d) Auch durch's Glühen mit Borsäure werden die kohlensauren Salze vollständig zersetzt. Graf Schaffgotsch hat hiezu das doppelt borsaure Natron empfohlen. Man schmilzt 2 bis 7 Gramme Borraxglas in einem etwa 18 Gramme haltenden Platintiegel über der Weingeistlampe, bringt hierauf in den nach dem Erkalten tarirten Tiegel eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes, schmilzt von neuem und erfährt endlich die Quantität der Kohlensäure durch den Gewichtsverlust beim Wiederwiegen des Tiegels mit seinem Inhalte.

Dritte Gruppe.

Alkalien.

1. Kali.

Erkennung. Bei der Prüfung auf Kali neutralisirt man dasselbe mit Salzsäure oder auch mit einer andern Säure, wenn es nicht schon als ein Kalisalz zur Untersuchung vorliegt.

a) Kohlenstickstoffsäure erzeugt mit Kalisalzen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der erst in 260 Theilen heissem Wasser löslich ist.

b) Platinchlorid giebt ebenfalls damit einen gelben, in Weingeist unlöslichen und in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag.

c) Weinsäure fällt das Kali in Gestalt eines weissen, krystallinischen Präcipitats, als saures weinsaures Kali, doch ist es nothwendig, dass die Weinsäure im Ueberschuss angewendet werde und die Flüssigkeit nicht stark verdünnt sei. Das Eintreten des Niederschlags wird durch's Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit beschleunigt. In freien Mineralsäuren und in Alkalien, auch in essigsaurem Natron ist der Niederschlag auflöslich.

d) Kieselflusssäure bewirkt einen farblosen, gelatinösen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, in Salz- und Salpetersäure aber schwerlöslich ist.

e) Vor dem Löthrohre färben die Kalisalze, besonders Jod-, Brom- und Chlorkalium, den Saum der Flamme auf Platindrath violett, auch zeigen sich die Kalisalze leichtschmelzbar.

Quantitative Bestimmung. Sie kann auf verschiedene Weise, nach Umständen, bewerkstelligt werden.

a) Durch Platinchlorid wird das Kali mit Genauigkeit bestimmt, wenn die Lösung mit etwas Salzsäure angesäuert worden und das Ganze nach der Fällung bis beinahe zur Trockne abgedampft wird. Wäscht man den Rückstand mit 60% haltigem Weingeist aus, so hinterbleibt Kaliumplatinchlorid, während das überschüssig angewandte Platinchlorid, so wie auch Chlornatrium, wenn solches vorhanden, was gewöhnlich der Fall ist, da man in der Regel zur Trennung des Kalis vom Natron das Platinchlorid anwendet, vom Weingeiste aufgenommen wird. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen im Wasserbade gewogen und auf Chlorkalium

berechnet, aus dessen Gewichtsmenge hierauf das Kali ebenfalls durch Rechnung gefunden wird.

9 Gran Kaliumplatinchlorid enthalten **2,75085** Chlorkalium und entsprechen **1,74006** Kali.

Bei der Bestimmung des Kali durch Platinchlorid müssen Ammoniaksalze vermieden werden, da diese damit einen ähnlichen gelben Niederschlag geben; auch dürfen die Lösungen nicht sehr verdünnt sein.

b) Kann man das Kali frei von andern Basen als Chlorkalium erhalten, so hat man es nur in einem bedeckten Platintiegel vorsichtig zu schmelzen und aus seiner Gewichtsmenge das Kali zu berechnen. **74,72** Chlorkalium entsprechen **47,26** Kali.

Schwefelsaures Kali wird auf ähnliche Weise bestimmt. Enthält dasselbe jedoch freie Schwefelsäure, so muss man dieselbe vorsichtig durch Hinzubringen von kleinen Stückchen kohlensauren Ammoniaks entfernen, wobei man den Tiegel leicht bedeckt. **87,41** geschmolzenes neutrales schwefelsaures Kali enthalten **47,26** Kali.

Trennung des Kalis vom Natron.

Diese Trennung kömmt häufig bei der Analyse der erdigen Fossilien und der Salzwasser vor. Nachdem man die Erden und Metalloxyde gesondert hat, wie am geeigneten Orte angeführt wird, verwandelt man die genannten Alkalien in Chloride, wenn sie nicht bereits schon als solche vorhanden sind, verdampft ihre Lösung bis zur Trockne, glüht und bestimmt ihr Gesammtgewicht. Man fällt nun in vorbeschriebener Weise das Kali durch Platinchlorid und berechnet aus dem erhaltenen Platinchloridkalium die Quantität des Chlorkaliums. Das Gewicht desselben vom Gesammtgewichte der analysirten Chloride subtrahirt, giebt als Differenz das Gewicht des Chlornatriums.

2. Natron.

Ermittelung. Man hat für das Natron keine so entscheidenden Reagenzien wie für das Kali, nur das antimonsaure Kali, wie bereits bei diesem Salze in der Reagenzienlehre angeführt worden ist, giebt damit krystallinische Niederschläge, jedoch auch mit den alkalischen Erden, die deshalb zuvor entfernt werden müssen.

Vor dem Löthrohre schmelzen die Kalisalze schwerer als die Natronsalze und letztere, besonders das Chlornatrium, färben auf Platindrathe die äussere Flamme intensiv gelb, wie dies der Fall auch bei der Alkoholflamme ist, wenn sie ein Natronsalz enthält.

Quantitative Bestimmung. Man verschafft sich entweder Chlornatrium oder neutrales schwefelsaures Natron, nach der beim Kali angeführten Weise und berechnet aus dem Gewichte der geschmolzenen Salze die Quantität des Natrons, oder man bestimmt seine Menge nach der beim Kali „Trennung des Kalis vom Natron“ angeführten Methode.

58,78 Chlornatrium enthalten **35,47** Chlor und **23,31** Natrium und

entsprechen 31,32 Natron. 71,47 wasserfreies schwefelsaures Natron enthalten 31,32 Natron.

3. Lithion.

Erkennung. Die Lithionsalze sind grossentheils an der Luft zerfliesslich; leichter schmelzbar als die Kali- und Natronsalze und färben auf Platindrathe vor dem Löthrohre die Flamme karminroth. Kohlensaures Lithion erscheint als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Chlorlithion ertheilt der Alkoholflamme, besonders beim Umrühren, eine prächtig karminrothe Farbe. Das beste Reagenz dafür ist das durch Ammoniak basisch gemachte phosphorsaure Natron, welches damit einen weissen Niederschlag aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion giebt, doch hat man vorher alkalische Erden, insbesondere Talkerde zu entfernen.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt das Lithion in Chlorlithium, oder in schwefelsaures Lithion, schmilzt die Salze und berechnet aus ihrer Gewichtsmenge die Quantität des Lithions. 48,35 Chlorlithium enthalten 12,88 Lithium und entsprechen 20,89 Lithiumoxyd oder Lithion. 61,04 wasserfreies schwefelsaures Lithion enthalten 20,89 Lithion.

Weniger genau ist die quantitative Bestimmung des Lithions aus dem phosphorsauren Natronlithion, das man bei der Trennung des Lithions von Kali oder Natron sich herstellt. 9 Gran dieses scharf im Wasserbade getrockneten Salzes enthalten 1,11429 Lithion.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron.

Man verwandelt diese Basen im Chloride, glüht sie u. bestimmt ihr Gesammtgewicht. Nachdem sie wieder in Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure angesäuert worden, fällt man zunächst durch Platinchlorid das Kali und berechnet wie bereits früher angezeigt wurde, aus dem erhaltenen Chlorplatinkalium die Quantität des Kali. Die rückständige Flüssigkeit wird hierauf zur Trockne abgedampft und geglüht, sodann mit Wasser ausgelaugt, wo das Platin zurückbleibt, Chlornatrium und Chlorlithium aber in Auflösung übergehen. Nachdem man nun die Flüssigkeit durch Ammoniak basisch gemacht hat, präcipitirt man durch phosphorsaures Natron das Lithion und berechnet abermals aus dem Gewichte des Präcipitats die Menge des Lithions. Berechnet man endlich das gewonnene Kali und Lithion zu Chloriden, und subtrahirt das Gewicht derselben vom Gesammtgewichte der in Untersuchung genommenen Chloride, so drückt das Fehlende das Gewicht des Chlornatriums aus, das man nun ebenfalls auf Natron, wenn es erforderlich, berechnen kann.

4. Ammoniak.

Erkennung. Die in Wasser löslichen Ammoniaksalze geben mit überschüssiger Weinsäure einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Ammoniak, mit Platinchlorid aber ein gel-

bes Präcipitat aus Platinchlorid mit Chlorammonium bestehend. Mit Kalk-, Kali- oder Barythydrat in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht, entwickeln sie Ammoniakgas, das sich durch weisse Nebel (Salmiak) an der Mündung der Gasleitungsröhre kund giebt, wenn man derselben ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen nähert. Leitet man das Gas in Wasser, das einige Tropfen salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung enthält, so erfolgt von sich abscheidendem Quecksilberoxydul entweder nur eine grauschwarze Trübung, oder auch wohl ein schwarzer Niederschlag.

Die meisten Ammoniaksalze werden beim Erhitzen im Platinlöffelchen verflüchtigt.

Quantitative Bestimmung. Sie erfordert grosse Genauigkeit bei der Ausführung der dazu erforderlichen Operationen, und läuft immer auf die Bildung des Ammonium-Platin-Chlorids hinaus, das man sorgfältig zu sammeln, zu trocknen und zu wägen hat, um aus seiner Gewichtsmenge die Quantität des Ammoniaks zu berechnen, oder das man auch durch's Glühen zersetzt und aus dem Gewichte des zurückbleibenden metallischen Platins das Gewicht des Ammoniaks ermittelt. Die Ammoniaksalzlösungen müssen bei der Fällung dieses Doppelsalzes möglichst concentrirt und mit etwas Salzsäure angesäuert sein, das Präcipitat aber, dem man zur vollständigen Absonderung eine mehrstündige Ruhe gönnen muss, wird am zweckmässigsten mit einer Mischung von 6 Theilen Alkohol von 8% und 1 Theil Aether ausgesüsst. Ist das Ammoniaksalz in Weingeist löslich, so präcipitirt man aus einer solchen Lösung mit einer ebenfalls in Weingeist gemachten Lösung von Platinchlorid.

Hat man das Ammoniak erst aus andern Ammoniaksalzen abzuscheiden, so glüht man dieselben mit einem Gemeng von Aetznatron mit Aetzkalk oder Aetzbaryt, bedeckt das Gemeng noch mit einer Lage von Kalk- oder Barythydrat in einem Kölbchen oder in einer pyrochemischen Glasröhre, und lässt das Gas erst durch eine mit Stückchen von Aetzkali angefüllte Glasröhre in ein Gefäss mit gewässerter Salzsäure treten, wobei man die Leitungsröhre nur unter die Oberfläche der Salzsäure reichen lässt. Das Gas wird rasch absorbirt und die letzten noch etwa in der Kaliröhre befindlichen kleinen Antheile werden durch's Saugen vollends in die Salzsäure übergeführt. Die Flüssigkeit wird hierauf durch's Verdunsten concentrirt und mit Platinchlorid, wie oben angezeigt wurde, behandelt.

Leitet man das Ammoniakgas in Alkohol und setzt nachher Schwefelsäure zu, so setzt sich schwefelsaures Ammoniak ab, das in Alkohol unauflöslich ist und nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet und gewogen werden kann.

223,43 Chlorplatinammonium ($A_2 Pt + Cl NH_4$) enthalten 98,84 metallisches Platin und 18,18 Ammonium, oder sie entsprechen 17,18 Ammoniak, oder 14,18 Stickstoff. Hat man aus dem Gewichte des nach dem Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibenden metallischen Platins das Ammoniak zu berechnen, so zeigen 98,84 Platin 17,18 Ammoniak oder 14,18 Stickstoff an. Bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Körper wird nach einer von Will und Varrentrapp angegebenen Methode die organische Substanz mit einem Gemenge von Aetzkalk und Aetznatron verbrannt, wobei der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak sich vereinigt, das im Liebigschen Kugelapparate in Salzsäure aufgefan-

gen, und, wie Oben angeführt, nachher durch Platinchlorid gefällt wird. Hiebei ist der Stickstoff aus dem Präcipitate nach dem mitgetheilten Verhältniss zu berechnen.

Vierte Gruppe.

Erdähnliche Alkalien und Erden.

1. Kalk.

Erkennung. Der Kalk, der in kaltem Wasser schwerlöslich ist, in heissem Wasser aber sich noch weit weniger löst, scheidet sich deshalb beim Erhitzen einer kaltbereiteten Lösung (aus dem sogenannten Kalkwasser) zum Theil krystallinisch aus; auch wird seine Lösung durch Kohlensäure und durch Oxalsäure zersetzt und kohlensaurer oder oxalsaurer Kalk als ein weisses Präcipitat abgeschieden.

Die in Wasser löslichen Kalksalze werden zersetzt durch kohlensaure, oxalsaure und phosphorsaure Alkalien, indem sich unlöslicher kohlensaurer, oxalsaurer oder phosphorsaurer Kalk bildet. Die Oxalsäure ist ein so empfindliches Reagenz für Kalk, dass sie sogar, bei Anwesenheit von freiem Ammoniak, die schwefelsaure Kalkauflösung zerlegt. Diese Niederschläge sind sämmtlich auflöslich in Salzsäure und Salpetersäure. Es ist deshalb nothwendig, dass bei der Prüfung auf Kalk durch vorgedachte Reagenzien etwa frei vorhandene Salpeter- oder Salzsäure erst durch Ammoniak abgestumpft werde.

Chlornatrium und salpetersaurer Kalk sind in Alkohol löslich und färben die Flamme desselben gelblichroth. Eine gleiche Farbe ertheilen Kalksalze auch der Löthrohrflamme, doch sind dieselben sehr schwer schmelzbar und erzeugen, wenn sie durch's Schmelzen partiell zersetzt und basisch geworden sind, besonders aber der Aetzkalk, vor dem Sauerstoffgasgebläse, ein intensiv weisses Licht.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt den Kalk aus seinen Verbindungen mit Salzsäure oder Salpetersäure, nachdem man sich von der Abwesenheit von Kalk, Baryt und Strontiasalzen überzeugt hat, unter Mitwirkung von Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak, erwärmt zur bessern Absonderung des gebildeten oxalsauren Kalks die Flüssigkeit, sammelt nach gehörigem Auswaschen den Niederschlag und erhitzt ihn in einem tarirten Platinschälchen bis zum schwachen Glühen. Die Oxalsäure wird dadurch zerstört und kohlensaurer Kalk gebildet, den man wiegt und aus seinem Gewichte die Quantität des Kalks berechnet. Bei zu starkem Glühen entweicht etwas Kohlensäure, daher ist es gut, wenn man denselben nach dem Glühen mit einer konzentrirten kohlensauren Ammoniaklösung befeuchtet und bis zum Entfernen derselben nochmals erhitzt. Durch anhaltendes starkes Glühen gelingt es zwar, die Kohlensäure gänzlich auszutreiben, allein dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen, da bei der hohen dazu erforderlichen Temperatur leicht mechanisch etwas Kalk mit fortgerissen wird.

Man kann den Kalk auch in schwefelsauren Kalk verwandeln und aus dessen Gewicht nach dem Glühen die Quantität des Kalks berechnen.