III. Anhang.

A. Einige einfache Übungsbeispiele aus der Gewichtsanalyse.

(Zur Erlernung der wichtigsten Handgriffe bei quantitativen Bestimmungen.)

Über *gravimetrische Analyse (Gewichtsanalyse)*, insonderheit ihr Verhältnis zur *titrimetrischen Analyse (Maßanalyse)* s. S. 140 A, B.

Wägungen. Das wichtigste Instrument bei Ausführung quantitativer chemischer Messungen ist die *Wage*. Einige wohl zu beachtende Regeln über ihre Benutzung und Behandlung mögen hier folgen.

Behandlung der analytischen Wage.

1. Zu analytischen Wägungen verwendet man eine sog. „chemische" Wage, mit Arretierung des Balkens und der Schalen und einer Empfindlichkeit auf Teilmilligramme.

   Man stellt zunächst die Wage mit den Fußschrauben nach dem an der Wage angebrachten Senkel oder einer eingesetzten Dosenlibelle ins Lot. Alsdann reguliert man mittels des drehbaren Fähnchens oder der an den Enden des Balkens befindlichen Laufgewichte den Nullpunkt so, daß der Zeiger in der Ruhelage möglichst auf den mittelsten Teilstrich der Skala sich einstellt. Eine kleine Abweichung um einige Zehntel eines Teilstriches nach rechts oder links ist ohne Belang (siehe unter 4).
2. Gewichtsstücke wie Substanz dürfen nur bei *arretierter* Wage aufgesetzt bzw. abgenommen werden.
3. Die zu wägende Substanz ist stets auf *die gleiche Seite der Wage* zu bringen. Man legt am bequemsten *die Substanz stets auf die linke, die Gewichtsstücke auf die rechte Seite.*

   Durch Befolgung dieser Regel eliminiert sich der Einfluß etwaiger Hebelfehler der Wage.
4. Die Substanz ist *nie unmittelbar auf der Wage* zu wägen, sondern stets in einem passenden Gefäße. Man wägt entweder zuerst das Gefäß, dann Gefäß + Substanz, oder aber zuerst Gefäß + Substanz und dann das Gefäß, nachdem die ganze Substanz oder ein Teil derselben aus demselben entnommen ist. Wie man auch verfährt, die Differenz beider Wägungen ist das Gewicht der zu verwendenden Substanz.

Bei Anwendung dieses Verfahrens wird eine falsche Lage oder eine etwaige Verschiebung des Nullpunktes, wofern letztere nur nicht zwischen zwei zusammengehörigen Wägungen erfolgt, einflußlos.

5. Man ermittelt das Gewicht der zu wägenden Substanz zunächst bis auf ein Zentigramm durch direkte Auflage der Gewichtsstücke auf die Schalen. Die Milligramme bzw. Teilmilligramme werden durch Verschiebung des Zentigrammhakens auf dem geteilten Wagebalken bestimmt.

6. Für gewöhnliche chemische Wägungen genügt es, nach aufgelegten Gewichten das Gleichgewicht der Wage als hergestellt anzusehen, wenn der Zeiger nach jeder Seite um eine *fast* gleiche Anzahl Skalenteile ausschlägt. Diesen Zeigerausschlag beschränkt man zur *endgültigen Einstellung* auf die Gleichgewichtslage durch sorgfältiges und ruhiges Wiederauslösen der Wage auf *höchstens drei Skalenteile* nach jeder Seite hin. Hierbei dürfen die Wageschalen nicht pendeln.

7. Tiegel, Gläser u. dgl. dürfen beim Aufbringen auf die Wage nie wärmer sein als die Luft des Wagekastens. Substanz wie Gewichte sind nie mit der Hand, sondern stets mit kleinen Metallzangen anzufassen.

Stets sind zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Man wiederhole die Bestimmungen, falls die Genauigkeit der erzielten Resultate nicht befriedigt.

Bestimmung des Baryums, des Chlors, des Wassers im Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2\,aq.$

Man pulvert eine größere Menge (etwa 5—7 g) reines, kristallisiertes, unverwittertes Salz in einer Reibschale, preßt das Pulver zur Entfernung der in den Kristallen etwa eingeschlossenen Feuchtigkeit mehrmals stark zwischen trockenem Fließpapier ab und bringt dasselbe dann sofort in ein kleines, mit Glasstopfen wohl zu verschließendes leichtes Wägegläschen. Aus diesem Gläschen werden die zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Substanzmengen durch Ausgießen und Zurückwägen des vorher gewogenen Gläschens entnommen. Dieses Verfahren verbürgt bei einer aufeinanderfolgenden Reihe von Bestimmungen die völlige Gleichmäßigkeit des Untersuchungsmaterials. *Es ist bei allen quantitativen Analysen einzuschlagen.*

a) Bestimmung des Baryums. Man löst etwa 0,6—0,7 g Salz in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser und erhitzt auf dem

Wasserbade oder einer Asbestplatte fast zum Sieden. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure, die in einem Reagierzylinder vorher zum Kochen erhitzt wurde, unter Umrühren in die Flüssigkeit. Nachdem die Mischung noch etwa eine Viertelstunde in mäßiger Wärme auf der Asbestplatte gestanden hat, wird der Niederschlag, der sich schwer kristallinisch und vollständig abgesetzt haben muß, auf ein mit Salzsäure und Flußsäure ausgezogenes Filter gebracht. Sodann wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige, in einem Reagierglas gesondert aufzufangende Tropfen des Filtrats mit Baryumchlorid keine Reaktion mehr ergeben.

Man trocknet das Filter im Trichter im Wasserbadtrockenschrank und verascht dasselbe dann mit Inhalt in einem gewogenen, etwas hohen Porzellantiegel. Die Verbrennung des Filters ist vorzunehmen mittels nicht zu großer Flamme und bei *schräggelegtem* Tiegel. Nach dem vollständigen Erkalten des Tiegels im Exsiccator (etwa $^1/_4$ Stunde) wird das Gewicht des Glührückstandes bestimmt.

b) Bestimmung des Chlors. Etwa 0,3—0,4 g Salz werden in einem Becherglase in etwa 100 cc Wasser gelöst; die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und so lange eine Lösung von Silbernitrat unter starkem Umrühren hinzugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, daß unter Klärung der Flüssigkeit der Niederschlag sich zusammenballt. Man setzt dann 1 cc Salpetersäure hinzu, läßt das gefällte Chlorsilber *im Dunkeln* mehrere Stunden lang absitzen, filtriert ab, ebenfalls unter möglichstem Ausschluß des Lichts, und wäscht mit heißem Wasser nach, bis im ablaufenden Wasser Salzsäure keine Trübung mehr hervorbringt.

Nach dem Trocknen des Filters im Wasserbadtrockenschranke bringt man die Hauptmenge des Chlorsilbers in ein auf einem schwarzen Glanzpapier stehendes Uhrglas, bedeckt letzteres mit einem trockenen Becherglase und verascht zunächst das Filter nebst den anhängenden Spuren von Chlorsilber in einem gewogenen Porzellantiegel über kleiner Flamme. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten im Tiegel mit je zwei Tropfen konzentrierter Salpeter- und Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter dem Abzuge verdampft. Alsdann bringt man die im Uhrglase befindliche *Hauptmenge des Chlorsilbers* sowie etwa auf dem Glanzpapier verstreute Anteile desselben in den Tiegel, erhitzt denselben vorsichtig so lange, bis die Masse *eben zu schmelzen beginnt* und wägt nach dem Erkalten.

c) Bestimmung des Kristallwassers. 1—1,5 g Substanz bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel, wägt wieder und erhitzt dann Tiegel mit Inhalt über einer kleinen Flamme sehr gelinde etwa 20 Minuten lang, so daß der Boden des Tiegels nicht zum Glühen kommt. Man läßt erkalten, wägt und wiederholt das Erhitzen und Wägen, bis *keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr zu konstatieren* ist. Der Gewichtsverlust ist Wasser.

Erläuterungen zu obigen Vorschriften. Zu a) Die beschriebene Art der Fällung des Baryumsulfats bezweckt die Erlangung eines grobkörnigen Niederschlags; aus *kalter* Flüssigkeit scheidet nämlich Baryumsulfat so feinpulverig aus, daß dasselbe durch die Filterporen hindurchgeht. Wir finden hier einen Spezialfall einer allgemeinen, für die quantitative Analyse sehr wichtigen Erscheinung: *Die Korngröße feiner Niederschläge wächst durch längeres Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit und Erhitzen.* — Die Veraschung des Filters bei möglichst niedriger Glühtemperatur soll eine Reduktion des SO_4Ba zu BaS durch die Filterkohle hintanhalten. Fürchtet man, daß eine solche doch eingetreten sei, so wird der Glührückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Schwefelsäure, um Verspritzen und Verlust zu vermeiden, vorsichtig in einem v. Baboschen Luftbade abgeraucht.

Zu b) Durch das Licht wird AgCl zu Ag reduziert, und es entsteht dadurch Gewichtsverlust; eine geringfügige Reduktion, die sich fast nie vermeiden läßt, ist jedoch ohne nachweisbaren Einfluß. Wohl jedoch wird beim Veraschen des Filters durch die Filterkohle das dem Filter anhängende Chlorsilber fast völlig zu metallischem Silber reduziert, daher ist die nachträgliche Behandlung der Filterasche mit Salpetersalzsäure vorgeschrieben.

Zu c) Die Wasserbestimmung ist hier nicht eine direkte Wägung des abgeschiedenen Wassers, vielmehr eine Bestimmung des erlittenen Gewichtsverlustes. Derartige *„Differenzbestimmungen"* kommen in der quantitativen Analyse häufiger vor; der endgültige Ablauf des Vorganges läßt sich in solchen Fällen nur, wie auch oben vorgeschrieben, durch wiederholte Kontrollwägungen feststellen.

Berechnung der Analysen.

Die Berechnung quantitativer Analysen auf Grund der Beobachtungsresultate gestaltet sich im allgemeinen recht einfach.

Wir haben z. B. aus p g *kristallisiertem Baryumchlorid* bei obiger Baryumbestimmung P g *Baryumsulfat* abscheiden können. Es fragt sich zunächst, wieviel *Gramm Baryum*, das wir ja bestimmen wollen, *in den gefundenen P g Baryumsulfat* enthalten sind.

Da das Molekulargewicht des SO_4Ba 233,44 beträgt (siehe IV, Taf. 1) und in einer Grammolekel SO_4Ba ein Grammatom Ba

(Atomgewicht 137,37) enthalten ist, so erhalten wir die gesuchte Baryummenge x aus dem Ansatze

$$\underbrace{233{,}44}_{SO_4Ba} : \underbrace{137{,}37}_{Ba} = P : x$$

$$x = P\frac{137{,}37}{233{,}44}. \qquad (1)$$

Man will aber meist nicht die in den *abgewogenen* p g enthaltene Menge Baryum wissen, sondern die in *100 g Chlorbaryum* enthaltene, mit anderen Worten, man will den *Prozentgehalt y des kristallisierten Chlorbaryums an Baryum* kennen lernen.

Diesen findet man weiter mit Hilfe der einfachen Beziehung

$$p : x = 100 : y$$

also

$$y = 100\frac{x}{p}. \qquad (2)$$

In dieser Weise lassen sich mit Hilfe der im Tabellenanhang aufgeführten Atom- bzw. Molekulargewichte der hier in Betracht kommenden Stoffe auch für die nachfolgenden Analysen die nötigen Rechnungen bequem durchführen.

Zahlenbeispiel.

Ein Zahlenbeispiel diene zur Erläuterung und gleichzeitig auch als Muster für die bei quantitativen chemischen Analysen gebräuchliche *Art der Aufzeichnung der Beobachtungen.*

$BaCl_2 + 2$ aq.

1. **Baryumbestimmung.**

Wägeglas mit Salz vorher	25,2342		
„ „ „ nachher	24,6125		
Angewendete Substanz . .	0,6217		
Tiegel + Deckel + SO_4Ba	15,8490		
„ + „ leer	15,2560	entspricht	**Ba 0,3490**
Gefunden SO_4Ba	0,5930		**% Ba 56,1.**

2. **Chlorbestimmung.**

Wägeglas mit Subst. vorher	24,6125		
„ „ „ nachher	24,3020		
Angewendetes $BaCl_2$ . . .	0,3105		
Tiegel + Deckel + AgCl	14,6220		
„ + „ leer	14,2595	entspricht	**Cl 0,08963**
Gefunden AgCl	0,3625		**% Cl 28,9.**

3. **Wasserbestimmung.**

Tiegel + Substanz	16,1540		
„ leer	14,5215		
Angewendete Substanz	1,6325		
Tiegel + Substanz vor dem Glühen			16,1540
„ + „ nach „ „		1. 15,9236	
		2. 15,9120	
		3. 15,9120	15,9120
		Gefunden Wasser	0,2420
		entspricht % **Wasser**	**14,8.**

Die

Ausrechnung der Prozentzahlen

ist, wie auch in diesem Beispiele geschehen, stets nicht weiter als bis auf die erste Dezimale auszudehnen bzw. auf diese abzurunden. Es entspricht dies der Erfahrung, daß mit mittlerer Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführte Analysen bei mehrfacher unabhängiger Wiederholung einer und derselben Bestimmung Abweichungen untereinander bereits in der ersten Dezimale des Prozentgehaltes aufzuweisen pflegen. —

Die

Kontrolle der Richtigkeit

der gefundenen Analysenwerte kann auf verschiedene Weise erfolgen.

1. Analysiert man Salze von konstanter und *bekannter Zusammensetzung*, wie oben das kristallisierte Baryumchlorid, so läßt sich aus der *Formel* des Salzes der *wirkliche* Prozentgehalt an Einzelbestandteilen berechnen und mit den *gefundenen* Prozentgehalten vergleichen.

	Berechnet für $BaCl_2 + 2$ aq	*Gefunden*
Ba	56,24	56,1
Cl	29,02	28,9
H_2O	14,74	14,8
	100,00	99,8

2. Kennt man die Zusammensetzung der Substanz *nicht*, so versagt natürlich dieses Mittel. Werden in solchem Falle *alle Bestandteile* der Substanz bestimmt, so muß bei richtigem Verlauf der Analyse die Summe der gefundenen Prozentzahlen die Zahl 100 ergeben; die Abweichungen von dieser Zahl liefern ein Maß für die Genauigkeit der Analyse. Werden aber nicht alle, sondern nur *einzelne Bestandteile* bestimmt, so kann lediglich eine bei mehrmaliger Wiederholung der gleichen Bestimmung erzielte Übereinstimmung der Befunde eine gewisse Gewähr für die Richtigkeit der Analyse bieten.

Bestimmung des Kupfers im Kupfersulfat. $SO_4Cu + 5$ aq.

Man löst etwa 1—1,5 g kristallisiertes Kupfersulfat in einer Porzellanschale in etwa 200 cc Wasser, erhitzt die Lösung auf einer Asbestplatte beinahe zum Sieden und fügt dann unter Um-

rühren einige Kubikzentimeter reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Es fällt schwarzbraunes, sich rasch absetzendes Kupferoxyd. Man gießt die überstehende Flüssigkeit, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter tunlichst weit ab, durchmischt den Niederschlag in der Schale mit etwa 100 cc heißen Wassers, gießt nach dem Absitzen wieder durch das Filter und wiederholt dieses Auswaschen noch ein- oder zweimal. Endlich bringt man das Kupferoxyd auf das Filter und beendigt dort das Auswaschen mit heißem Wasser.

Sollten sich, was zuweilen vorkommt, Teilchen des Kupferoxyds durch Reiben mit einer Gummifahne aus der Schale nicht entfernen lassen, so löse man dieselben in einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, spüle diese Lösung unter Nachwaschen mit wenig Wasser in den *gewogenen* Porzellantiegel, in welchem man später das Glühen des Kupferoxyds vorzunehmen gedenkt, und verdampft die geringe Flüssigkeitsmenge *auf dem Wasserbade* zur Trockne. Beim späteren Glühen gehen die kleinen Mengen Kupfernitrat ohne weiteres in Kupferoxyd über.

Nach dem Trocknen des Filters nebst Inhalt wird, wie oben bei der Chlorsilberfällung beschrieben, die Hauptmenge des Kupferoxyds auf einem Uhrglase aufgehoben und zuerst im Tiegel das Filter verascht. Dann fügt man die Hauptmenge des Kupferoxyds hinzu und glüht gelinde (bei schwacher Rotglut). Die Wägung des CuO muß etwas rasch erfolgen, eventuell wiederholt werden, da Kupferoxyd leicht etwas Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Erläuterungen. Bei Fällung mit Natronlauge ist ein größerer Überschuß des Alkalis zu vermeiden, da in einem großen Überschuß von Alkali das Kupferoxyd zum Teil sich löst. — Das Auswaschen erfolgt in der Schale durch öfteres Abgießen, „Dekantieren", da das durch Alkali gefällte Kupferoxyd hartnäckig etwas Alkali zurückhält, von welchem es durch bloßes Auswaschen *auf dem Filter* kaum befreit werden kann. — Das Glühen darf nicht bei zu hoher Temperatur vorgenommen werden, weil bei zu starkem Glühen sich leicht etwas Kupferoxydul, Cu_2O, bildet. — Die Fällungsoperation führt man in einer Porzellanschale, nicht in Glas aus, weil alkalische Flüssigkeiten das Porzellan viel weniger angreifen als das Glas; saure Lösungen verhalten sich gegenüber den beiden Gefäßmaterialien umgekehrt.

Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberchlorid. $HgCl_2$.

Das Quecksilber soll in Quecksilbersulfid, HgS, übergeführt und als solches gewogen werden. Man löst etwa ein Gramm

reines Quecksilberchlorid in etwa 200 cc Wasser, am besten in einem Erlenmeyerschen Kolben, leitet Schwefelwasserstoff ein und erhitzt nach eingetretener Fällung unter ständigem Weitereinleiten von Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit sich geklärt und das Schwefelquecksilber sich völlig abgeschieden hat. Alsdann filtriert man auf einem, am besten „gehärteten", *vorher getrockneten und gewogenen Filter* ab (s. unten). Nach dem völligen Auswaschen des Filterinhaltes (Prüfung des Waschwassers mit NO_3Ag) wird das im Niederschlag befindliche Wasser durch mehrmaliges Auffüllen des Filters mit absolutem Alkohol verdrängt. Endlich wird Filter und HgS-Inhalt bei 105° zum konstanten Gewicht gebracht.

Eine Entwässerung des Niederschlags durch Glühen, wie bei den früheren Bestimmungen, ist in diesem Falle wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindungen natürlich ausgeschlossen.

Erläuterungen. Das Trocknen des zu wägenden Filters erfolgt mit Hilfe von zwei passenden, aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern, die durch eine federnde Messingdrahtklemme zusammengepreßt werden können, oder auch in einem größeren weiten, mit Schliffstopfen versehenen Wägegläschen. Man trocknet im Luftbad bei 105°, etwa eine halbe Stunde, auf einem der Uhrgläser oder im offenen Wägeglas und schließt beim Herausnehmen sofort mit der Klemme oder dem Stopfen. Nach dem Erkalten im Exsiccator pflegt man summarisch das Gewicht des ganzen Systems zu bestimmen; die ganze Operation des Trocknens, bei welcher wegen der *Hygroskopizität des Filtrierpapiers* mit besonderer Sorgfalt zu verfahren ist, wird sodann bis zur Erzielung der Gewichtskonstanz wiederholt.

Bestimmung der Phosphorsäure im Natriumphosphat. $PO_4HNa_2 + 12\,aq.$

Die *Phosphorsäure* soll in Form von wasserfreiem Magnesiumpyrophosphat, $P_2O_7Mg_2$, gewogen werden. Man löst etwa 0,6 bis 0,7 g unverwittertes Salz in etwa 50 cc Wasser auf und versetzt mit so viel Molybdänlösung, daß die in letzterer Lösung vorhandene Molybdänsäure etwa das 30fache der zu fällenden Phosphorsäure (P_2O_5) beträgt (s. Erläuterungen). Die Flüssigkeit wird mit dem gelben Niederschlage (Versuch 167) mehrere Stunden nicht höher als auf 60° erwärmt. Dann zieht man vorsichtig von der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit etwa 10 cc heraus und erwärmt dieselben nach Zusatz von 5 cc Molybdänlösung in einem Reagierzylinder noch einige Zeit. Scheidet sich dann kein Niederschlag mehr ab, so genügte die Molybdänlösung und die Fällung ist beendet; andernfalls müßte der Inhalt

des Reagierzylinders zur Hauptmenge zurückgegeben und diese von neuem mit Molybdänlösung versetzt werden. Man filtriert den Ammoniumphosphomolybdatniederschlag ab und wäscht ihn mit der zur Fällung benutzten Molybdänlösung, die man vorher auf das Fünffache ihres Volums mit Wasser verdünnt hat, aus.

Alsdann wird derselbe auf dem Filter in erwärmtem, etwa 2—3 prozentigem Ammon aufgelöst, das Filter gut ausgewaschen, wobei man durch jedesmaliges vollständiges Ablaufenlassen Sorge trägt, mit möglichst wenig Waschflüssigkeit auszukommen, und das gesamte Filtrat *tropfenweise* mit einer zur Ausfällung der Phosphorsäure genügenden Menge Magnesiamischung (Versuch 166) versetzt. Während des Ausfällens ist stets umzurühren, jedoch ohne daß die Wände des Fällungsgefäßes mit dem Glasstab berührt werden. Man bringt dann noch etwa $^1/_4$ des Volums der gesamten Flüssigkeit an starker Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,91, Ammongehalt 25%) hinzu und überläßt das wohlbedeckte Gemisch 12 Stunden sich selbst. Der schwere kristallinische Niederschlag ($PO_4NH_4Mg + 6$ aq) wird abfiltriert, mit Hilfe der bereits durchgelaufenen Flüssigkeit vollständig auf das Filter übergeführt und dann mit etwa 2 prozentiger Ammonlösung ausgewaschen, bis im Filtrat nach Übersättigung mit Salpetersäure Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr liefert.

Nach dem Trocknen bringt man Niederschlag mit Filter in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt das Ganze mit zuerst recht kleiner Flamme längere Zeit und steigert erst allmählich die Temperatur zur vollen Glühhitze. Sollte das restierende Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ nicht vollständig weiß sein, so ist dasselbe mit konzentrierter Salpetersäure zu befeuchten, auf dem Wasserbade einzutrocknen und mit aufgelegtem Deckel von neuem zu glühen. Eine Wiederholung dieses Verfahrens führt sicher zum Ziele.

Aus dem Gewicht des Magnesiumpyrophosphats, $P_2O_7Mg_2$, kann die vorhandene Phosphorsäure entweder als *Anhydrid*, P_2O_5, *berechnet* werden, wie meist üblich, oder auch als PO_4, als *Phosphatjon*.

Erläuterungen. Ein Gramm kristallisiertes Natriumphosphat mit etwa 0,2 g P_2O_5 würde, wie sich aus der Formel des *Ammoniumphosphomolybdates* ergibt, von einer Ammonmolybdatlösung, die, wie üblich, im Liter 60 g dieses Salzes, also etwa 50 g Molybdänsäure enthält, rund 100 cc zur Fällung gebrauchen.