

Über die Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums.

Von

L. Szebellédy.

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.

Bestimmung des Calciums.

In einer vor einigen Jahren erschienenen Abhandlung beschäftigte sich L. W. Winkler¹⁾ mit der gravimetrischen Bestimmung des Calciums. — Zur Bestimmung des Calciums wird wie folgt verfahren:

«Die 100 *ccm* betragende, höchstens 0,1 *g* Calcium enthaltende neutrale Lösung wird mit 3,0 *g* Ammoniumchlorid und 10 *ccm* n-Essigsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird bis zum Aufkochen erhitzt, dann allmählich 20 *ccm* 2,5 %ige Ammoniumoxalatlösung hinzugefügt; man hält die Flüssigkeit noch weiterhin etwa 5 Minuten lang in ruhigem Sieden. Tags darauf wird der auf den Wattebausch gebrachte Niederschlag mit 50 *ccm* kaltem Wasser ausgewaschen. Werden die letzten Anteile des Waschwassers abgesaugt, so genügen zum Trocknen kleiner Niederschlagsmengen 2—3 Stunden, für grössere Niederschlagsmengen 3—4 Stunden. Das Trocknen erfolgt bei 100°; es bleibt $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurück.»

Mit der Nachprüfung dieses Verfahrens beschäftigte sich D. Grózer²⁾; die von ihm gefundenen Verbesserungswerte sind für das $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wie folgt:

| Gewicht des Niederschlages | Verbesserungswert | Gewicht des Niederschlages | Verbesserungswert |
|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| 0,40 <i>g</i> | — 0,6 <i>mg</i> | 0,15 <i>g</i> | — 0,3 <i>mg</i> |
| 0,35 „ | — 0,5 „ | 0,10 „ | — 0,2 „ |
| 0,30 „ | — 0,4 „ | 0,05 „ | — 0,1 „ |
| 0,25 „ | — 0,4 „ | 0,02 „ | + 0,1 „ |
| 0,20 „ | — 0,3 „ | 0,01 „ | + 0,3 „ |

Es wurde untersucht, ob statt des Ammoniumoxalats Kaliumoxalat als Fällungsmittel verwendet werden kann. Zu den Versuchen wurde eine Calciumchloridlösung benutzt, die in 1000 *ccm* 17,8788 *g* reinstes $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthielt. Es wurden Anteile von 50,03 *ccm* abgemessen; in der ersten Versuchsreihe wurde die Fällung mit 20 *ccm* 2,5 %iger

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, I, 187 und 203 (1918).

²⁾ Dissertation in ungarischer Sprache (1922).

Ammoniumoxalatlösung, in der zweiten Versuchsreihe mit 10 *ccm* 10⁰/₀iger Kaliumoxalatlösung ausgeführt; die gefundenen Mengen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ waren folgende:

| Fällungsmittel Ammoniumoxalat- lösung | Fällungsmittel Kaliumoxalat- lösung |
|---|---|
| 0,2986 <i>g</i> | 0,2985 <i>g</i> |
| 0,2988 " | 0,2989 " |
| 0,2990 " | 0,2984 " |
| 0,2982 " | 0,2983 " |
| 0,2986 " | 0,2987 " |
| 0,2984 " | 0,2980 " |
| Mittelw. 0,2986 <i>g</i> | Mittelw. 0,2985 <i>g</i> |

Als Fällungsmittel kann man also das Ammoniumoxalat durch das in Wasser reichlicher lösliche Kaliumoxalat vorteilhaft ersetzen.

Bestimmung des Strontiums.

Nach L. W. Winkler¹⁾ lässt sich das Strontium am besten als $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmen. Die Ausführungsform der Bestimmung ist folgende: «Die 100 *ccm* betragende, höchstens 0,5 *g* Strontiumsalz enthaltende neutrale Lösung wird mit 1 *ccm* n-Essigsäure angesäuert, bis zum Aufkochen erhitzt und tropfenweise mit 10 *ccm* 10⁰/₀iger Kaliumoxalatlösung versetzt. Am anderen Tage wird der Niederschlag im Kelchtrichter²⁾ gesammelt. Zum Auswaschen werden 50 *ccm* mit Strontiumoxalat gesättigtes Wasser genommen. Hat man den letzten Anteil des Waschwassers durch Absaugen entfernt, so genügen zum Trocknen bei 100⁰ etwa 2 Stunden.»

Die Verbesserungswerte sind in der entsprechenden Tafel für Niederschlagsmengen von 0,03 – 0,30 *g* angegeben. Es erschien zweckmäßig, die Tafel auch auf andere Niederschlagsmengen auszudehnen. Die Fällung wurde nach Vorschrift (s. o.) ausgeführt. Es wurde ferner ein kleines Stückchen Nickelblech zur Verhinderung des Siedeverzuges in die Flüssigkeit gegeben. Zu den Versuchen wurde eine Lösung benutzt, die in 1000 *ccm* 6,0315 *g* Strontiumnitrat enthielt. Es wurden von der Lösung Anteile von 100,06, 50,03, 25,04 und 2,00 *ccm* abgemessen; letztere drei Proben wurden auf 100 *ccm* verdünnt. Die

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 31, 80 (1918).

²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 30, 251 (1917); vergl. diese Ztschrft. 57, 237 (1918).

berechneten Niederschlagsmengen sind; 0,5522, 0,2761, 0,1382 und 0,0111 g $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; die gefundenen waren diese:

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| 0,5516 g | 0,2751 g | 0,1372 g | 0,0095 g |
| 0,5513 " | 0,2751 " | 0,1372 " | 0,0092 " |
| 0,5515 " | 0,2752 " | 0,1369 " | 0,0091 " |
| 0,5513 " | 0,2756 " | 0,1373 " | 0,0092 " |
| 0,5521 " | 0,2752 " | 0,1370 " | 0,0086 " |
| 0,5515 " | 0,2750 " | 0,1373 " | 0,0091 " |
| 0,5516 g | 0,2752 g | 0,1372 g | 0,0091 g |

Die Verbesserungswerte berechnen sich aus diesen Zahlen wie folgt:

| Gewicht des Niederschlag | Verbesserungswerte | |
|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | nach L. W. Winkler | nach meinen Versuchen |
| 0,55 g | — | + 0,7 mg |
| 0,50 " | — | + 0,7 " |
| 0,45 " | — | + 0,8 " |
| 0,40 " | — | + 0,8 " |
| 0,35 " | — | + 0,8 " |
| 0,30 " | + 0,8 mg | + 0,9 " |
| 0,25 " | + 0,9 " | + 0,9 " |
| 0,20 " | + 1,0 " | + 1,0 " |
| 0,15 " | + 1,1 " | + 1,0 " |
| 0,10 " | + 1,2 " | + 1,1 " |
| 0,05 " | + 1,3 " | + 1,3 " |
| 0,03 " | + 1,4 " | + 1,5 " |
| 0,02 " | — | + 1,7 " |
| 0,01 " | — | + 2,0 " |

Die von L. W. Winkler errechneten Zahlen, verglichen mit den oben gefundenen, zeigen untereinander höchstens 0,1 mg Abweichung. Fast dasselbe ist der Fall bei der Bestimmung des Bariums als Chromat (s. w. u.). Daraus folgt, dass der individuelle Versuchsfehler bei den Winklerschen Verfahren nicht mehr als 0,1—0,2 mg beträgt.

Es wurde untersucht, ob bei der Bestimmung des Strontiums als $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ das Trocknen auch bei Zimmerwärme ausgeführt werden kann. Der Kelchtrichter wurde in üblicher Weise hergerichtet, mit Wasser benetzt und dieses mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Dann wurde der Kelchtrichter mit etwa 10 ccm durch Destillieren gereinigtem Aceton behandelt und auch dieses abgesaugt. Hierauf wurde noch 5 Minuten lang ein kräftiger Luftstrom durch den Watte-

bausch gesaugt. Die Luft wurde vorher unter Verwendung der Winkler'schen Vorrichtung¹⁾ über krystallisiertes Calciumchlorid geleitet. Das weitere Trocknen erfolgte etwa 24 Stunden in einem Exsiccator, welcher mit krystallisiertem Calciumchlorid beschickt war. Das Wägen gelangte in geschlossenen Wägegläsern zur Ausführung. Die Fällung erfolgte nach Vorschrift (s. w. o.). Der Niederschlag wurde in ähnlicher Weise wie der Wattebausch behandelt. Die zu den Versuchen benutzte Lösung enthielt in 1000 *ccm* 5,4664 *g* Strontiumnitrat. Es gelangten von der Lösung Anteile von 100,06, 50,03, 25,04 und 5,04 *ccm* zur Abmessung; letztere drei Proben wurden auf 100 *ccm* verdünnt. Die berechneten Niederschlagsmengen sind 0,5006, 0,2503, 0,1253, 0,0252 *g* $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die gefundenen:

| | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,5016 <i>g</i> | 0,2501 <i>g</i> | 0,1246 <i>g</i> | 0,0240 <i>g</i> |
| 0,5006 " | 0,2508 " | 0,1250 " | 0,0249 " |
| 0,5004 " | 0,2498 " | 0,1249 " | 0,0238 " |
| 0,5014 " | 0,2498 " | 0,1247 " | 0,0241 " |
| 0,5006 " | 0,2502 " | 0,1250 " | 0,0243 " |
| 0,5004 " | 0,2503 " | 0,1244 " | 0,0248 " |
| <u>0,5008 <i>g</i></u> | <u>0,2502 <i>g</i></u> | <u>0,1248 <i>g</i></u> | <u>0,0243 <i>g</i></u> |

Die aus diesen Zahlen berechneten Verbesserungswerte sind in folgenden Zahlenreihen enthalten:

| Gewicht des Niederschlages | Verbesserungswerte |
|----------------------------|--------------------|
| 0,50 <i>g</i> | — 0,2 <i>mg</i> |
| 0,45 " | — 0,2 " |
| 0,40 " | — 0,2 " |
| 0,35 " | — 0,1 " |
| 0,30 " | ± 0,0 " |
| 0,25 " | + 0,1 " |
| 0,20 " | + 0,2 " |
| 0,15 " | + 0,4 " |
| 0,10 " | + 0,6 " |
| 0,05 " | + 0,8 " |
| 0,03 " | + 0,9 " |
| 0,02 " | + 1,0 " |

Nach dem analytischen Lehrbuch von F. P. Treadwell²⁾ krystallisiert Strontiumoxalat mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und wird erst durch Trocknen bei 100° in Monohydrat übergeführt. Nach meinen Versuchen

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 31, I, 214 (1918).

²⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 10. Aufl., S. 64 (1922).

wird Strontiumoxalat bei Siedehitze aus essigsaurer Lösung als Monohydrat gefällt.

Bestimmung des Bariums.

Das Barium lässt sich am besten als Chromat bestimmen, da fremde Salze bei diesem Verfahren am wenigsten stören. Sehr kleine Mengen bestimmt man als Sulfat. Bei der Bestimmung als Bariumchromat arbeitet man nach L. W. Winkler¹⁾ wie folgt: «Die 100 *ccm* tragende Lösung wird mit 10 *ccm* n-Essigsäure angesäuert, bis zum Aufkochen erhitzt und tropfenweise mit 10 *ccm* 10⁰/₁₀iger Kaliumchromatlösung versetzt. Man erhält die Flüssigkeit 2—3 Minuten in ruhigem Sieden, lässt bis Tags darauf stehen und sammelt den Niederschlag auf einem Wattebausch; gewaschen wird mit 50 *ccm* kaltem Wasser, getrocknet bei 132⁰.» Die Verbesserungswerte sind für 0,03—0,30 *g* schwere Niederschlagsmenge berechnet.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung benutzt, welche in 1000 *ccm* 6,2824 *g* BaCl₂ · 2H₂O enthielt. Es wurden Anteile von 50,03, 25,04 und 2,00 *ccm* abgemessen und auf 100 *ccm* verdünnt, entsprechend 0,3260, 0,1632 und 0,0130 *g* BaCrO₄. Die Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

| | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,3260 <i>g</i> | 0,1628 <i>g</i> | 0,0113 <i>g</i> |
| 0,3256 « | 0,1629 « | 0,0108 « |
| 0,3258 « | 0,1630 « | 0,0120 « |
| 0,3258 « | 0,1631 « | 0,0105 « |
| 0,3260 « | 0,1630 « | 1,0105 « |
| 0,3259 « | 0,1626 « | 0,0111 « |
| <u>0,3258 <i>g</i></u> | <u>0,1629 <i>g</i></u> | <u>0,0110 <i>g</i></u> |

Die aus diesen Zahlen berechneten Verbesserungswerte sind in der folgenden Tafel mit den früher gefundenen Verbesserungswerten verglichen:

| Gewicht des Niederschlages | Verbesserungswerte | |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|
| | nach L. W. Winkler | nach meinen Versuchen |
| 0,30 <i>g</i> | + 0,2 <i>mg</i> | + 0,2 <i>mg</i> |
| 0,25 „ | + 0,1 „ | + 0,2 „ |
| 0,20 „ | + 0,1 „ | + 0,2 „ |
| 0,15 „ | + 0,1 „ | + 0,3 „ |
| 0,10 „ | + 0,3 „ | + 0,3 „ |
| 0,05 „ | + 0,6 „ | + 0,7 „ |
| 0,03 „ | + 0,7 „ | + 1,0 „ |
| 0,01 „ | — | + 2,0 „ |

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 30, I, 301 (1917); vergl. diese Ztschrft. 57, 327 (1918).

Die Bestimmung des Bariums als Sulfat geschieht nach L. W. Winkler¹⁾ wie folgt: «Die 100 *ccm* betragende, 0,20—0,01 *g* Barium enthaltende neutrale Lösung wird mit 1,0 *g* Ammoniumchlorid und 1 *ccm* *n*-Salzsäure versetzt, dann wird in die Flüssigkeit ein kleines Stückchen Cadmiumblech gegeben. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 5 *ccm* 5%iger Ammoniumsulfatlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird einige Minuten lang in ruhigem Sieden erhalten. Tags darauf sammelt man den Niederschlag im Kelchtrichter und wäscht mit 25 *ccm* kaltem und ebensoviel heissem Wasser aus. Es wird das Gewicht des bei 130° getrockneten Niederschlages bestimmt.»

Zu den Versuchen wurde dieselbe Bariumchloridlösung wie bei den früheren Versuchen benutzt. Es wurden Anteile von 50,03, 25,04 und 2,00 *ccm*, entsprechend 0,3003, 0,1503, 0,0120 *g* BaSO₄, abgemessen und auf 100 *ccm* verdünnt. Die Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

| | | |
|-----------------|-----------------|-------------------|
| 0,3012 <i>g</i> | 0,1508 <i>g</i> | 0,0106 <i>g</i> |
| 0,3008 < | 0,1498 < | 0,0116 < |
| 0,3010 < | 0,1510 < | 0,0094 < |
| 0,3018 < | 0,1504 < | 0,0114 < |
| 0,3014 < | 0,1499 < | 0,0108 < |
| 0,3014 < | 0,1500 < | 0,0112 < |
| 0,3013 <i>g</i> | 0,1503 <i>g</i> | 0,0108 <i>g</i> . |

Die aus diesen Zahlen berechneten Verbesserungswerte, verglichen mit den früheren, enthält folgende Tafel:

| Gewicht des Niederschlages | Verbesserungswerte | |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|
| | nach L. W. Winkler | nach meinen Versuchen |
| 0,30 <i>g</i> | — 1,6 <i>mg</i> | — 1,0 <i>mg</i> |
| 0,25 " | — 1,3 " | — 0,7 " |
| 0,20 " | — 0,9 " | — 0,4 " |
| 0,15 " | — 0,6 " | ± 0,0 " |
| 0,10 " | — 0,3 " | + 0,4 " |
| 0,05 " | ± 0,0 " | + 0,8 " |
| 0,01 " | + 0,3 " | + 1,2 " |

Bei der Bestimmung des Bariums als Chromat wird das quantitative Sammeln des Niederschlages im Kelchtrichter durch die gelbe Farbe

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 33, I, 299 (1920).

des Bariumchromats sehr erleichtert. Der Chromatniederschlag ist im Vergleich mit dem Sulfatniederschlag besser filtrierbar. Die Bariumchromatniederschläge stimmen in den parallelen Versuchen auf 0,4 bis 0,5 *mg* überein, die Bariumsulfatniederschläge auf 1,0—1,2 *mg*. Bei den kleinen Niederschlagsmengen muss man aber in Betracht ziehen, dass hier der Verbesserungswert des Bariumsulfats nur halb so gross ist, als der des Bariumchromats.

Trennung des Calciums vom Strontium.

Das älteste Verfahren zur Trennung des Calciums vom Strontium gründet sich darauf, dass wasserfreies Calciumnitrat im abs. Alkohol reichlich, Strontiumnitrat dagegen nur spärlich löslich ist. Diese Methode hat Fr. Stromeyer¹⁾ im Jahre 1813 als erster angewendet. H. Rose²⁾ versetzte den abs. Alkohol mit ebensoviel abs. Äther. In Bezug auf die Brauchbarkeit des Verfahrens hat R. Fresenius³⁾ kritische Untersuchungen ausgeführt. Er trocknete die Salzgemeinschaft nicht nur auf dem Wasserbad, sondern auch auf dem Sandbad gründlich aus und empfahl, die Trennung zu wiederholen. Ph. E. Browning⁴⁾ hat statt abs. Alkohols Amylalkohol angewendet. Nach ihm löst man das Salzgemeinschaft in wenig Wasser und erhitzt mit Amylalkohol zum Sieden. Die Lösung wird durch ein Asbestfilter filtriert. Das Verfahren wird noch einmal wiederholt. Nun wäscht man das Strontiumnitrat mit Amylalkohol aus und trocknet bei 150°. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, führt das Calciumnitrat in Sulfat über und wägt. Der Verbesserungswert beträgt für $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,0020 *g* und für CaSO_4 0,0035 *g*.

Vor allem hatte ich von den letzten Spuren Wasser befreiten abs. Alkohol nach L. W. Winklers⁵⁾ Verfahren dargestellt. Das spez. Gewicht des abs. Alkohols ist bei 20,07° auf Wasser von demselben Wärmegrad bezogen nach L. W. Winkler 0,79070. Das spez. Gewicht des von mir dargestellten abs. Alkohols habe ich bei 20,05° zu 0,79064 gefunden. Nach meinen Versuchen löst sich bei

1) C. H. Pfaff, Handbuch der analytischen Chem., Bd. I, S. 412 (1821); vergl. diese Ztschrift. **32**, 189 (1893).

2) Pogg. Ann. **110**, 296 (1860); vergl. diese Ztschrift. **32**, 189 (1893).

3) Diese Ztschrift. **32**, 189 (1893).

4) Vergl. diese Ztschrift. **32**, 468 (1893).

5) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3612 (1905) und Ztschrift. f. angew. Chem. **29**, 18 (1916).

16° 1 Gewichtsteil Strontiumnitrat in 6068, 1 Gewichtsteil Bariumnitrat in 7888 Gewichtsteilen abs. Alkohol.

L. W. Winkler¹⁾ trennt Lithiumchlorid von Kalium und Natriumchlorid mit wasserfreiem primärem Isobutylalkohol. Er weist auch darauf hin, dass Isobutylalkohol in ähnlichen Fällen Anwendung finden sollte. Nach meinen Versuchen löst sich bei 16° 1 Gewichtsteil Strontiumnitrat in 10346, 1 Gewichtsteil Bariumnitrat in 11067 Gewichtsteilen wasserfreiem Isobutylalkohol²⁾. Bei der Anwendung von Isobutylalkohol statt abs. Alkohols gestalten sich also die Bedingungen zur Trennung günstiger.

Zu den Trennungsversuchen gelangte eine Calciumnitratlösung zur Anwendung, deren Calciumgehalt ich einerseits als Oxalat³⁾, andererseits als Sulfat ermittelt hatte. Die 25,04 *ccm* betragenden Anteile der Lösung in je 6 Versuchen ergaben im Mittelwert 0,2075 *g* $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 0,05692 *g* Ca und 0,1935 *g* CaSO_4 , entsprechend 0,05695 *g* Ca. Der Calciumgehalt der Lösung beträgt also 0,05694 *g*, entsprechend 0,1934 *g* CaSO_4 .

Um das Calcium als Sulfat zur Wägung zu bringen, wurden Anteile der Calciumnitratlösung in einem Porzellantiegel von 15 *ccm* Inhalt zur Trockne verdampft. Der Tiegel wurde vorher ausgeglüht und vom Wegnehmen von der Flamme an gerechnet genau nach einer halben Stunde gewogen. Das Lösen des Rückstandes erfolgte noch in warmem Zustande in 1—2 Tropfen Wasser, dann wurde etwa 5mal so viel Ammoniumsulfat hinzugegeben. Die Salzmasse wurde eine halbe Stunde bei 100° bis 110° getrocknet und der Tiegel hierauf in einem grösseren Porzellantiegel mittels eines Asbestringes so befestigt, dass überall ein Zwischenraum bestand. Anfänglich wurde nur mit ganz kleiner Flamme erhitzt, nach Beginn des Rauchens aber mit voller Bunsenflamme. Das Erhitzen wurde nach dem Aufhören des Rauchens noch eine halbe Stunde

1) Diese Ztschrft. 52, 629 (1913).

2) Zur Prüfung des Isobutylalkohols auf Wasser benutzte ich mit Wasser gesättigtes Oleum Paraffini. Man verfährt am zweckmäßigsten, wenn man 2 Tropfen des zu untersuchenden Isobutylalkohols mit 5 *ccm* wassergesättigtem Oleum Paraffini zusammenschüttelt. Wenn der Isobutylalkohol 0,10 v. H. Wasser enthält, entsteht sofort eine milchige Trübung, bei 0,01 v. H. Wassergehalt entsteht eine noch deutlich sichtbare Opalescenz. Vom Alkohol darf man nicht mehr als 2 Tropfen zur Prüfung nehmen, sonst ist die Reaktion bei weitem nicht so empfindlich.

3) a. a. O.

fortgesetzt. Das Abrauchen erfolgte in offenem Tiegel. Das Ammoniumsulfat wendet man als feines Pulver an, sonst erleidet man durch Decrepitation der Kryställchen Verluste. Nach einer halben Stunde, von der Beendigung des Erhitzens an gerechnet, wird der Tiegel gewogen.

Zu den Trennungsversuchen wurde eine Strontiumnitratlösung verwendet, deren Strontiumgehalt ich einerseits als Oxalat¹⁾, andererseits als Nitrat ermittelt hatte. Die 25,04 *ccm* betragenden Anteile der Lösung ergaben aus je 6 Versuchen im Mittelwert 0,2285 *g* $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (korrigiert), entsprechend 0,1034 *g* Sr und 0,2500 *g* $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, entsprechend 0,1035 *g* Sr. Der Strontiumgehalt der Lösung beträgt also 0,10345 *g*, entsprechend 0,2499 *g* $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Um das Strontium als Nitrat zur Wägung zu bringen, wurde die Strontiumnitratlösung in ein Wägegglas von etwa 30 *ccm* gegeben, welches bei 132° getrocknet und vom Herausnehmen aus dem Trockenschrank an gerechnet genau nach einer halben Stunde gewogen wurde. In den Glasstöpsel des flachen Wägeglasses ist ein dünner Kerb eingeritzt. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, das Wägegglas in den Trockenschrank gegeben und eine halbe Stunde getrocknet. Nach dem Erkalten wurde der glasartige Rückstand mit einigen Tropfen abs. Alkohol zerrieben und das Wägegglas in den Trockenschrank zurückgegeben. Zum Trocknen sind noch 2 Stunden nötig; das Wägen erfolgte dann genau nach einer halben Stunde.

Zur Trennung des Calciums vom Strontium erwies sich das übliche Trocknen des Salzgemenges bei 140° als ungenügend. Zum vollkommenen Trocknen sind 180° erforderlich, doch muss man vorher einige Zeit lang bei 130° bis 140° trocknen, um einem Verspritzen des Salzes vorzubeugen. Das Arbeiten mit einem Ölbad ist unsauber und des schlechten Geruches wegen unangenehm. Beim Trocknen benutzte ich folgende aus der Figur 6 ersichtliche Vorrichtung. Der in eine Eisenblechform

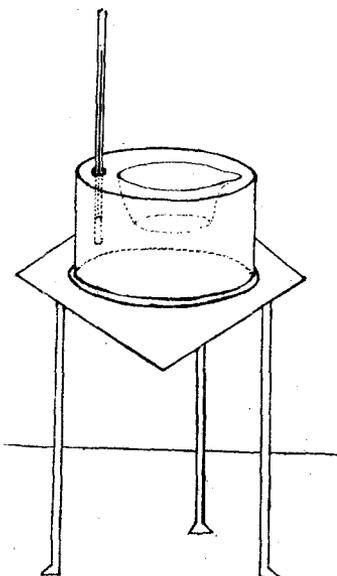


Fig. 6.

¹⁾ Siehe S. 40.

gegossene, etwa $2\frac{1}{2}$ kg schwere Bleiblock hat in der Mitte eine geeignete Höhle, um eine Glasschale von 50 *ccm* einsetzen zu können. Am Rande des Bleiblocks ist ein Loch für das Thermometer gebohrt. Die Einrichtung stellt man auf ein Eisendrahtnetz ohne Asbestdecke. Der Bleiblock kann mit 1° bis 2° Schwankung auf der erforderlichen Temperatur erhalten werden.

Die zu untersuchende, Calcium- und Strontiumnitrat enthaltende Lösung dampft man in einer Glasschale von 50 *ccm* zur Trockne, dann bedeckt man die Schale mit einem Uhrglas und erhitzt bei 135° bis 140° eine halbe Stunde; hierauf trocknet man den Rückstand bei 180° noch eine halbe Stunde lang. Man lässt das nicht mehr als 0,5 g betragende Salzgemenge in einem Exsiccator über porösem Calciumchlorid erkalten. Das Auslaugen beginnt man mit 5 *ccm* abs. Alkohol und fährt mit 5 *ccm* wasserfreiem Isobutylalkohol fort. In einen kleinen Glastrichter wird ein 1—2 *ccm* fassendes, dichtes Papierfilter gegeben. Man zerreibt das in der Glasschale befindliche Salz mit der Hälfte des abs. Alkohols (5 *ccm*), bis es zu griesartigem Pulver geworden ist. Zum Zerreiben benutzt man ein ganz kleines Glaspistill¹⁾. Nach dem Absetzen des Salzes wird die Lösung auf das Filter gegossen, wenn sie etwa trübe durchgeht, giesst man noch einmal auf. Das Verfahren wird in ähnlicher Weise mit der anderen Hälfte des abs. Alkohols, dann mit dem Isobutylalkohol (5 *ccm*) fortgesetzt. Das Filtrat wird in einem gewogenen Tiegel von 15 *ccm* aufgefangen, bei 100° bis 110° eingedampft und der Rückstand in der beschriebenen Weise (s. w. o.) in Sulfat übergeführt und gewogen. Man spült die auf dem Trichter befindliche Salzmasse mit 25 *ccm* warmem Wasser in die Schale zurück, verdampft zur Trockne und wiederholt das ganze Verfahren. Zum zweiten Auslaugen nimmt man keinen abs. Alkohol, sondern nur 10 *ccm* Isobutylalkohol. Dieses Verfahren wird zum drittenmal nur dann wiederholt, wenn das Gewicht des Calciumsulfates mehr als 5 mg beträgt. Das zurückgebliebene Strontiumnitrat wird in der beschriebenen Weise gewogen (s. w. o.). Wenn die Menge des gefundenen Strontiums nicht mehr als $\frac{1}{50}$ Teil des Calciums beträgt, wird vom Gewicht des gefundenen Calciumsulfates 1 mg in Abzug gebracht. Sonst wird das Gewicht des Calciumsulfates so oft um 0,2 mg verkleinert, als Auslaugungen ausgeführt wurden. Zu dem Gewichte des Strontiumnitrates

¹⁾ Diese Ztschrift. 52, 637 (1913).

wird soviel zugezählt, als vom Gewichte des Calciumsulfates in Abzug gebracht wurde, ferner noch 0,2 *mg* (Verlust).

Beträgt das Gewicht des Calciumsulfates nicht mehr als einige Milligramme, dann stellen wir seine Identität auf mikrochemischem Wege fest. Die Identität des Strontiumnitrates wird durch Flammenreaktion und auf spektroskopischem Wege nachgewiesen.

Bei den Versuchen wurden von der Calciumnitratlösung Anteile von 0,60 *ccm*, von der Strontiumnitratlösung zweimal je 25,04 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Rückstandes war 0,0014 *g*, der Sr-Gehalt 0,2069 *g*. Ca und Sr sind also im Verhältnis von 0,7:100 zugegen. Die Versuche wurden nach der angegebenen Vorschrift ausgeführt.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Sr(NO ₃) ₂ berechnet | Sr(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,0046 | 0,0048 | 0,0002 | — | 0,0050 | 0,4998 | 0,4994 |
| 0,0046 | 0,0046 | 0,0004 | — | 0,0050 | 0,4998 | 0,4998 |
| 0,0046 | 0,0050 | 0,0002 | — | 0,0052 | 0,4998 | 0,4992 |
| Mittelwert 0,0046 | 0,0048 | 0,0003 | — | 0,0051 | 0,4998 | 0,4993 |

Bei einer anderen Versuchsreihe wurden von der Calciumnitrat- und Strontiumnitratlösung Anteile von je 25,04 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Rückstandes betrug also 0,0569 *g*, der Sr-Gehalt 0,1035 *g*. Ca und Sr sind also im Verhältnis von 54:100 zugegen.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Sr(NO ₃) ₂ berechnet | Sr(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,1934 | 0,1824 | 0,0102 | 0,0014 | 0,1940 | 0,2499 | 0,2490 |
| 0,1934 | 0,1854 | 0,0074 | 0,0010 | 0,1938 | 0,2499 | 0,2494 |
| 0,1934 | 0,1764 | 0,0166 | 0,0012 | 0,1942 | 0,2499 | 0,2492 |
| Mittelwert 0,1934 | 0,1814 | 0,0114 | 0,0012 | 0,1940 | 0,2499 | 0,2492 |

Bei einer dritten Versuchsreihe wurden von der Calciumnitratlösung 50,08 *ccm*, von der Strontiumnitratlösung 0,50 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Rückstandes war 0,1138 *g*, der Sr-Gehalt 0,0021 *g*. Ca und Sr sind also im Verhältnis von 100:1,8 zugegen.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Sr(NO ₃) ₂ berechnet | Sr(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,3868 | 0,3848 | 0,0037 | — | 0,3885 | 0,0050 | 0,0036 |
| 0,3868 | 0,3841 | 0,0029 | — | 0,3870 | 0,0050 | 0,0042 |
| 0,3868 | 0,3826 | 0,0056 | — | 0,3882 | 0,0050 | 0,0033 |
| Mittel- wert 0,3868 | 0,3838 | 0,0041 | — | 0,3879 | 0,0050 | 0,0037 |

Die oben angegebenen Verbesserungswerte sind auf Grundlage dieser Versuche festgestellt worden.

Trennung des Calciums vom Barium.

Zur Trennung des Calciums vom Barium eignet sich dasselbe Verfahren, welches zur Trennung des Calciums vom Strontium empfohlen wurde. Um das Kriechen des Bariumnitrates beim Eindampfen der Lösung zu verhindern, beschmiert man den Rand der Schale innen mit etwas Vaseline und wischt es dann mit Watte wieder ab¹⁾.

Bei den Versuchen gelangte eine Calciumnitratlösung zur Anwendung, deren Calciumgehalt als Sulfat in der beschriebenen Weise ermittelt wurde. Die 25,04 *ccm* betragenden Anteile der Lösung in 6 Versuchen ergaben im Mittelwert 0,2237 *g* CaSO₄, entsprechend 0,0659 *g* Ca. Der Bariumgehalt der zur Anwendung gelangten Bariumnitratlösung wurde einerseits als Chromat²⁾, andererseits als Nitrat bestimmt. Die Bestimmung des Bariums als Nitrat erfolgte in derselben Weise wie die Bestimmung des Strontiums als Nitrat. Die 25,04 *ccm* betragenden Anteile der Lösung ergaben aus je 6 Versuchen im Mittelwert 0,2504 *g* BaCrO₄ (korrigiert), entsprechend 0,1358 *g* Ba und 0,2586 *g* Ba(NO₃)₂, entsprechend 0,1359 *g* Ba. Der Bariumgehalt der Lösung beträgt also 0,13585 *g*, entsprechend 0,2585 *g* Ba(NO₃)₂.

Von der Calciumnitratlösung wurden Anteile von 0,55 *ccm*, von der Bariumnitratlösung zweimal je 25,04 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Salzgemenges war 0,0014 *g*, der Ba-Gehalt 0,2717 *g*. Ca und Ba waren also im Verhältnis von 0,5 : 100 zugegen.

¹⁾ Diese Ztschrft. 52, 636 (1913).

²⁾ Vergl. S. 43.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Ba(NO ₃) ₂ berechnet | Ba(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,0049 | 0,0049 | 0,0005 | — | 0,0054 | 0,5170 | 0,5176 |
| 0,0049 | 0,0042 | 0,0010 | — | 0,0052 | 0,5170 | 0,5167 |
| 0,0049 | 0,0050 | 0,0002 | — | 0,0052 | 0,5170 | 0,5167 |
| Mittel- wert 0,0049 | 0,0047 | 0,0006 | — | 0,0053 | 0,5170 | 0,5170 |

Bei einer anderen Versuchsreihe wurden von der Calciumnitrat- und Bariumnitratlösung je 25,04 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Salzgemenges war 0,0659 *g*, der Ba-Gehalt 0,1359 *g*. Ca und Ba waren im Verhältnis von 49 : 100 zugegen.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Ba(NO ₃) ₂ berechnet | Ba(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,2237 | 0,2058 | 0,0138 | 0,0046 | 0,2242 | 0,2585 | 0,2584 |
| 0,2237 | 0,2000 | 0,0206 | 0,0028 | 0,2234 | 0,2585 | 0,2581 |
| 0,2237 | 0,1872 | 0,0358 | 0,0014 | 0,2244 | 0,2585 | 0,2584 |
| Mittel- wert 0,2237 | 0,1977 | 0,0234 | 0,0029 | 0,2240 | 0,2585 | 0,2583 |

Bei der dritten Versuchsreihe wurden von der Calciumnitratlösung Anteile von zweimal je 25,04 *ccm*, von der Bariumnitratlösung 0,51 *ccm* genommen. Der Ca-Gehalt des Salzgemenges war 0,1317 *g*, der Ba-Gehalt 0,0026 *g*. Ca und Ba waren im Verhältnis von 100 : 2 zugegen.

| CaSO ₄ berechnet | CaSO ₄ gefunden | | | | Ba(NO ₃) ₂ berechnet | Ba(NO ₃) ₂ gefunden |
|--------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--|---|
| | I. | II. | III. | Summe | | |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,4474 | 0,4345 | 0,0140 | — | 0,4485 | 0,0049 | 0,0038 |
| 0,4474 | 0,4461 | 0,0033 | — | 0,4494 | 0,0049 | 0,0030 |
| 0,4474 | 0,4454 | 0,0020 | — | 0,4474 | 0,0049 | 0,0047 |
| Mittel- wert 0,4474 | 0,4420 | 0,0064 | — | 0,4484 | 0,0049 | 0,0038 |

Die Identität des Calciumsulfates wird auch in diesem Fall auf mikrochemischem Wege festgestellt; das Bariumnitrat wird spektroskopisch identifiziert.

Trennung des Bariums vom Strontium.

H. Rose¹⁾ begründete ein Verfahren zur Trennung des Bariums vom Strontium auf der Tatsache, dass Strontiumsulfat durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat zu Strontiumcarbonat umgewandelt wird, während Bariumsulfat unverändert bleibt. Dieses Verfahren wurde von P. Schweitzer²⁾ und R. Fresenius³⁾ als unbrauchbar gefunden. Die Bestimmung des Bariums unter Verwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure wurde von P. Schweitzer⁴⁾ in Vorschlag gebracht und von R. Fresenius⁵⁾ zur Trennung des Bariums vom Strontium benutzt. Mehrere Autoren, am eingehendsten R. Fresenius⁶⁾, beschäftigten sich mit der Trennung des Bariums vom Strontium, wobei das Barium als Chromat gefällt wurde. Auf diesem Gebiete arbeiteten ferner S. G. Rawson⁷⁾, J. Knobloch⁸⁾, L. Robin⁹⁾, A. Skrabal und L. Neustadt¹⁰⁾, H. S. Lukens und E. F. Smith¹¹⁾, Z. Kahan¹²⁾, L. Moser und L. Machiedo¹³⁾, F. A. Gooch und M. A. Sodermann¹⁴⁾, R. Leo¹⁵⁾ usw.

Nach meinen Vorversuchen reißt bei der Fällung das Bariumchromat um so weniger Strontium mit sich, je saurer die Lösung ist und je mehr Ammoniumchlorid sie enthält. Durch die Erhöhung der Menge der Säure und des Ammoniumchlorids wird aber auch die Löslichkeit des Bariumchromats gesteigert. Um die passendste Vorschrift zu finden, wurde die Bariumnitrat enthaltende, 100 *ccm* betragende Lösung mit verschiedenen Mengen Essigsäure und Ammoniumchlorid versetzt; nachher wurden zu der im Sieden befindlichen Lösung tropfenweise 10 *ccm* 10⁰/oige Kaliumchromatlösung hinzugefügt. Tags darauf wurde

1) Pogg Ann. **95**, 286, 299, 427 (1955).

2) Vergl. diese Ztschrft. **20**, 111 (1881).

3) Diese Ztschrft. **29**, 20 (1890).

4) a. a. O.

5) Diese Ztschrft. **29**, 143 (1890).

6) Diese Ztschrft. **29**, 413 (1890).

7) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 178 (1907).

8) Diese Ztschrft **37**, 733 (1898).

9) Compt. rend. **137**, 258 (1903); vergl. diese Ztschrft. **44**, 744 (1905).

10) Diese Ztschrft. **44**, 742 (1905).

11) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 1455 (1907).

12) Analyst **33**, 12 (1908).

13) Chem.-Ztg. **35**, 337 (1911).

14) Americ. Journ. Science **46**, 538 (1918).

15) Monatsh. f. Chem. **43**, 567 (1922); vergl. diese Ztschrft. **66**, 112 (1925).

der Niederschlag auf einem Wattebausch gesammelt, mit 50 *ccm* kaltem Wasser ausgewaschen und der bei 132° getrocknete Niederschlag gewogen.

Die zu den Trennungsversuchen verwendeten 100 *ccm* betragenden Lösungsanteile enthielten bei der ersten Versuchsreihe die 0,0326 *g* Bariumchromat entsprechende Menge Barium neben der 0,2973 *g* Strontiumoxalat-monohydrat entsprechenden Menge Strontium. In der zweiten Versuchsreihe enthielten die 100 *ccm* betragenden Lösungsanteile einer 0,3003 *g* Bariumchromat entsprechenden Menge Barium neben einer 0,0294 *g* Strontiumoxalat-monohydrat entsprechenden Menge Strontium. Die Lösungsanteile enthielten in beiden Fällen 10 *ccm* *n*-Essigsäure. Die gefundene Menge Bariumchromat als Mittelwert von zwei Versuchen betrug:

| Ammoniumchlorid | I. Versuchsreihe | II. Versuchsreihe |
|-----------------|------------------|-------------------|
| 0 <i>g</i> | 0,0392 <i>g</i> | 0,3294 <i>g</i> |
| 1 " | 0,0375 " | 0,3282 " |
| 3 " | 0,0373 " | 0,3268 " |
| 5 " | 0,0358 " | 0,3267 " |
| 10 " | 0,0333 " | 0,3263 " |

10 *g* Ammoniumchlorid zu verwenden, erwies sich als unzuweckmäßig; in diesem Falle haftet nämlich der Niederschlag an dem Boden des Becherglases. Am besten ist es, 5 *g* Ammoniumchlorid zu nehmen.

Mit den nächsten Versuchen wurde die nötige Menge *n*-Essigsäure festgestellt, welche neben 5 *g* Ammoniumchlorid am günstigsten ist. Die 100 *ccm* betragende Lösung enthielt die oben angegebenen Mengen Barium und Strontium.

| <i>n</i> -Essigsäure | I. Versuchsreihe | II. Versuchsreihe |
|----------------------|------------------|-------------------|
| 10 <i>ccm</i> | 0,0358 <i>g</i> | 0,3267 <i>g</i> |
| 15 " | 0,0335 " | 0,3265 " |
| 20 " | 0,0320 " | 0,3260 " |

Von der *n*-Essigsäure 20 *ccm* zu verwenden, erwies sich also schon als ungünstig. Bei den endgültigen Versuchen wurden daher 15 *ccm* *n*-Essigsäure und 5 *g* Ammoniumchlorid genommen.

Auf Grundlage der Vorversuche empfehle ich die Trennung des Bariums vom Strontium in folgender Weise auszuführen: Die 100 *ccm*

betragende, etwa 0,30 g Salz enthaltende Lösung wird mit 15 *ccm* n-Essigsäure angesäuert und mit 5 g Ammoniumchlorid versetzt; hierauf wird ein Stückchen Nickelblech in die Flüssigkeit gegeben, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und tropfenweise mit 10 *ccm* 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt, dann noch einige Minuten in ruhigem Sieden erhalten. Tags darauf wird der Niederschlag im Kelchtrichter gesammelt, mit 50 *ccm* kaltem Wasser ausgewaschen und nach zweistündigem Trocknen bei 132° gewogen. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser vereinigt, mit 10 *ccm* n-Ammoniak versetzt und im Wasserbad auf 100 *ccm* eingengt. Das Strontium wird im Filtrat nach dem Winklerschen Verfahren (s. w. o.) bestimmt. Das abgeschiedene Strontiumoxalat ist durch Spuren von Chromat gelblich gefärbt. Vom Gewicht des gefundenen Bariumchromats werden 0,5 mg in Abzug gebracht, dem Gewicht des gefundenen Strontiumoxalats 4 mg zugezählt.

Mit diesen Verfahren wurden folgende Trennungen ausgeführt, woraus sich die eben angegebenen Verbesserungswerte ergaben.

Bei der ersten Versuchsreihe waren die berechneten Mengen 0,0301 g BaCrO₄ und 0,2973 g SrC₂O₄ · H₂O. Die gefundenen:

| BaCrO ₄ | SrC ₂ O ₄ · H ₂ O |
|--------------------|--|
| 0,0310 g | 0,2936 g |
| 0,0306 < | 0,2938 < |
| 0,0310 < | 0,2937 < |
| 0,0310 < | 0,2944 < |
| 0,0309 < | 0,2913 < |
| 0,0312 < | 0,2948 < |
| <hr/> | <hr/> |
| 0,0310 g | 0,2936 g |

Bei einer zweiten Versuchsreihe waren die berechneten Mengen 0,1502 g BaCrO₄ und 0,1487 g SrC₂O₄ · H₂O. Die gefundenen:

| BaCrO ₄ | SrC ₂ O ₄ · H ₂ O |
|--------------------|--|
| 0,1499 g | 0,1452 g |
| 0,1506 < | 0,1449 < |
| 0,1504 < | 0,1448 < |
| 0,1503 < | 0,1445 < |
| 0,1504 < | 0,1442 < |
| 0,1510 < | 0,1450 < |
| <hr/> | <hr/> |
| 0,1504 g | 0,1448 g |

Bei einer dritten Versuchsreihe waren die berechneten Mengen 0,3003 g BaCrO₄ und 0,0297 g SrC₂O₄ · H₂O. Die gefundenen:

| BaCrO ₄ | SrC ₂ O ₄ · H ₂ O |
|--------------------|--|
| 0,3008 g | 0,0254 g |
| 0,3010 " | 0,0266 " |
| 0,3008 " | 0,0247 " |
| 0,3011 " | 0,0254 " |
| 0,3009 " | 0,0256 " |
| 0,3015 " | 0,0247 " |
| 0,3010 g | 0,0254 g |

Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen bekommen wir also auch bei einmaliger Fällung befriedigende Ergebnisse, wenn die Menge des Bariums und Strontiums in den angegebenen Grenzen liegt.

Über die Analyseergebnisse einiger Calcium-, Strontium- und Barium-Mineralien beabsichtige ich in einer eigenen Abhandlung zu berichten.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Dr. L. W. Winkler für seine gütigen Ratschläge auch hier meinen innigsten Dank auszusprechen.

Eine neue Methode der Zinntitration mit Eisenchlorid und Indigocarmin.

Von

Dr.-Ing. **Willi Schluttig**, Chemnitz.

Wohl nur ein kleiner Teil der Analytiker ist von der kostspieligen Titration des Zinns mit Jod und Stärke in Weissmetall, Lötzinn, Zinnaschen u. ä. zu der billigeren Methode mit Eisenchlorid und Methylenblau übergegangen, wie sie Karl Jellinek und Leo Winogradoff¹⁾ veröffentlicht haben. Der Hauptgrund dürfte die Scheu vor dem Arbeiten in der Siedehitze sein, wobei zudem gehörige Mengen Salzsäuredämpfe in die an sich nicht berühmte Laboratoriumsatmosphäre gejagt werden.

Die Reaktion



fand bereits lange zuvor Anwendung bei der Methode nach E. Victor²⁾

1) Ztschrift. f. anorg. Chem. **129**, 15 (1923) und Ztschrift. f. angew. Chem. **36**, 440 (1923); vergl. diese Ztschrift. **63**, 140 (1923).

2) Chem. Ztg. **29**, 179 (1905); vergl. diese Ztschrift. **45**, 449 (1906).