

Ueber die Anwendung des sauren schwefelsauren Kali als Reagens und Aufschluss-Mittel bei der Untersuchung geschwefelter Erze und analoger Verbindungen.

Von

Dr. **M. Websky**, prof. extr. in Breslau.

Man findet in der chemisch-analytischen Litteratur vereinzelt Vorschläge, zum Aufschluss der natürlichen Schwefelmetalle und verwandter Verbindungen eine Schmelzung mit saurem schwefelsauren Kali vorzunehmen.

Im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig etc., B. VIII. (1861) p. 529 wird dieser Weg zur Darstellung von Tellur aus Tellurerzen vorgeschlagen. — Rammelsberg macht in dem Leitfaden der quantitativen chemischen Analyse, 2. Auflage (1863) p. 239, Anmerkung, auf die Anwendung dieses Reagens in der Docimasie aufmerksam, ohne jedoch auf dasselbe näher einzugehen. In Plattner's Löthrohrprobierkunst (IV. Auflage p. 588. 597) werden einige Vorschriften zur Benutzung desselben gegeben. — Gibbs (Sillim. americ. J. II. XLIV. p. 210., — Fresenius Zeitschrift f. anal. Chemie 1868. Heft 2. p. 257) verwendet dasselbe, zunächst mit einem Aequivalent Salpeter gemengt, zur Oxydation der Erze, welche er mit diesem Gemenge schmelzt und dann nach dem Erkalten der Schmelze unter Zusatz von viel Schwefelsäure nochmals zum Schmelzen bringt.

Ich habe eine Anzahl von Versuchen gemacht, dahin gehend, das Aufschliessen der geschwefelten Erze und analoger Verbindungen auf dem angedeuteten Wege zu verallgemeinern, und theile die Resultate hierunter mit.

I. Methode.

Das möglichst fein gepulverte Erz wird mit einem gleichen Gewicht trockenem neutralen schwefelsauren Kali in einer Achatschale innig zusammengerieben, bei kleinen Mengen — unter $\frac{1}{2}$ Gramm — schütte

ich das Gemenge in einen blank gescheuerten Platintiegel, bei grösserer in eine Platinschale, und tränke dasselbe mit Schwefelsäurehydrat so, dass dasselbe grade mit dieser Flüssigkeit durchzogen ist.

Nach Verlauf einiger Minuten bedecke ich dasselbe mit der vier- bis sechsfachen Menge von gröblich zerkleinertem, geschmolzenen sauren schwefelsauren Kali und erhitze anfänglich mit einer ganz kleinen Gasflamme, welche nach und nach verstärkt wird, so dass der Process keinen stürmischen Verlauf annimmt; es entwickeln sich anfangs grosse träge Blasen, die man nicht an den äussersten Rand des Gefässes steigen lassen darf, später folgen kleine spritzende Blasen; bei quantitativer Analyse ist es alsdann Zeit, das Platingefäss mit einem dünnen Platinblech zu bedecken, jedoch so, dass man den Verlauf des Processes verfolgen kann.

Zuletzt steigert man die Temperatur bis zu schwacher Rothgluth und unterbricht in der Regel die Schmelzung, wenn ein Theil der Salze in dieser zu erstarren beginnt.

In den meisten Fällen ist die Schmelze vor Eintritt der Rothgluth unklar, durch Einwirkung der letzteren wird sie fast immer klar oder zeigt eine eigenthümlich bewegte Marmorirung, letztere bei Anwesenheit von Cu, Co, Ni.

Sobald man die Schmelzung unterbricht, nimmt man das Blech von dem Schmelzgefäss, damit es nicht am Rande anbacke und legt es in das zur Auflösung der Schmelze bestimmte Gefäss. Gleichzeitig beobachtet man die Farben, welche beim Verschwinden der Rothgluth in der Schmelze zum Vorschein kommen, da sie zum Theil für gewisse Elemente charakteristisch sind.

In den meisten Fällen löst sich die Schmelze von selbst vom Tiegelboden; man kann sie umdrehen und nachsehen, ob auf der unteren Seite des Kuchens noch nicht aufgeschlossene Theile vorhanden sind; in diesem Falle fügt man noch etwas saures schwefelsaures Kali, (weniger gut: etwas Schwefelsäure) hinzu und bringt nochmals die Masse zum Schmelzen.

Ist Alles aufgeschlossen, so legt man den losen Kuchen in das Auflösungsgefäss, löst die am Tiegel und Blech hangenden Krusten durch Benetzen und Reiben mit einem Glasstab, spült das Losgelöste zum Kuchen, gibt Wasser hinzu und weicht die Schmelze unter mässigem Kochen auf.

In seltenen Fällen muss man das Schmelzgefäss mit der Schmelze

in das Auflösungsgefäß bringen, namentlich wenn Zinn zugegen ist, da dann die Schmelze am Platin haftet.

Wenn man einen Niederschlag durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufschliessen will, so sammelt man ihn auf einem Filter, trocknet ihn darauf, schüttet ihn in die Achatschale, fügt die Filterasche hinzu, die etwas kohlehaltig sein darf und behandelt ihn wie ein rohes Erz.

Wenn der Niederschlag sehr abfärbend ist, so kann man ihn auch direct in die Platinschale schütten, die Asche hinzufügen, mit Schwefelsäure tränken und mit gepulvertem saurem schwefelsauren Kali bedecken und so einschmelzen.

Wenn durch das Verbrennen des Filters ein Theil des an ihm haftenden Niederschlages verflüchtigt werden würde, so kann man auch den getrockneten Niederschlag mit dem Filter in die Platinschale legen und beide mit concentrirter Schwefelsäure tränken; ein gut getrocknetes Filter verwandelt sich dabei sogleich in Brei; man bedeckt diesen mit einer reichlichen Menge von saurem schwefelsauren Kali und erhitzt; es entsteht zunächst ein kohliges Magma, das in grossen trägen Blasen aufsteigt; nach Verlauf einiger Minuten ist die Kohle vergast, es bleibt eine reine Schmelze übrig, in der nur die Kieselerde des Filters als kleine schwarze Flocke bemerkbar ist; man achte darauf, dass es nicht an Schwefelsäure mangelt; dies ist der Fall, wenn die Blasen ein mattes russiges Ansehn annehmen.

Die Reactionen, welche bei dem so eingeleiteten Process vor sich gehen, sind im Allgemeinen vorauszusehen; nur wenige Elemente widerstehen der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure in Rothgluth gänzlich wie Gold, oder so gut wie gänzlich, wie Platin; Selen verflüchtigt sich als solches, Schwefel unter Umständen auch, doch auch oxydirt; Arsen und Quecksilber verflüchtigen sich partiell im weiteren Verlauf der Oxydation, das erstere niemals ganz; die nicht flüchtigen Körper oxydiren sich und gehen mit einem anderen Theil der anwesenden Schwefelsäure Verbindungen ein, die sich beim Eintritt der Rothgluth mit dem überschüssigen schwefelsauren Kali zu Doppelverbindungen vereinigen, und zwar kann man bei der Mehrzahl die gebildeten schwefelsauren Salze als vicarirenden Bestandtheil ansehen; die Sulfate der Elemente Kupfer, Nickel, Kobalt jedoch scheinen sich auch während des Schmelzens nur mit gewissen proportionalen Antheilen von schwefelsaurem Kali zu verbinden, sich so dem übrigen Schmelzfluss nur beizumengen und daher die eigenthümliche bewegte Marmorirung zu bedingen.

Im weiteren Verlauf der Rothgluth lassen aber einige Elemente Schwefelsäure fahren, bilden basische Salze wie Quecksilber, oder reine Oxyde, wie Antimon, oxydiren sich zum Theil höher und übernehmen die Rolle einer Säure.

II. Das Verhalten der häufiger vorkommenden Elemente.

1. Schwefel. Der mit leichter oxydirbaren Elementen wie Eisen, Zink verbundene, sowie der in höheren Atomen vorhandene Schwefel wird grösstentheils als solcher ausgeschieden, tritt in Tropfen an die Oberfläche der Schmelze und verbrennt hier; der an schwer oxydirbare Elemente, wie Kupfer, Silber, Quecksilber gebundene Schwefel wird bei der Oxydation derselben in schweflige Säure verwandelt und entweicht in dieser Form.

2. Selen. In Gegenwart der sich entwickelnden schwefligen Säure entweicht Selen als solches in Form röthlicher Dämpfe.

3. Arsen. Reines, mit Metallen oder mit Schwefelmetallen verbundenes Arsen wird zunächst zu $\text{As}_2 \Theta_3$ oxydirt; beim Glühen der Schmelze bildet sich etwas $\text{As}_2 \Theta_5$, indem sich vielleicht vorübergehend arsenigsaures Kali bildet, das in verdampfendes As und in arsensaures Kali zerfällt.

Die Schmelze erstarrt opalartig.

Beim Auflösen einer solchen Schmelze in reinem Wasser und bei Anwesenheit gewisser Basen scheiden sich kleine Mengen von arsensauren Salzen, besonders leicht weisses arsensaures Eisen, ab; diese Rückstände lösen sich aber auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure.

Bei der Schmelzung findet immer ein Verlust an Arsen statt; er ist sehr bedeutend, wenn man die Schmelze längere Zeit in Rothgluth erhält, oder wenn zu wenig saures schwefelsaures Kali zugegen war. Man hat es nicht in der Gewalt, die Schmelzung so zeitig zu unterbrechen, dass keine Bildung von Arsensäure stattfindet, denn der Process schreitet an den Rändern der Schmelze und in den Krusten an den Gefässwänden rascher fort, als in der Hauptmasse; es bleibt aber immer genug Arsen in der Schmelze, um die Anwesenheit desselben qualitativ zu erkennen.

4. Antimon. Metallisches Antimon oder Schwefelantimon werden in den ersten Stadien der Schmelzung zu basisch schwefelsaurem Antimon verwandelt, welches als weisses Pulver in den schmelzenden Salzen suspendirt erscheint; löst man in diesem Stadium die Schmelze in reinem Wasser, so bleibt dasselbe fast vollständig im Rückstande und

reducirt, in Weinsäure und Wasser gelöst, fast genau $\frac{2}{3}$ Atome Gold auf 1 Atom Antimon aus Goldchloridlösung.

Setzt man die Schmelzung längere Zeit fort, so wird dieselbe klar und gelblich, letzteres auch, wenn nur eine kleine Menge Antimon gegenwärtig ist; hierbei geht alles Antimon in SbO_2 , K_2O über und zwar vollständig, wenn man das Schmelzen fortsetzt, bis die Schmelze in Rothgluth zu erstarren anfängt; löst man in diesem Stadium die Schmelze in Wasser, so geht der grösste Theil des Antimons, oft die ganze Menge in Lösung; sie fällt dann nahe $\frac{1}{3}$ Atom Gold auf 1 Atom Antimon aus Goldchlorid-Lösung; wendet man Goldchlorid-Chlornatrium-Lösung an, so scheidet sich sogleich antimonsaures Natron und hinterher das Gold metallisch aus.

Setzt man zu der Lösung der Schmelze in Wasser Schwefelsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit SbO_2 , H_2O aus, ein Theil bleibt aber gelöst. — Bei Anwesenheit von Bleioxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd bildet sich beim Schmelzen in Rothgluth immer etwas Sb_2O_3 in Verbindung mit diesen Basen; die so gebildeten Stibiate sind in Wasser unlöslich, werden auch nicht durch Kochen mit Salzsäure und Weinsäure verändert; nur wenn man den Rückstand mit einem Ueberschuss von Aetzkali kocht, dann das Magma mit Salzsäure und etwas Weinsäure übersättigt und weiter kocht, gehen diese Stibiate unter Reduction des Antimons zu Sb_2O_3 in Lösung.

Auch bei Abwesenheit metallischer Basen scheint sich beim Schmelzen von Antimon mit saurem schwefelsauren Kali bis zum Erstarren in Rothgluth etwas Antimonsäure zu bilden, welche indessen ohne vorhergehendes Kochen mit Aetzkali im Ueberschuss, schon allein durch Kochen mit Salzsäure und etwas Weinsäure reducirt werden kann.

Erweicht man eine nur Antimon haltende Schmelze, die in Rothgluth erstarrt ist, in Wasser, kocht dieselbe unter Zusatz von Weinsäure, aber ohne Zusatz von Salzsäure, ein wenig und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, so fällt fast genau SbS_2 nieder; erwärmt man, nach Vollendung des Niederschlages das Bad, um den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt warm, und wäscht mit warmem Wasser aus, so fällt der Niederschlag aus ammoniakalischer Silberlösung 2 Atome Ag_2S .

Man kann diese Reaction benutzen, um sehr kleine Mengen von Antimon quantitativ zu bestimmen, z. B. den Rest, welcher an dem Filter haften bleibt, auf dem man eine grössere Menge Schwefelantimon ge-

sammelt, und von dem man den grösseren Theil zum Zweck seiner Ueberführung in Sb_2S_3 abgenommen hat; man schmelzt dann den am Filter haftenden Rest mit dem Filter mit Schwefelsäure und saurem schwefelsauren Kali ein, bis die Schmelze in Rothgluth zu erstarren beginnt, weicht auf, erwärmt mit Weinsäure und schlägt das Antimon mit Schwefelwasserstoff nieder, kocht — wie oben angegeben — das Bad, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und bringt das Filter sogleich in ein Becherglas, in welchem sich überschüssiges schwefelsaures Silber, in Ammoniak gelöst und stark verdünnt, befindet; man vertheilt darin den Niederschlag, lässt das Gemenge 24 Stunden stehen und filtrirt das mit Antimonsalzen gemengte Schwefelsilber ab, zweckmässig so, dass die demselben beigemengten Filterfetzen auf einem besonderen Filter aufgefangen werden; nachdem beide Filter getrocknet worden, glüht man dieselben und cupellirt.

Das Ausbringen an Silber fällt — wegen der Anwesenheit einer kleinen Menge von Sb_2O_5 in der Schmelze — etwas zu hoch aus, so dass man genauer, anstatt 27,78 Sb, auf 100 Ag 27,5 Sb rechnet.

Wenn man eine nur Antimon haltende Schmelze aufweicht und anhaltend mit Salzsäure und etwas Weinsäure kocht, so ist die Reduction des Antimons zu Sb_2O_3 so vollständig, dass auf Zusatz von überschüssigem Goldchloridchlornatrium genau 2 Atome Gold auf 3 Atome Antimon niederfallen; die Auflösung der Schmelze muss vor Zusatz der Goldlösung vollständig klar geworden sein; man hat hinreichend Goldlösung zugesetzt, wenn nach vierundzwanzig Stunden die über dem Golde stehende Flüssigkeit noch eine deutlich gelbe Färbung besitzt; der Goldniederschlag muss cupellirt werden; 91,84 Antimon entsprechen 100 Gold.

In einer durch Kochen mit Salzsäure und Weinsäure vollständig reducirten Lösung einer nur Antimon haltenden Schmelze bringt ein Zusatz von Ferridcyankalium keinen Niederschlag hervor; enthält aber die Schmelze eine geringe Menge Kupfer, so fällt ein Niederschlag nieder, der Kupfer und etwas Antimon enthält. Hat man Schwefelantimon durch Schwefelammonium oder Schwefelkalium von Schwefelkupfer getrennt, und das erstere als Sb_2S_3 gewogen, so fällt das Gewicht desselben zu hoch aus; schmelzt man dasselbe oder einen gewogenen Theil mit saurem schwefelsauren Kali, reducirt die Lösung, fällt mit Ferridcyankalium, behandelt den Niederschlag nochmals mit saurem schwefelsauren Kali, reducirt die Lösung wieder und fällt mit Ferridcyankalium, so wird das

Kupfer hinreichend frei von Antimon abgeschieden, um — nach Ueberführung in eine wägbare Verbindung — zur Correctur der Analyse dienen zu können.

5. Wismuth. Wenn man metallisches Wismuth mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt und dabei die Temperatur unter dem Schmelzpunkte dieses Metalles hält — und zwar darum nicht höher, weil sonst das Platingefäss zerstört wird — so geht dasselbe in schwefelsaures Wismuth über, welches als weisses Pulver in der Schmelze suspendirt erscheint; ist alles Metall oxydirt, so kann man die Temperatur steigern und entsteht vor Eintritt der Rothgluth eine klare, gelbliche Schmelze.

Setzt man das Schmelzen bis zum beginnenden Erstarren in Rothgluth fort, und weicht die Schmelze in reinem heissen Wasser auf, so bleibt fast alles Wismuth als basisches Salz im Rückstande (Plattner); nur eine Spur geht in Lösung, etwas mehr, wenn man etwas Schwefelsäure zusetzt; dieser gelöste Theil ist nicht durch einen sparsamen Zusatz von Salzsäure, sondern nur durch Uebersättigen mit Aetzammoniak und Zusatz von Schwefelammonium zu erkennen.

Der beim Aufweichen verbleibende Rückstand ist löslich in concentrirter Salzsäure, ferner in sehr verdünnter Salpetersäure und auch (Plattner) in sehr verdünnter mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure.

Wenn viel Blei als schwefelsaures Salz im Rückstande ist, und man denselben mit viel verdünnter Aetzkalilauge kocht, so bleibt Wismuthoxyd, durch einen Rückhalt von Blei blassröthlich gefärbt, zurück; aus diesem Rückstande kann man Wismuth mit verdünnter, mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure ausziehen.

Um kleine in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure in oben beschriebener Weise aufgenommene Wismuth-Mengen quantitativ zu bestimmen, habe ich folgenden Weg als hinreichend genau gefunden, vorausgesetzt, dass Chlorwasserstoff in der Lösung abwesend ist.

Man übersättigt mit Aetzammoniak in grossem Ueberschuss und fügt möglichst frisches Schwefelammonium hinzu, sammelt das niederfallende Bi_2S_3 auf einem Filter, wäscht aus und bringt den Niederschlag sogleich mit dem Filter oder von demselben abgewaschen in eine Schale, fügt einen Ueberschuss von schwefelsaurem — nicht salpetersaurem — Silber und so viel Wasser hinzu, dass ein Theil des Silbersalzes sich löst und kocht etwa eine halbe Stunde; es bilden sich 3 Atome Ag_2S auf 1 Atom Bi_2S_3 neben basisch schwefelsaurem Wismuth; man lässt ab-

sitzen, decantirt, kocht mit viel Wasser, filtrirt und cupellirt den gut ausgewaschenen Rückstand; das Silberkorn muss wiederholt mit kleinen Mengen von Blei abgetrieben werden, ehe es rein ist; man rechnet 67 Wismuth auf 100 Silber.

6. Tellur. Schmelzt man Tellur mit der 10- bis 15fachen Menge von saurem schwefelsauren Kali, so verwandelt es sich anfangs in ein schmutzig weisses Pulver, welches sich bei beginnender Rothgluth zu einer klaren gelben Schmelze auflöst; diese letztere erstarrt beim Erkalten opalartig. Die Schmelze ist in schwach angesäuertem Wasser löslich.

Hat man weniger saures schwefelsaures Kali genommen, so scheidet sich in der anfangs klaren Schmelze ein Theil des Tellurs als tellurige Säure aus; dieser Theil bleibt beim Aufweichen der Schmelze ungelöst, ist aber in Salzsäure oder auch in Aetzkali löslich.

Bei Anwesenheit von solchen Basen, welche die Schmelze von saurem schwefelsauren Kali färben, entstehen andere Nüancen, als die, welche bei Abwesenheit von Tellur eintreten, doch habe ich diese Unterschiede bei der Seltenheit dieses Elementes nicht weiter verfolgt.

Um das Tellur aus den Auflösungen der Schmelzen mit Hülfe von schwefliger Säure niederzuschlagen, ist es zweckmässig, jene erst mit Aetzkali zu übersättigen, zu kochen, dann mit Salzsäure stark sauer zu machen, weiter zu kochen, erkalten zu lassen und dann mit einer Lösung von schwefliger Säure zu versetzen; nach einigen Tagen ist der Niederschlag vollständig.

7. Gold. Gold wird von schmelzendem saurem schwefelsauren Kali nicht angegriffen. — Das in Tellurerzen an Tellur gebundene Gold scheidet sich pulverförmig ab, haftet aber zum Theil wie angelöthet an dem Platingefäss; durch Schmelzen mit Chlorcalcium kann es abgelöst werden.

8. Zinn. Metallisches Zinn, mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, geht zunächst in ein graues, dann weisses Pulver über, das sich auf dem Boden der Schmelze auflagert; unterbricht man in diesem Stadium die Schmelzung, so haftet die Schmelze fest am Tiegel, ist aber in warmem Wasser loszuweichen.

Setzt man die Schmelzung bis zum völligen Erstarren in Rothgluth fort, so verschwindet der Bodensatz und die Schmelze trennt sich beim Erkalten vom Tiegel.

Beim Auflösen der Schmelze in Wasser bleibt alles Zinn als unlösliche Zinnsäure im Rückstande.

9. Blei. Blei und Schwefelblei bilden in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali zuerst weisses schwefelsaures Blei, das sehr bald in eine klare, wasserhelle Schmelze sich auflöst; diese erstarrt weiss und stark krystallinisch; beim Auflösen der Schmelze in heissem Wasser bleibt ein Haufwerk kleiner Krystalle von Kali enthaltendem schwefelsauren Blei; in der Lösung ist kein Blei; erst beim Auswaschen mit reinem Wasser geht eine Spur in Lösung, nicht aber, wenn man mit einer verdünnten Lösung von saurem schwefelsauren Kali auswäscht.

Der Rückstand der Schmelze löst sich in einer genügenden Menge verdünnter Kalilauge beim Kochen; kurz vor dem Aufkochen erscheint der noch nicht gelöste Theil des bleihaltigen Rückstandes orangeroth, wenn kein Antimon zugegen ist, — braungelb, wenn letzteres stattfindet; in diesem Falle findet man auch kleine Mengen anderer, sich sonst beim Aufweichen der Schmelze lösender Metalle, wie Kupfer, Nickel, im Rückstande.

Aus der alkalischen Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure wiederum kalihaltend gefällt, ebenso kalihaltend durch Schwefelammonium, selbst bei grossem Ueberschuss des letzteren Reagens.

Um das Blei frei von Kali abzuscheiden, muss man den Rückstand mit so viel Kalilauge versetzen, dass ein Theil sich löst, und dann so viel Salzsäure hinzufügen, dass beim Kochen der ganze Rückstand in Lösung geht; man verdünnt etwas, filtrirt und wäscht den Niederschlag anhaltend mit heissem Wasser bis alles Chlorblei durch das Filter gegangen ist; man stumpft den Ueberschuss an Säure etwas ab und fällt kalt das Blei durch Schwefelwasserstoff.

10. Silber. Metallisches Silber und Silberglanz lösen sich aus Mangel feiner Zertheilung langsam in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; Schwefelsilber, auf nassem Wege bereitet, geht sehr bald in eine wasserhelle Schmelze über, in der es als schwefelsaures Kali-Silber enthalten ist, das sich leichter in Wasser als reines schwefelsaures Silber löst; Salzsäure fällt daraus Chlorsilber, besonders gut nach Zusatz von wenig Salpetersäure.

11. Quecksilber, Zinnober, mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, wird anfangs schwarz, löst sich erst bei beginnender Rothgluth zur wasserhellen Schmelze, welche ganz in Wasser löslich ist.

Bei fortgesetzter Erhitzung der Schmelze wird dieselbe gelblich, er-

startt weiss mit einem gelben Kern in der Mitte; wird alsdann die Schmelze in Wasser gelöst, geht nur ein Theil des Quecksilbers in Lösung über; ein anderer Theil bleibt, als unlösliches basisch schwefelsaures Quecksilber, in der Form eines hochgelben, schweren Krystallmehles, das sich rasch zu Boden setzt, zurück, löst sich aber wasserhell auf Zusatz von wenig Schwefelsäure.

Sobald die Schmelze gelblich zu werden anfängt, verflüchtigt sich Quecksilber; man kann die Schmelzung nicht so zeitig unterbrechen, dass kein Verlust an Quecksilber eintritt, weil die Reaction nicht gleichmässig in allen Theilen der Schmelze vor sich geht.

Das basisch schwefelsaure Quecksilber ist das schwerste Salz, das sich im Rückstande befinden kann, und fällt beim Aufrühren des Rückstandes zuerst nieder.

Versetzt man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure, kocht und trennt das ausgefällte Chlorsilber durch Filtration, so kann man aus dem Filtrat durch phosphorige Säure das Quecksilber als Calomel niederschlagen.

12. Kupfer. Schwefelkupfer und kupferreiche Erze lösen sich erst bei beginnender Rothgluth in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; die Schmelze zeigt heiss ein marmorirtes Ansehen, beim Erkalten erscheint dieselbe erst tief saftgrün, erstarrt dann undurchsichtig mit spangrüner Farbe, bei Anwesenheit von Antimon aber ist sie bräunlich grün; bei Abwesenheit von Kobalt ist die grüne Farbe der kalten Schmelze noch zu erkennen, wenn 10/0 Kupfer in der Probe vorhanden.

Die Schmelze löst sich vollständig in Wasser, ausgenommen wenn Arsen, Antimon und Tellur anwesend sind; der aus arsensaurem und tellurigsurem Kupfer bestehende Rückstand löst sich auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure, das antimonsaure Kupfer nur durch längere successive Digestion mit Aetzkalklauge und sodann mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Weinsäure.

Das Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali ist das beste Mittel einen aus Schwefelkupfer bestehenden, auf einem Filter gesammelten Niederschlag in Lösung zu bringen; aus der Auflösung der Schmelze fällt man das Kupferoxyd durch Kalklauge, löst den ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Salzsäure und fällt mit Kali im geringen Ueberschuss.

13. Cadmium. Metallisches Cadmium wird von schmelzendem saurem schwefelsauren Kali sehr langsam angegriffen, dagegen leicht pul-

verförmige Präparate von Cadmium; es bildet eine farblose Schmelze, welche sich farblos in Wasser löst.

Kleine Mengen von Cadmium kann man in einer solchen Lösung — bei Abwesenheit aller andern Metalle — dadurch bestimmen, dass man aus derselben das Cadmium durch Ammoniak und Schwefelammonium als Schwefelcadmium nieder schlägt; man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und legt ihn mit dem Filter in eine verdünnte überschüssige Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silber, erhitzt bis zum Aufkochen und cupellirt den gut ausgewaschenen Rückstand; 100 Silber entsprechen 52 Cadmium.

14. Eisen. Eisen haltende Erze bilden beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali eine heiss tief braune Masse, welche beim Erkalten gelb erstarrt, zuletzt aber fast weiss wird; aus diesem Grunde treten auch bei der Anwesenheit von viel Eisen die Färbungen kleiner Mengen von Kupfer, Nickel und Kobalt in der ganz kalten Schmelze ziemlich deutlich hervor.

Das Eisen ist in der Schmelze als Fe_2O_3 enthalten; beim Auflösen der Schmelze in Wasser entsteht eine meist farblose, beim Kochen gelblich sich färbende Lösung, vorausgesetzt, dass ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure gegenwärtig ist; fehlt dieser, so scheiden sich braune basische Salze, bei Anwesenheit von Arsen weisses arsensaures Eisen, aus; diese Rückstände verschwinden aber auf Zusatz von wenig Schwefelsäure.

Die mit viel Schwefel verbundenen eisenhaltigen Erze verlangen einen grösseren Zusatz von saurem schwefelsauren Kali; man kann auch die Schmelze mehrere Male erkalten lassen, mit Schwefelsäure befeuchten und wieder in Fluss bringen, um die mit dem Eisen verbundenen schwerer oxydirbaren Metalle, wie Kupfer, vollständig in die oxydirte Verbindung überzuführen.

15. Mangan. Das in geschwefelten Erzen vorkommende Mangan geht als Oxydul in die Schmelze über; es befindet sich immer in der Lösung, so bald diese ein wenig angesäuert ist.

16. Nickel. Nickelreiche Erze lösen sich etwas langsam in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; die glühende Schmelze hat ein marmorirtes Ansehn; beim Erlöschen der Lichtwirkung erscheint sie, wenn Eisen, Kobalt und Kupfer abwesend sind, tief dunkelbraun, erstarrt wachsgelb, schon erkennbar bei kleinen Mengen. Bei Anwesenheit von viel Arsen wird die Farbenerscheinung abgeschwächt.

Ist Kupfer gegenwärtig, so ist die Schmelze heiss grün, kalt gelbgrün.

Wenn man eine nickelreiche Schmelze lange glühend hält, so bekommt sie beim Erkalten ein graues Ansehn vom ausgeschiedenen Nickel-oxydul; die sonst blassgrüne klare Auflösung in Wasser ist dann trüb klärt sich aber langsam beim Kochen auf Zusatz von etwas Schwefel oder Salzsäure; es haftet aber eine kleine Menge Nickeloxydul an der Wänden des Schmelzgefäßes, nur durch nochmaliges Schmelzen mit frischem saurem schwefelsauren Kali und Auflösen in Lösung zu bringen.

Bei Anwesenheit von Antimon bilden sich kleine Mengen von in Wasser unlöslichem antimonsaurem Nickel, nur sehr schwer durch Kochei mit Kalilauge und dann durch Salzsäure und Weinsäure zu zerlegen.

17. Kobalt. Kobalt löst sich leichter in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; schon sehr geringe Mengen geben der glühenden Schmelze ein marmorirtes Ansehn; beim Erlöschen der Lichtwirkung und bei Abwesenheit von Kupfer und Eisen hat die Schmelze eine intensi- violblaue Färbung und erstarrt undurchsichtig carmoisinroth.

Ist neben Kobalt etwas Nickel vorhanden, so ist die Schmelze heiss schwarzblau, kalt carmoisinroth; ist neben wenig Kobalt viel Nickel vorhanden, so ist die Schmelze heiss granatroth, kalt gelb und am Boden roth geadert

Ist neben Kobalt viel Eisen vorhanden, so ist die Schmelze heiss schwarzgrün, kalt carmoisinroth.

Die Färbungskraft von Kobalt wird durch Anwesenheit von vie Arsen bedeutend abgeschwächt.

Beim Auflösen der Schmelze in angesäuertem Wasser entsteht ein klare blassrothe Lösung, die das Kobalt als Oxydul enthält.

18. Zink. Reine Zinkblende gibt mit saurem schwefelsauren Kal geschmolzen eine wasserhelle Schmelze, welche sich farblos in Wasser löst

III. Gang der analytischen Untersuchung der Schmelz-producte zusammengesetzter Verbindungen.

Für den Verlauf der Untersuchungen der durch den Aufschluss eine Erzes mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Schmelzproducte biete sich selbstverständlich die ganze Mannigfaltigkeit der analytischen Praxi dar; es erscheint aber zweckmässig, hier auf einige Momente aufmerksam zu machen, die theils nothwendig beachtet werden müssen, theils eigen thümliche Vortheile darbieten.

A. Aus der Farbe der Schmelze beim Erkalten werden Kupfe und Kobalt schon in kleinen Mengen, Eisen und Nickel bei Anwesenhei in grösseren Mengen erkannt.

B. Wenn man die Schmelze in reinem Wasser kochend aufweicht und unter Zusatz von wenig Schwefelsäure Alles in Lösung geht, so fehlen Blei, Wismuth, Zinn, Gold und erhebliche Mengen von Antimon; entsteht in der Lösung durch Kochen mit wenig Salzsäure ein Niederschlag oder eine Trübung, so fällt Silber als Chlorsilber.

Aus dem Filtrat fällt Schwefelwasserstoff Arsen, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, vielleicht wenig Antimon, auch Tellur und Molybdän, wenn diese zugegen, und fast immer eine Spur Platin, von der Abnutzung des Schmelzgefäßes herrührend, das immer ein wenig angegriffen wird.

Aus dem Filtrat fällt Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Hat man Arsen, Antimon und ihre möglichen Begleiter durch Schwefelammonium von Kupfer, Cadmium, Quecksilber abgeschieden, so schliesst man den aus den Schwefelverbindungen dieser Metalle bestehenden Rest durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wieder auf.

Aus dem Filtrat fällt Aetzammoniak Quecksilber; in die Lösung gehen Kupfer, Cadmium, — ersteres färbt die Lösung blau.

Will man die so erhaltene blaue Lösung auf Cadmium untersuchen, so setzt man zu derselben Schwefelammonium, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht gut aus, und kocht Niederschlag und Filter in einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silber kurze Zeit; es geht nun alles Kupfer und Cadmium als neutrales, ammoniakfreies salpetersaures Salz in Lösung; man entfernt den Ueberschuss an salpetersaurem Silber durch Salzsäure, versetzt das Filtrat mit so viel Cyankalium bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und schlägt das Cadmium durch Schwefelammonium nieder.

Hat man die durch Schwefelammonium niedergeschlagenen Schwefelverbindungen von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt, so dass Nickel und Kobalt im Rückstande bleiben, so schliesst man diesen Rückstand wiederum am besten durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf; die hierbei zum Vorschein kommenden Farbenscheinungen genügen, um jede Spur Kobalt, oder erhebliche Mengen von Nickel zu erkennen.

C. Wenn beim Auflösen der Aufschlussmelze in kochendem Wasser auch auf Zusatz von etwas Schwefelsäure und nach fortgesetzter Digestion ein Rückstand bleibt, so kann man — vorausgesetzt, dass alles Tellur in Lösung gegangen — im Rückstande Blei, Wismuth, Zinn, Gold und Antimon vermuthen.

Man wäscht den Rückstand vom Filter, auf dem derselbe gesammelt, setzt so viel Aetzkali hinzu, dass sich die Menge des Rückstands beim Kochen etwas vermindert, dann einen Ueberschuss von Salzsäure und etwas Weinsäure und kocht eine längere Zeit, verdünnt, filtrirt, wäscht anhaltend mit heissem Wasser, dass alles Chlorblei durch das Filter geht, und behält nur Zinnoxid und möglicher Weise Gold auf dem Filter; bei dem Ueberschusse von Chlorkalium bleibt auch Wismuth in Lösung.

Aus dem Filtrat fällt man Antimon, Blei und Wismuth durch Schwefelwasserstoff, das gleichzeitig auch die kleine Menge Kupfer niederschlägt, welches bei Anwesenheit desselben als Stibiat in den Rückstand gegangen ist; bei Anwesenheit von Nickel sollte die als Stibiat in den letzteren gegangene kleine Menge hierbei in Lösung bleiben, indessen scheint sie in diesem Falle auch mit in die Fällung durch Schwefelwasserstoff — vielleicht durch Einwirkung des Antimons — niedergerissen zu werden.

Dem Niederschlage entzieht man Sb_2S_3 durch Schwefelammonium oder Schwefelkalium, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali, decantirt die Lösung vom Rückstande und trennt Blei und Wismuth in eben angedeuteter Weise.

Die beim Auflösen der ersten Anschlussschmelze in Wasser erhaltene Flüssigkeit verhält sich wie die unter B besprochene und ist auch in derselben Weise zu untersuchen; nur kann man hier auf grössere Mengen von Antimon stossen, und bei Anwesenheit von Wismuth beim Schmelzen der Schwefelmetalle CuS , CdS , HgS in saurem schwefelsauren Kali eine geringe Menge Wismuth haltenden Rückstandes vorfinden, den man jedoch nicht mit der Kieselerde der Filterasche verwechseln darf.

D. Antimon-haltige Erze ohne bedeutenden Silbergehalt behandelt man am besten wie folgt: man weicht die Schmelze in möglichst wenig kochendem Wasser auf, fügt einen Ueberschuss von festem Aetzkali hinzu, kocht einige Minuten, sodann setzt man einen Ueberschuss von Salzsäure und etwas Weinsäure hinzu und kocht noch eine Stunde; wenn nicht erhebliche Mengen Silber, Zinn oder Silicate gegenwärtig sind, so entsteht eine klare Lösung. Man verdünnt sehr stark und leitet ohne Rücksicht auf den bei dem Verdünnen sich etwa bildenden Niederschlag anhaltend Schwefelwasserstoff in dieselbe.

Der entstehende Niederschlag kann As_2S_3 , Sb_2S_3 , etc. CuS , CdS , HgS , aber auch noch Chlorsilber, Chlorschwefelblei, Chlorwismuth-Wismuthoxyd enthalten; man wäscht den Niederschlag vom Filter, kocht ihn unter Zusatz von etwas Kali und fügt eine Lösung von Kalium-Polysulphuret hinzu; es gehen dann As_2S_3 , Sb_2S_3 etc. in Lösung, wogegen CuS , CdS , HgS , PbS , Ag_2S , Bi_2S_3 im Rückstande bleiben. Diesen Rückstand schliesst man von Neuem durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf.

Wenn in dem Erz neben Antimon viel Silber gegenwärtig ist, löst man die erste Aufschlusschmelze in mehr Wasser, lässt gut absetzen decantirt die Lösung, die das meiste Silber enthält, und fällt aus dieser dasselbe als Chlorsilber; den vom Decantiren verbleibenden Rückstand behandelt man nun wie vorhin angegeben, und verwendet das Filtrat vom Chlorsilber zum Verdünnen der mit Aetzkali, dann mit Salzsäure und Weinsäure erhaltenen klaren Lösung des Rückstandes.

E. Arsenreiche Erze stossen beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali viel Arsendampf aus und geben — wie schon oben erwähnt — weniger deutliche Farbenerscheinungen.

Man vermeidet den Arsen-Verlust beinahe gänzlich, wenn man solche Erze zunächst mit einem Gemenge von Soda und Schwefel im Porzellantiegel schmelzt und erst den beim Aufweichen dieser Schmelze im Wasser verbleibenden Rest an Schwefelmetallen, welche nur geringe Mengen von Arsen und Antimon enthalten, einer Schmelzung mit saurem schwefelsauren Kali unterwirft.

F. Es bietet keine Vortheile dar, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali den Rückstand in Lösung zu bringen, den man erhält, wenn man das zu untersuchende Erz mit Salpeter und Soda aufschliesst und die Schmelze in Wasser aufweicht.

G. An Stelle der Cupellation der zum Zweck der indirecten Bestimmung einiger Elemente erzeugten Niederschläge von Schwefelsilber kann man auch dieselben wiederum durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufschliessen, und aus dem Filtrat der Auflösung dieser Schmelze in Wasser das Silber als Chlorsilber fallen und so wägen.
