonerde empfiehlt der Verfasser die Chancel'sche Methode*) (Kochen mit unterschwefligsaurem Natron); man müsse sich nur hüten zu früh zu erhitzen, und, wenn gekocht werde, nicht eher aufhören, als bis sich nicht mehr der geringste Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen lasse.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls und Eisenoxys wird folgendes Verfahren als das einfachste und als ganz zuverlässig bezeichnet. Das nicht übertrieben fein gepulverte Mineral wird in einem etwa 5 Centimeter hohen und 3 Centim. weiten Platintiegel mit Schwefelsäure von 1,6—1,7 spec. Gew. und mit ziemlich concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen und über einer kleinen Flamme (mit Drahtnetz überdeckt) so lange gelinde erwärmt, bis zwischen dem Ausschnitt des Tiegeldeckels und der darunter befindlichen Flantsche keine flockigen Dämpfe mehr austreten. Dann ist das Silicat zwar nicht gelöst aber zersetzt und man wirft bei der ersten Oeffnung des Tiegeldeckels sofort ein paar kleine Krystalle von Doppelspath ein. Während des Erkaltes, wobei ein langsamer Strom Kohlensäure sich entwickelt, setzt man ausgekochtes Wasser hinzu, so dass der Tiegel, während er mit Schwefel- und Flusssäure höchstens zur Hälfte angefüllt war, nun

*) Compt rend. 46. 987. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 108. 237.

zu $\frac{3}{4}$ voll wird und titirt, unter Umrühren mit einem Platindraht, mit übermangansaurem Kali. In dem auf dem Boden des Tiegels befindlichen Schlamm fand der Verfasser, wenn er denselben schnell von Neuem mit Flusssäure behandelte, kein Eisenoxydul mehr.

Th. Scheerer*) hat die verschiedenen Methoden, welche früher wie in neuerer Zeit angewandt worden sind, um das Eisenoxydul in Silicaten zu bestimmen, einer kritischen Prüfung unterworfen. Als Untersuchungsmaterial diente ihm das vollkommen gleichförmige Pulver eines an Eisenoxydul reichen und durch Säuren leicht und vollkommen aufschliessbaren Glimmers. Verschiedene Proben wurden in folgender Weise aufgeschlossen.

1) Durch Salzsäure, 2) durch verdünnte Schwefelsäure, 3) durch Zusammenschmelzen mit Borax in einer Kohlensäureatmosphäre und Auflösen der geschmolzenen Masse in Salzsäure, 4) durch solches Zusammenschmelzen, aber Auflösen der geschmolzenen Masse in verdünnter Schwefelsäure und endlich 5) durch Salzsäure, bei absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmaassregeln, namentlich des vollkommenen Luftabschlusses während aller Operationen. Die auf diese verschiedenen Arten erhaltenen und in gleichem Verdünnungszustande befindlichen Lösungen ($1\frac{1}{2}$ Unzen Säure und $9\frac{1}{2}$ Unzen Wasser) wurden dann bei gleicher Temperatur und auf möglichst gleiche Weise mit übermangansaurem Kali titirt, dessen Titer — mit Salzsäure wie mit Schwefelsäure von der angegebenen Verdünnung übereinstimmend gefunden**) — durch 0,120 Grm. Eisen = 13,8 CC. Lösung des übermangansauren Kalis ausgedrückt wurde.

Die Versuche lieferten folgende Resultate:

Aufschliessungsmethode.	Gefundenes Eisenoxydul.
1) Durch Salzsäure, erster Versuch	22,34 Proc.
„ „ „ „ zweiter „	22,77 „
2) Durch Schwefelsäure	22,66 „
3) Durch Borax und Salzsäure erster Versuch	21,62 „
„ „ „ „ zweiter „	22,46 „
4) Durch Borax und Schwefelsäure	22,52 „
5) Durch Salzsäure mit absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmaassregeln . .	15,23 „

*) Pogg. Ann. 124. 98.

**) Diese Angabe steht im Widerspruche mit den Erfahrungen von Löwenthal und Lenssen (diese Zeitschr. 1. 329), von dem Herausgeber (diese Zeitschr. 1. 362), wie mit denen von Kessler (Poggendorff's Annalen 118. 43).

Somit ergibt sich mit Gewissheit, dass die früher (von Scheerer, Rammelsberg und Anderen) angewandte Methode, Schmelzen mit Borax etc., wenn sie richtig ausgeführt wird, dieselben Resultate liefert, welche man beim Aufschliessen mit Salzsäure oder Schwefelsäure (nach A. Mitscherlich's Methode *) erhält.

H. Laspeyres **) deutet auf eine Methode hin, den Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxyd in Silicaten zu bestimmen, welche sich durch Salzsäure nicht aufschliessen lassen. Sie würde darin bestehen, dass man das Silicat zunächst im Sauerstoffstrom glühte und dabei bestimmte, wieviel Sauerstoff aufgenommen wird. Hieraus ergebe sich der Gehalt an Oxydul. Glühte man alsdann die so behandelte Probe im Wasserstoffstrom und bestimmte das erzeugte Wasser, so liesse sich daraus der Gesamtgehalt an Eisen und somit aus der Differenz der Gehalt an Eisenoxyd finden. Der Vorschlag beruht auf der noch bezüglich ihrer Richtigkeit zu beweisenden Annahme, dass beim Glühen im Sauerstoffstrom das kiesel-saure Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd und Kiesel-säure zerfalle, so dass beim nachherigen Glühen im Wasserstoffstrom alles Eisen in Metall übergehen würde. Der einzige Versuch, welchen der Verf. anstellte, liess eine vollständige Reduction allen Eisenoxyds nicht nachweisen.

Die Richtigkeit der von Laspeyres gemachten Voraussetzung, man habe bisher bei Bestimmung des Wassergehaltes in eisenoxydulhaltigen Silicaten geglaubt, es oxydire sich nur eine geringe Menge Oxydul, so dass durch die Sauerstoffaufnahme die Richtigkeit der Glühverlustbestimmung eine Beeinträchtigung nicht erleide, werden gewiss mit mir ***) viele Chemiker nicht zugestehen.

Analyse der kieselwolframsauren Salze, Trennung der Kieselsäure von der Wolframsäure. C. Marignac †) wandte bei seiner ausgezeichneten Arbeit über die Kieselwolframsäuren zum Behufe der Analyse ihrer Salze, deren Zerlegung, beziehungsweise vollständige Zerlegung, weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure zu bewerkstelligen ist, die von Berzelius zur Analyse der wolframsauren Salze empfohlene Methode an, d. h. er fällte die Lösung mit salpeter-

*) Diese Zeitschr. 1. 55.

**) Journ. f. prakt. Chem. 94. 18.

***) Meine Anl. zur quant. Analyse 5. Aufl. S. 65.

†) Annal. de Chim. et de Phys. 4. ser. t. III. p. 6.