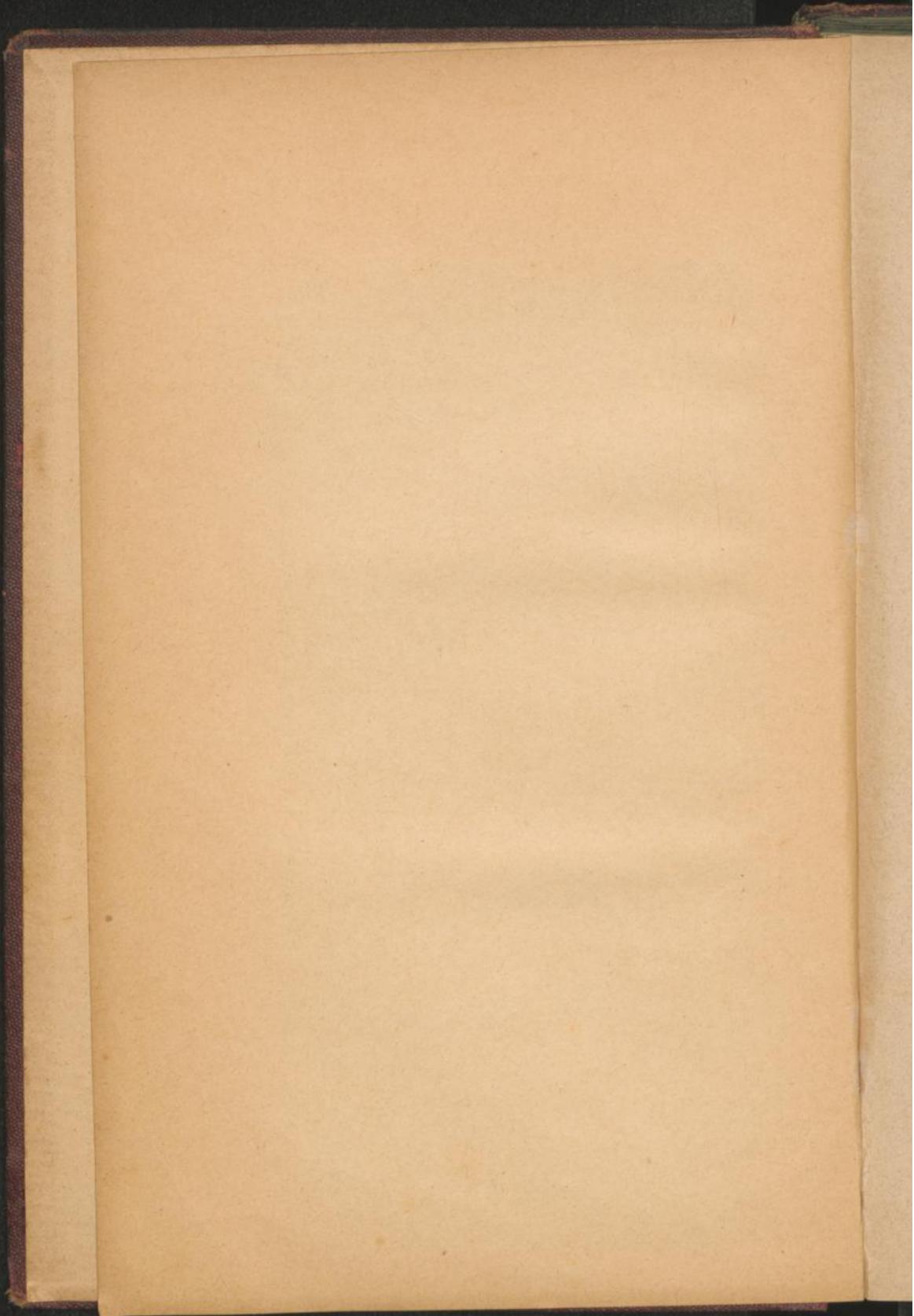
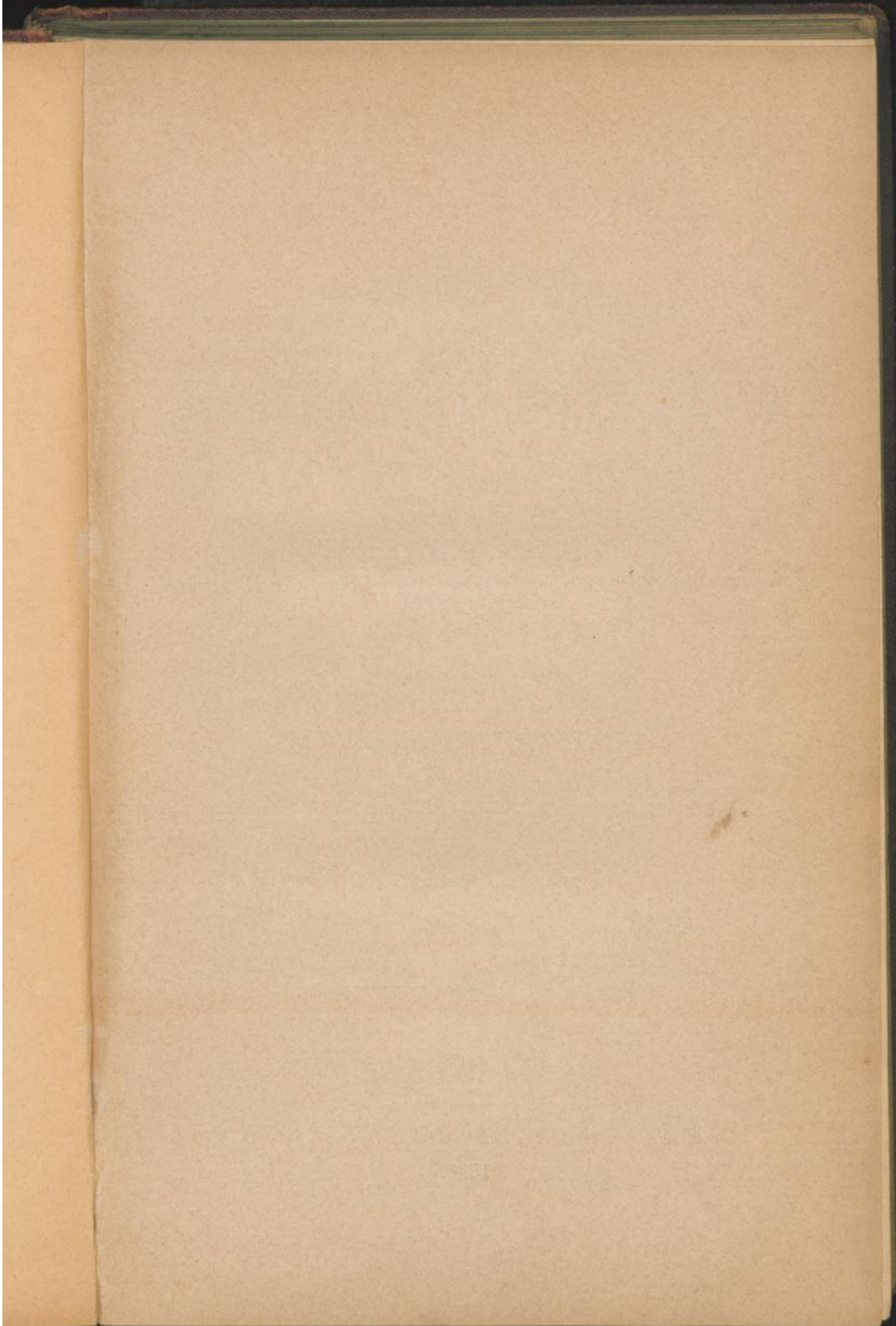


9.35

DV 4178⁵/1

UNIVERSITÄTS- und
Landesbibliothek
Düsseldorf
V 4198





HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
GEHEIMER REGIERUNGSRATH UND PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHN.
HOCHSCHULE ZU AACHEN.

I. THEIL.
QUALITATIVE ANALYSE.

FÜNFTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

Mit einer Spectraltafel.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

HANDBUCH
DER QUALITATIVEN
CHEMISCHEN ANALYSE

ANORGANISCHER UND ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
GEHEIMER REGIERUNGSRATH UND PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHN.
HOCHSCHULE ZU AACHEN.

FÜNFTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

Mit einer Spectraltafel.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die freundliche Beurtheilung, welche das vorliegende Handbuch gefunden, bestimmte mich, dasselbe auch in der dritten Auflage, bezüglich Anordnung des Materials, unverändert zu lassen.

Der zweite Theil (Quantitative Analyse) hat eine Erweiterung durch Aufnahme dreier neuer Abschnitte — allgemeine analytische Operationen, Titrirmethoden und organische Analyse — erfahren. Desgleichen wurden, zur Erläuterung des Textes, eine grössere Anzahl von Holzschnitten neu hinzugefügt. Die electrolytischen Methoden sind dagegen aus dem Buche ganz fortgelassen, da ich inzwischen diese neue Art der Gewichtsanalyse, als mehr oder weniger selbständige ausgebildet und bereits in einem besonderen Buche behandelt habe, von welchem demnächst eine neue Bearbeitung ausgegeben werden wird.

Aachen, den 30. März 1885.

A. Classen.

Vorwort zur vierten Auflage.

Bei der Bearbeitung der vierten Auflage haben mich dieselben Gesichtspuncte geleitet, wie bei den vorhergehenden. Bezüglich Anordnung des Materials hat das Buch insofern eine Veränderung erfahren, als in den „Vorübungen zur chemischen Analyse“ die Reactionen der Schwermetalle zuerst und die der Leichtmetalle zuletzt beschrieben werden.

Aachen, den 24. Mai 1889.

A. Classen.

Vorwort zur fünften Auflage.

Die fünfte Auflage dieses Buches hat insofern eine kleine Veränderung erlitten, als in den „Vorübungen zur chemischen Analyse“ die Metalle nach Gruppen geordnet wurden. Durch eine Anzahl von Verbesserungen und Zusätzen glaube ich die Brauchbarkeit des Buches erhöht zu haben.

Aachen, den 24. December 1895.

A. Classen.

Inhalt.

Vorübungen zur chemischen Analyse.

	Seite
Metalle der Kupfergruppe	1
Kupfer	1
Cadmium	2
Silber (Werksilber)	3
Quecksilber	5
Quecksilberoxydulnitrat	5
Quecksilberoxydnitrat	6
Blei	7
Bleiacetat (Essigsaures Blei. Bleizucker)	8
Mennige	9
Wismuth	9
Metalle der Eisengruppe	10
Eisen	10
Mangan	13
Mangansuperoxyd (Braunstein)	13
Kobalt	15
Kobaltnitrat (Salpetersaures Kobalt)	15
Nickel	17
Nickelsulfat (Schwefelsaures Nickel)	17
Zink	18
Metalle der Chromgruppe	20
Chrom	20
Kaliumbichromat (Zweifach chromsaures Kalium)	20
Aluminium	22
Ammonium-Aluminiumsulfat (Ammoniumalaun)	22
Molybdän	23
Ammoniummolybdat (Molybdänsaures Ammonium)	23

	Seite
Wolfram	24
Ammoniumwolframat (Wolframsaures Ammonium)	24
Uran	25
Uranylнитrat (Salpetersaures Uran)	25
Metalle der Zinngruppe	26
Zinn	26
Zinnchlorür	27
Zinnchlorid	27
Antimon	28
Arsen	29
Arsenigsäureanhydrid (Arsenik)	29
Arsensäure	31
Erdalkalimetalle	34
Calcium	34
Calciumcarbonat (Kohlensaures Calcium)	34
Calciumphosphat (Phosphorsaures Calcium)	35
Fluorcalcium (Flussspath)	36
Strontium	37
Chlorstrontium	37
Baryum	38
Chlorbaryum	38
Baryumcarbonat (Kohlensaures Baryum)	39
Baryumsulfat (Schwefelsaures Baryum)	40
Magnesium	40
Magnesiumsulfat (Schwefelsaures Magnesium)	40
Alkalimetalle	42
Kalium	42
Chlorkalium	42
Kaliumsulfat (Schwefelsaures Kalium)	44
Cyankalium	45
Kaliumnitrit (Salpetrigsaures Kalium)	46
Kaliumnitrat (Salpetrigsaures Kalium)	47
Jodkalium	48
Bromkalium	49
Kaliumhydrooxalat (Saures oxalsaures Kalium)	50
Natrium	51
Natriumcarbonat (Kohlensaures Natrium)	51
Natriumphosphat (Phosphorsaures Natrium)	53
Natriumbiborat (Saures borsaures Natrium)	55
Natriumthiosulfat (Unterschweifelsaures Natrium)	56
Natriumsilicat	57
Kaliumnatriumtartrat (Weinsaures Kalium-Natrium)	58

Inhalt.

IX

	Seite
Lithium	58
Chlorlithium	58
Ammoniak	59
Chlorammonium (Salmiak)	59

Methode der qualitativen Analyse.

<i>Untersuchung in Wasser oder Säuren löslicher Substanzen, welche nur ein Metalloxyd enthalten</i>	62
<i>Gang der qualitativen Analyse mit Berücksichtigung der häufiger vorkommenden Körper</i>	67
Vorprüfung	67
Erhitzen im Glasröhrchen	68
Prüfung vor dem Löthrohr auf der Kohle	70
Bunsen'sche Flammenreactionen	72
Verhalten der Substanz gegen die Boraxperle	78
Verhalten gegen die Phosphorsalzperle	79
Flammenfärbungen	80
Verhalten gegen Schwefelsäure	81
Auflösen der Substanz	82
Untersuchung der Lösungen	86
Prüfung auf Oxyde	86
Niederschlag durch Schwefelwasserstoff	89
Niederschlag durch Schwefelammonium	96
Niederschlag durch Ammoniumcarbonat	103
Prüfung auf Magnesium und Alkalien	105
Qualitative Trennung der selten vorkommenden Körper	108

Untersuchung auf Säuren.

Verhalten der Säuren gegen Gruppenreagentien	117
<i>Specielle Reactionen der einzelnen Säuren</i>	120
Prüfung auf Schwefelsäure	120
" " schwefelige Säure	120
" " unterschwefelige Säure	121
" " Dithionsäure	122
" " Trithionsäure	122
" " Tetrathionsäure	122
" " Pentathionsäure	122
" " Schwefelwasserstoff	123
" " Phosphorsäure	123
" " Pyrophosphorsäure	123
" " phosphorige Säure	124
" " unterphosphorige Säure	125
" " Salpetersäure	126

	Seite
Prüfung auf salpetrige Säure	126
" " Chlorwasserstoffsäure	127
" " Bromwasserstoffsäure	127
" " Jodwasserstoffsäure	127
Nachweis von Chlor- neben Bromwasserstoffsäure	128
" " Chlor- neben Jodwasserstoffsäure	128
" " Brom- neben Jodwasserstoffsäure	128
" " Jod- neben Brom- und Chlorwasserstoffsäure	128
" " Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff	129
Prüfung auf Fluorwasserstoffsäure	129
" " Chlorsäure	129
" " Ueberchlorsäure	130
" " chlorige Säure	131
" " unterchlorige Säure	131
" " Bromsäure	131
" " Jodsäure	131
" " Ueberjodsäure	132
" " Kieselsäure	132
" " Kieselfluorwasserstoffsäure	133
" " Borsäure	133
" " Kohlensäure	134

Organische Säuren.

Verhalten gegen Gruppenreagentien	135
Cyanwasserstoffsäure. Blausäure	136
Ferrocyanwasserstoffsäure	138
Ferricyanwasserstoffsäure	139
Rhodianwasserstoffsäure. Sulfocyanwasserstoffsäure	139
Nitroprussidwasserstoffsäure	140
Cyansäure	140
Ameisensäure	141
Essigsäure	142
Milchsäure	144
Oxalsäure	146
Weinsäure	147
Citronensäure	150
Aepfelsäure	152
Bernsteinsäure	155
Benzoësäure	156
Meconsäure	157
Hippursäure	158
Harnsäure	159
Salicylige Säure. Salicylaldehyd	160

	Seite
Salicylsäure. Ortho-Oxybenzoësäure	160
Zimmtsäure	161
Pikrinsäure. Trinitrophenol	162
Gerbsäure. Gallusgerbsäure	162
Gallussäure	163
Pyrogallussäure. Pyrogallol	164

Alkaloide.

Flüchtige Alkaloide.

Nicotin	168
Coniin	170

Nicht flüchtige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums	171
Morphin	171
Codein	174
Cocain	174
Thebain	175
Papaverin	176
Narcotin	176
Narcein	177
Alkaloide der Strychnosarten	178
Strychnin	178
Bruzin	180
Alkaloide der Chinaarten	182
Chinin	182
Conchinin (Chinidin)	183
Cinchonin	183
Aconitin	184
Veratrin	185
Colchicin	186
Atropin	187
Piperin	188

Anhang.

Digitalin	188
Solanin	189
Caffein	190
Pikrotoxin	190
Aloin	192
Salicin	192

<i>Systematischer Gang zur Untersuchung von Lösungen, welche nur ein Alkaloid enthalten, mit Berücksichtigung von Digitalin, Pikrotoxin und Salicin. Methode von Fresenius</i>	193
--	-----

	Seite
<i>Allgemeiner Untersuchungsgang zum Nachweis von Alkaloiden in organischen Massen.</i>	
Methode von Stas	196
Methode von Dragendorff	198

Weitere organische Substanzen.

Schwefelkohlenstoff	201
Harnstoff	202
Methylalkohol. Holzgeist	203
Aethylalkohol. Weingeist	204
Amylalkohol. Fuselöl	209
Glycerin	210
Nitroglycerin	211
Aether. Aethyläther	212
Acetaldehyd. Essigsäurealdehyd	213
Bittermandelöl. Benzaldehyd	214
Chloroform	215
Traubenzucker. Dextrose	218
Rohrzucker	220
Milchzucker	221
Stärke. Amylum	221
Dextrin	222
Benzol	223
Nitrobenzol. Mirbanöl	223
Phenol. Carbonsäure	224
Anilin	227
Toluidin	228
Pseudotoluidin	229
Anthracen	230
Naphtalin	230
Rosanilin	231
Alizarin. Krapproth	231
Leimarten. Glutin	232
Chondrin	233
Albuminstoffe. Proteinkörper	233
Albumin	233
Casein	235
<i>Concentration der Reagentien</i>	236

Vorübungen zur chemischen Analyse ¹⁾.

Metalle der Kupfergruppe.

Kupfer.

Das Kupfer überzieht sich, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, mit einer dunkeln Schicht von Kupferoxyd.

Kupfer löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure zu Kupferniträt ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. (Siehe Werksilber S. 3; Anmerkung.)

Aus dieser Lösung fällt:

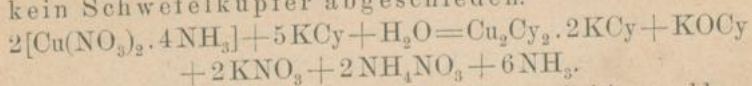
Eisen, Zink oder Cadmium: metallisches Kupfer.

Kali- oder Natronlauge (KOH oder NaOH): blaues Kupferhydroxyd ($\text{Cu}(\text{HO})_2$). Beim Erwärmen verliert dasselbe einen Theil seines Hydratwassers und geht in ein wasserärmeres, braunschwarzes Hydrat ($3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$) über. In stark concentrirter Kali- oder Natronlauge ist das blaue Hydroxyd löslich. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ein Theil desselben auf Kohle gebracht und nach Hinzufügen von etwas Soda vor dem Löthrohr geschmolzen. Das Kupferoxyd wird hierdurch zu Kupfer reducirt. Bringt man die erhaltene Schmelze in einen Achatmörser und entfernt die Kohlenstückchen durch Zerreiben und Abschlämmen mit Wasser, so bleibt das metallische Kupfer in Form rother Flitter im Achatmörser zurück.

¹⁾ Bezüglich der wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie verweise ich auf das betreffende Lehrbuch von Prof. Wilh. Ostwald. (Leipzig 1894. Verlag von Engelmann.)

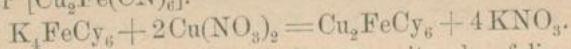
Bringt man eine geringe Menge des erhaltenen Kupferoxyds in die Boraxperle (die man durch Schmelzen von Borax an einem ösenförmig umgebogenen Platindraht erhält) und schmilzt in der äusseren Löthrohrflamme (Oxydationsflamme), so färbt sich die Perle grün, nach dem Erkalten blau. Wird die blaue Perle in der innern Löthrohrflamme (Reductionsflamme) auf Zusatz einer geringen Menge von Zinn erhitzt, so färbt sie sich in Folge der Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul braunroth.

Ammoniak (NH_3), in geringer Menge zugefügt, gibt einen grünlichblauen Niederschlag eines basischen Salzes. Durch überschüssiges Ammoniak entsteht eine tiefblaue Lösung von Kupfernitrat-Ammoniak ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$). Auf Zusatz von Cyankalium (KCN) wird die Flüssigkeit, unter Bildung von Kalium-Kupfercyanür ($2\text{KCy} \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2$), entfärbt. Aus dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Schwefelkupfer abgeschieden.



Natriumcarbonat (Na_2CO_3): fällt wasserhaltiges, blau-grünes, basisches Kupfercarbonat [$\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$].

Ferrocyankalium (K_4FeCy_6): braunrothes Ferrocyan-kupfer [$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$].

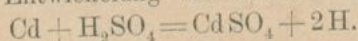


Versetzt man eine Kupferlösung mit schwefeliger Säure und fügt Rhodankalium (KCNS) hinzu, so bildet sich röthlichweisses Kupferrhodanür [$\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$].

Schwefelwasserstoff (H_2S): fällt schwarzes Schwefelkupfer (CuS), in verdünnten Säuren unlöslich.

Cadmium.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, schmilzt es und bildet einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd (CdO). In Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich allmähig zu Chlorcadmium (CdCl_2) resp. Cadmiumsulfat (CdSO_4), unter Entwicklung von Wasserstoffgas.



In Salpetersäure erfolgt die Lösung rascher unter Bildung von Cadmiumnitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) und Stickoxydgas.

Die Lösung wird gefällt durch:

Zink, unter Abscheidung von metallischem Cadmium.

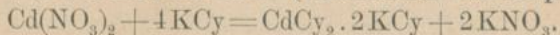
Kali- oder *Natronlauge*: weisses Cadmiumhydroxyd ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Ammoniak (NH_3): ebensolches, im Ueberschuss leicht löslich. Ammoniumsalze verhindern die Fällung gänzlich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Cadmiumcarbonat (CdCO_3).

Schwefelwasserstoff (H_2S): hellgelbes Schwefelcadmium (CdS), in kochender, verdünnter Schwefelsäure löslich (Unterschied von Kupfer).

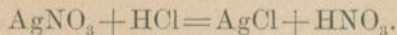
Cyankalium (KCN): weisses Cadmiumcyanid, im Ueberschuss, unter Bildung von Cadmiumkaliumcyanid auflöslich. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium. (Unterschied von Kupfer.)



Silber.

Werksilber (Legirung von Silber und Kupfer).

Zur Trennung des Silbers von Kupfer, resp. zur Darstellung von reinem Silber, löst man die Legirung (Silbermünze) in verdünnter Salpetersäure und fügt zu der blauen Lösung (welche Silbernitrat und Kupferniträt enthält)¹⁾ so lange verdünnte Chlorwasserstoffsäure, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

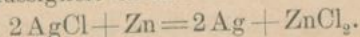


Die Flüssigkeit wird mit einem Glasstabe stark umgerührt und erwärmt, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Die blaue Flüssigkeit wird decantirt, der Niederschlag mit destillirtem Wasser übergossen und wiederum decantirt. Man setzt das Auswaschen so lange fort, bis das Waschwasser

¹⁾ $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}.$

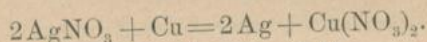
$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}.$

auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird. Der Rückstand, welcher nunmehr reines Chlorsilber ist, wird mit ganz verdünnter Salzsäure versetzt und ein Stückchen Zink hinzugefügt. Nach längerem Stehen (etwa 24 Stunden) ist alles Chlorsilber in metallisches Silber übergeführt; die überstehende Flüssigkeit enthält Zinkchlorid.

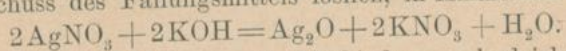


Diese wird abgegossen und das Silber durch mehrmaliges Auswaschen, Decantiren, vom Chlorzink gereinigt. Das Silber wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die wässrige Auflösung des Rückstandes enthält Silbernitrat. Aus dieser fällt:

Kupfer, Zink, Eisen oder *Cadmium*: metallisches Silber.



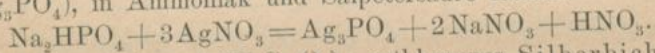
Kali- oder *Natronlauge*: braunes Silberoxyd (Ag_2O), im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, in Ammoniak löslich.



Ammoniak (NH_3): dieselbe Verbindung, sehr leicht löslich im Ueberschuss. Ammoniumsalze verhindern die Fällung.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): gelbliches Silbercarbonat (Ag_2CO_3).

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): gelbes Silberphosphat (Ag_3PO_4), in Ammoniak und Salpetersäure löslich.



Kaliunbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): rothbraunes Silberbichromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich.

Chlorwasserstoffsäure: weisses, flockiges Chlorsilber (AgCl), unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. (Unterschied von Chlorblei.) Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet Salpetersäure wiederum Chlorsilber aus.

Schwefelwasserstoff (H_2S): schwarzes Schwefelsilber (Ag_2S), in verdünnten Säuren unlöslich, in Cyankalium löslich.

Verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Bleiverbindungen.)

Quecksilber.

Wird beim Erhitzen im Glasröhrchen verflüchtigt und setzt sich an den kälteren Wandungen als weisser, glänzender Spiegel wieder ab. Unter der Loupe erscheint der Spiegel, aus kleinen Kügelchen bestehend.

Quecksilber ist in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich; kalte Salpetersäure löst es (bei überschüssigem Quecksilber) zu

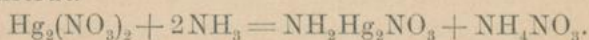
Quecksilberoxydulnitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Aus dieser Lösung fällt:

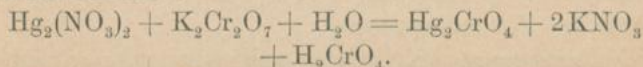
Kupfer: metallisches Quecksilber.

Kali- oder Natronlauge: schwarzes Quecksilberoxydul (Hg_2O), gemengt mit metallischem Quecksilber und Oxyd. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Ammoniak (NH_3): schwarzes Quecksilberoxydulammoniumnitrat.

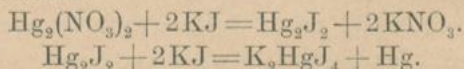


Kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): rothgelbes Quecksilberoxydulchromat.



Chlorwasserstoffsäure: weisses Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2), in verdünnter Salpetersäure unlöslich, auf Zusatz von Ammoniak sich schwärzend. (Unterschied von Chlorblei und Chlorsilber.) Der schwarze Niederschlag bildet ein Gemenge von fein vertheiltem metallischem Quecksilber mit sogenanntem weissem Präcipitat (NH_2HgCl).

Jodkalium (KJ): grünlichgelbes Quecksilberjodür (Hg_2J_2). Fügt man einen Ueberschuss von Jodkalium hinzu, so bildet sich lösliches Kalium-Quecksilberjodid (K_2HgJ_4) und metallisches Quecksilber, welches sich als graues Pulver abscheidet.



Schwefelwasserstoff (H_2S): schwarzer Niederschlag eines Gemenges von Quecksilbersulfür (Hg_2S) mit fein vertheiltem metallischem Quecksilber, unlöslich in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, in Königswasser löslich. Natriummonosulfid (Na_2S) löst, bei Gegenwart von Aetznatron, den Niederschlag unter Abscheidung von Quecksilbermetall auf. Natriumdisulfid (Na_2S_2) löst den Niederschlag ohne Rückstand; die Lösung enthält alsdann Quecksilbersulfid (HgS).

Erwärmt man die Quecksilberoxydnitratlösung mit Salpetersäure, bis dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure nicht mehr gefällt wird, so enthält die Lösung

Quecksilberoxydnitrat ($Hg(NO_3)_2$).

Aus dieser, von überschüssiger Salpetersäure durch Eindampfen befreiten Lösung, fällt:

Kupfer: metallisches Quecksilber.

Kali- oder Natronlauge, in geringer Menge zugesetzt: braunes basisches Salz, welches durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in gelbes Quecksilberoxyd (HgO) übergeht.

Ammoniak (NH_3): eine weisse Amidverbindung von wechselnder Zusammensetzung.

Kaliumchromat (K_2CrO_4): gelbrothes Quecksilberoxydchromat ($HgCrO_4$).

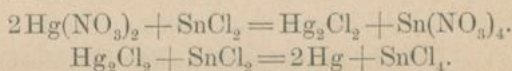
Chlorwasserstoffsäure: keine Fällung.

Jodkalium (KJ), tropfenweise hinzugefügt: rothes Quecksilberjodid (HgJ_2), im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid (K_2HgJ_4) auflöslich.

Schwefelwasserstoff (H_2S), tropfenweise hinzugefügt, zuerst einen weissen Niederschlag, aus Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydnitrat bestehend ($2HgS + Hg(NO_3)_2$), welcher beim Hinzufügen von mehr Schwefelwasserstoff durch Braunroth in schwarzes *Quecksilbersulfid* (HgS) übergeht. — Das Quecksilbersulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, bei Gegenwart

von Kali- oder Natronlauge löslich. (Unterschied von den Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber, Blei, Wismuth.) In Salpetersäure ist das Schwefelquecksilber unlöslich. Kocht man dasselbe längere Zeit mit dieser Säure, so geht das Schwefelquecksilber in die unlösliche Doppelverbindung $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ über.

Zinnchlorür (SnCl_2): fällt zuerst weisses Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2); durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird dieses zu metallischem Quecksilber, welches sich als graues Pulver ausscheidet, reducirt, unter Bildung von Zinnchlorid.

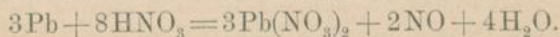


Dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne und bringt den Rückstand in ein Glasröhrchen, so erhält man beim Erhitzen das Quecksilber in Form eines Spiegels, aus einer grossen Anzahl kleiner Metallkugeln bestehend.

Blei.

Wird eine kleine Probe von Blei vor dem Löthrohr auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt, so bildet sich ein gelber Beschlag von Bleioxyd (PbO).

Blei ist schwer löslich in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, löst sich indess leicht in Salpetersäure, unter Bildung von Bleinitrat und Stickoxydgas.

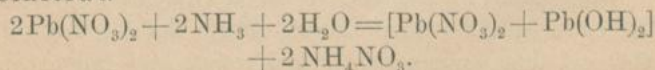


Aus der salpetersauren Lösung wird das Blei gefällt durch:

Kali- oder Natronlauge: als weisses Bleihydroxyd ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich.

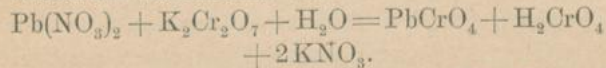
Natriumhypochlorit erzeugt in diesen Lösungen einen braunen Niederschlag von Bleisuperoxyd (PbO_2).

Ammoniak (NH_3): als weisser Niederschlag von basischem Bleinitrat.



Natriumcarbonat (Na_2CO_3): als weisses basisches Bleicarbonat, von wechselnder Zusammensetzung.

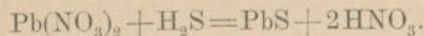
Kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): als gelbes Bleichromat (PbCrO_4), in Salpetersäure und in Natronlauge löslich, in Essigsäure unlöslich. Aus der Lösung in Natronlauge scheidet Essigsäure wiederum Bleichromat aus.



Chlorwasserstoffsäure: als Chlorblei (PbCl_2), im Ueberschuss des Fällungsmittels und in vielem, besonders in heissem Wasser löslich.

Verdünnte Schwefelsäure oder lösliche *Sulfate*: als weisses Bleisulfat (PbSO_4), in verdünnten Säuren schwer löslich, in Ammoniumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$) und Ammoniumtartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$) löslich. Aus diesen Auflösungen fällt Kaliumbichromat gelbes Bleichromat.

Schwefelwasserstoff (H_2S): als schwarzes Schwefelblei (PbS), in verdünnten Säuren unlöslich.



Zink: als krystallinisches, metallisches Blei.

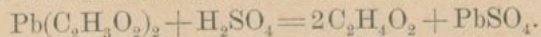
Bleiacetat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

(Essigsäures Blei. Bleizucker.)

Verliert beim schwachen Erhitzen im Glasröhrchen das Krystallwasser; erhitzt man stärker, so wird dasselbe zersetzt, der im Glasröhrchen befindliche Rückstand enthält alsdann ein Gemisch von Kohle mit metallischem Blei.

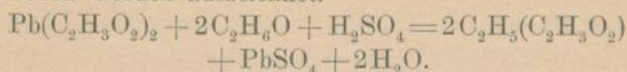
Zur Erkennung des Bleigehaltes untersucht man die wässrige Lösung des Salzes, wie vorstehend angegeben.

Zur Erkennung der Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) erwärmt man das trockene Salz in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Essigsäure frei wird, welche leicht an ihrem charakteristischen Geruche erkennbar ist.



Fügt man zu einem andern Theil der Lösung etwas *Alkohol* und dann *concentrirte Schwefelsäure*, so entsteht beim

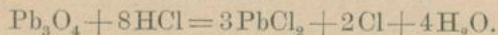
Erwärmen Essigäther, welcher sich durch einen angenehmen ätherischen Geruch auszeichnet.



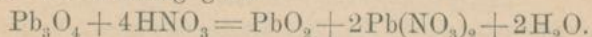
Bleiacetat vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, scheidet metallisches Blei ab, unter Bildung des gelben Bleioxyd- beschlages.

Mennige Pb_3O_4 .

Beim Erhitzen auf der Kohle erhält man metallisches Blei. In Wasser unlöslich, löslich in Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Chlorblei (PbCl_2) und Chlorgas.



Durch Salpetersäure zerfällt dieselbe in Bleisuperoxyd (PbO_2 , in Salpetersäure unlöslich) und Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), welches in Auflösung geht.



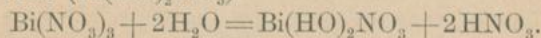
Wismuth.

Schmilzt man Wismuth vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erhält man ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismuthoxyd (Bi_2O_3).

In Chlorwasserstoffsäure wenig, in Salpetersäure unter Bildung von Wismuthnitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) leicht löslich.

In dieser Auflösung entsteht auf Zusatz von:

Wasser: ein weisser Niederschlag von basischem Wismuthnitrat ($\text{Bi}(\text{HO})_2\text{NO}_3$).



Kali-, Natronlauge oder Ammoniak (NH_3): weisses Wismuthhydroxyd ($\text{Bi}(\text{OH})_3$).



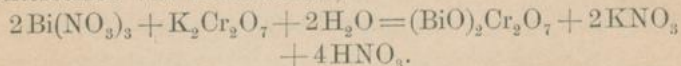
Der durch Kalilauge hervorgerufene Niederschlag ist, besonders beim Erwärmen, im Ueberschuss löslich.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit etwas Jodkalium und Schwefel gemengt und vor dem Löthrohr auf der Kohle

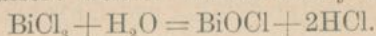
schwach erhitzt. Es entsteht ein leichtflüchtiger, scharlachrother Beschlag von Wismuthjodid.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses basisches Wismuthcarbonat $((\text{BiO})_2\text{CO}_3)$, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): gelbes Wismuthchromat, löslich in verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Natronlauge. (Unterschied von Bleichromat.)



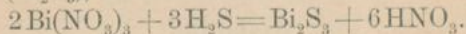
Verdünnte Chlorwasserstoffsäure, auf nachherigen Zusatz von vielem Wasser: weisses Wismuthoxychlorid (BiOCl).



Eine mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzte Zinnchlorürlösung fällt schwarzes Wismuthoxydul (Bi_2O_3)¹⁾.



Schwefelwasserstoff (H_2S): braunschwarzes Schwefelwismuth (Bi_2S_3), in verdünnten Säuren unlöslich.



Metalle der Eisengruppe.

Eisen.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, geht es in Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) über.

Verdünnte Schwefelsäure löst es unter Wasserstoffgasentwicklung zu Eisenoxydulsulfat (FeSO_4), Chlorwasserstoffsäure zu Eisenchlorür (FeCl_2). Da das Roheisen stets Kohlenstoff, sowohl chemisch gebunden, wie als Graphit enthält, so riecht das Wasserstoffgas nach Kohlenwasserstoff; der nicht gebundene Kohlenstoff (Graphit) bleibt beim Lösen zurück. Dieser ist durch Filtration zu trennen.

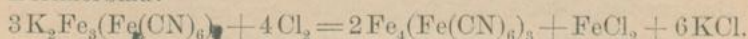
¹⁾ Diese empfindliche Reaction ist für Wismuth charakteristisch.

Das Filtrat wird gefällt durch:

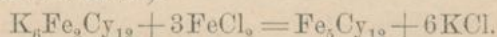
Kali-, *Natronlauge* oder *Ammoniak* (NH_3): weisslich-grünes Eisenhydroxydul ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Bei Zutritt der Luft wird der Niederschlag zuerst grün und schliesslich rothbraun, indem derselbe in Eisenhydroxyd ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$) übergeht.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Eisenoxydulcarbonat (FeCO_3), ebenfalls allmählig in Eisenhydroxyd übergehend.

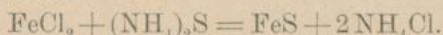
Kaliumferrocyanür $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: bläulich-weisses Kaliumeisenferrocyanür [$\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{Fe}_2(\text{CN})_6)_3$]. Der Niederschlag wird infolge Sauerstoffaufnahme allmählig blau. Salpetersäure oder Chlor verwandeln den blauweissen Niederschlag sofort in Berlinerblau:



Kaliumferricyanid ($\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$): blaues Ferro-Ferricyanid (Turnbullblau).

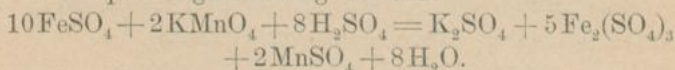


Schwefelammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$): schwarzes Schwefeleisen (FeS), in verdünnten Säuren (unter Schwefelwasserstoffentwicklung) leicht löslich.

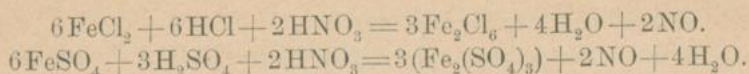


Schwefelwasserstoff (H_2S) erzeugt keine Fällung.

Versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von *Kaliumpermanganat* (KMnO_4), so verschwindet die Farbe des letzteren, indem sich das Eisenoxydulsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Uebermangansäure zu Eisenoxydsalz oxydirt. Erst nach vollständiger Oxydation des ersteren Salzes bleibt die Färbung der Kaliumpermanganatlösung bestehen.



Versetzt man die Auflösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure und erwärmt, so bildet sich Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) resp. Eisenoxydsulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), während Stickstoffoxydgas entweicht.



In dieser Lösung erzeugt:

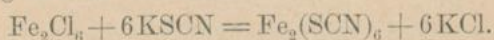
Kali-, Natronlauge oder *Ammoniak* einen rothbraunen Niederschlag von *Eisenhydroxyd* ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$). Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und eine geringe Menge zu einer Boraxperle gefügt. In der Oxydationsflamme wird die Perle, so lange dieselbe warm ist, gelb gefärbt. Kalt ist die Perle farblos. Hat man viel Eisenoxyd hinzugesetzt, so erscheint sie warm roth und nach dem Erkalten gelb.

Ferrocyankalium (K_4FeCy_6): blaues Ferri-Ferrocyanid (Berlinerblau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$).

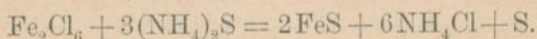


Ferridcyankalium erzeugt keine Fällung, die Eisenlösung färbt sich rothbraun.

Rhodankalium (Sulfocyankalium KSCN): eine blutrothe Färbung von *Eisenrhodanid-Rhodankalium*, auf Zusatz von Alkalien verschwindend. Beim Schütteln mit Aether geht die Verbindung in denselben über.

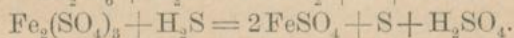
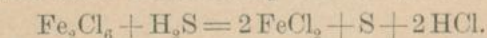


Schwefelammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$): schwarzes, wasserhaltiges Schwefeleisen (FeS).

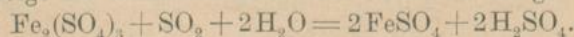


In sehr stark verdünnten Lösungen bewirkt Schwefelammonium nur eine grüne bis schwärzlich-grüne Färbung; aus der Flüssigkeit scheidet sich erst nach langem Stehen Schwefeleisen ab.

Schwefelwasserstoff reducirt die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydsalzen, unter Abscheidung von Schwefel.



Schwefelige Säure verhält sich wie Schwefelwasserstoff, nur erfolgt die Reduction ohne Schwefelabscheidung.

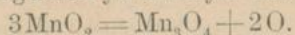


Mangan.

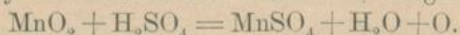
Mangansuperoxyd MnO_2 .

(Braunstein.)

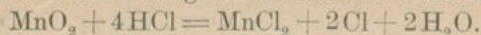
Braunstein zerfällt beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle in Manganoxyduloxyd und Sauerstoff.



Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in lösliches Manganoxydulsulfat und Sauerstoff zerlegt.



Concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, besonders beim Erwärmen, lösliches Manganchlorür und Chlorgas.



Um in einem eisenhaltigen Braunstein das Mangan mit den unten angeführten Reagentien nachweisen zu können, muss vorerst das Eisen abgeschieden, d. h. eine Trennung des Eisens von Mangan bewirkt werden. Zu diesem Zwecke löst man den Braunstein in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, entfernt den grössten Theil der Säure durch Eindampfen, verdünnt stark mit Wasser, filtrirt, und fügt nun zu der kalten Flüssigkeit Natriumcarbonat hinzu, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Man säuert dann mit einigen Tropfen Essigsäure an, setzt unter Umrühren festes Natriumacetat (etwa 2 bis 3 g) hinzu und erhitzt zum Kochen. Der entstandene Niederschlag ist basisches Eisenacetat; man filtrirt denselben ab und stellt mit dem farblosen Filtrate, welches alles Mangan als Acetat enthält, folgende Reactionen an:

Kali- oder *Natronlauge* (KOH oder NaOH): fällt weisses Manganhydroxydul ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), welches bei Zutritt der Luft allmählig in braunes Manganhydroxyd ($\text{Mn}_2\text{H}_2\text{O}_4$) übergeht. Natriumhypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd und Bromwasser führen dasselbe in wasserhaltiges Mangansuperoxyd ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) über.

Ammoniak (NH_3) verhält sich wie Kali- und Natronlauge. Dieser Niederschlag oxydirt sich ebenfalls und geht in $\text{Mn}_2\text{H}_2\text{O}_4$ über. Chlorammonium oder andere Ammoniumsalze verhindern

die Fällung durch Ammoniak. Eine mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Manganoxydullösung scheidet indess beim Stehen, unter Luftzutritt allmählig alles Mangan als Oxydhydrat aus.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$): bildet, im Ueberschuss hinzugefügt, mit den Manganoxydulsalzen lösliche Doppelverbindungen, welche durch concentrirte Essigsäure unter Abscheidung von weißem krystallinischem *Manganoxalat* ($MnC_2O_4 + 2H_2O$) zersetzt werden. Im Uebrigen verhält sich das Manganoxalat wie das Zinkoxalat. (Siehe Zink S. 19.)

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weißes Mangancarbonat ($MnCO_3$). Versetzt man die Flüssigkeit mit *Bromwasser* im Ueberschuss und erwärmt, so oxydirt sich der Niederschlag unter Bildung von braunem Oxydhydrat. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist zuweilen roth gefärbt, wenn ein Theil des Mangans durch Brom in Uebermangansäure (MnO_4) übergeführt wurde. Entfernt man aus einer solchen Lösung den Ueberschuss an Brom durch Kochen und setzt das Erwärmen unter Hinzufügen von wenig Alkohol fort, so wird die Uebermangansäure wieder reducirt.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$), nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak: fleischfarbiges wasserhaltiges Schwefelmangan ($MnS + H_2O$), in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure leicht löslich. Enthält die Flüssigkeit wenig Ammoniumsalze und einen Ueberschuss von Ammoniak, so entsteht zuweilen wasserärmeres, grünes Schwefelmangan ($3MnS + 2H_2O$). Man erhält stets grünes Sulfür, wenn man das Mangan vor der Fällung mit Schwefelammonium durch Kochen mit Kaliumoxalat in Manganoxalat überführt¹⁾.

Mengt man eine geringe Menge Mangansuperoxyd mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und schmilzt auf dem Platinblech, so wird die Schmelze durch Bildung von Kaliummanganat (K_2MnO_4) grün gefärbt. Die Schmelze löst sich in Wasser mit grüner Farbe, welche

¹⁾ Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie. 16. 319.

auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung von Kaliumpermanganat (KMnO_4), in Roth übergeht.

Uebergiesst man Bleisuperoxyd mit Salpetersäure, fügt einige Tropfen Mangansulfatlösung hinzu und erwärmt, so bildet sich Uebermangansäure (HMnO_4), welche die Flüssigkeit, nach dem Absetzen des Bleisuperoxyds, schön violettroth färbt.

Die Phosphorsalzperle wird durch eine Spur von Mangan-superoxyd beim Erhitzen in der Oxydationsflamme amethystroth gefärbt. Durch Erhitzen in der Reductionsflamme wird dieselbe wieder farblos.

Kobalt.

Kobaltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

(Salpetersaures Kobalt.)

Verliert durch Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle sein Krystallwasser und einen Theil der Salpetersäure. Wird der erhaltene Rückstand mit Soda gemengt und auf der Kohle geschmolzen, so erhält man, nach Abschlämmen der Kohle im Achatmörser, graues metallisches Kobalt (magnetisch).

Die wässrige (roth gefärbte) Lösung des Salzes wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge*: blaues basisches Salz, welches beim raschen Erhitzen bei Luftabschluss in rosenrothes Kobalhydroxydul ($\text{Co}(\text{OH})_2$) und beim Erhitzen bei Luftzutritt in olivengrünes Kobaltoxyduloxyd übergeht. Natriumhypochlorit oder Bromwasser führen dasselbe in braunschwarzes Oxyd über.

Fügt man zu der mit Alkalihydroxyd versetzten Kobaltlösung Bromwasser oder Natriumhypochlorit, oder Wasserstoff-superoxyd, so fällt alles Kobalt als braunschwarzes Hydroxyd aus.

Ammoniak (NH_3): blaues basisches, im Ueberschuss mit rother Farbe löslich.

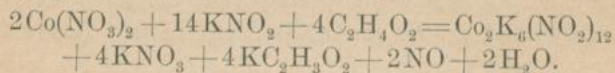
Cyankalium (KCN): rothbraunes Kobaltcyanür (CoCy_2), im Ueberschuss unter Bildung von Cyankobaltcyankalium ($\text{Co}_2\text{K}_4\text{Cy}_8$) löslich. Auf Zusatz von etwas gelbem Schwefelammonium färbt sich die Lösung blutroth. (Unterschied von Nickel.)

Fügt man zu der Lösung von Cyankobaltcyankalium in Cyankalium, Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss, so entsteht wieder der Niederschlag von Kobaltcyanür [$\text{Co}(\text{CN}_2)$]. Kocht man aber die Lösung von Kobaltcyankalium längere Zeit bei Luftzutritt, so entsteht auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag. Die Lösung enthält nach dem Kochen *Kobaltidcyankalium* ($\text{Co}_2\text{K}_6\text{Cy}_{12}$), aus welcher Chlorwasserstoffsäure, lösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure



freimacht. Durch Versetzen der mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemachten Lösung von Cyankobaltcyankalium mit Natriumhypochlorit oder Bromwasser wird ebenfalls, ohne dass eine Fällung entsteht, Kobaltidcyankalium gebildet. (Unterschied von Nickel.)

Kaliumnitrit (KNO_2): nach vorherigem Ansäuern mit Essigsäure¹⁾, gelbes Kalium-Kobaltnitrit



In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Zur Nachweisung von geringen Mengen von Kobalt, als Kalium-Kobaltnitrit, verdampft man die Auflösung fast zur Trockne, versetzt mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, fügt tropfenweise Essigsäure hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird und übersättigt dann mit einer concentrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumnitrit. Zur vollständigen Abscheidung geringer Mengen Kalium-Kobaltnitrit muss die Flüssigkeit 12 Stunden stehen bleiben.

¹⁾ Das Ansäuern mit Essigsäure bezweckt die Bildung von freier salpetriger Säure, welche sich partiell, unter Bildung von Stickoxydgas, zersetzt.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) färbt selbst verdünnte, schwach gefärbte Kobaltlösungen intensiv roth, indem sich ein lösliches Doppelsalz von Kalium-Kobaltoxalat bildet. Uebersättigt man eine solche Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich das Kobalt als rothes krystallinisches *Kobaltoxalat* ($CoC_2O_4 + 2H_2O$) aus. In concentrirten Kobaltlösungen wird bei ungenügendem Zusatz von Kaliumoxalat ein Theil des Kobaltoxalats auch ohne Essigsäure abgeschieden. (Siehe auch Zink S. 8 und Braunstein S. 13.)

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag von Schwefelkobalt (CoS), in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Die Phosphorsalzperle wird durch Kobaltverbindungen sowohl in der Oxydations- als in der Reductionsflamme intensiv blau gefärbt. (Unterschied von Wolframsäure.)

Nickel.

Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7H_2O$).

(Schwefelsaures Nickel.)

Verhält sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr ähnlich wie das Kobaltnitrat. Der Rückstand wird auf Zusatz von Natriumcarbonat und Schmelzen vor dem Löthrohr auf Kohle zu Nickel reducirt, welches, nach Abschlämmen der Kohle im Achatmörser, als graues, magnetisches Pulver zurückbleibt.

Die grüne, wässrige Lösung wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge*: grünes Nickelhydroxydul ($Ni(OH)_2$), welches auf Zusatz von Natriumhypochlorit, oder alkalischem Bromwasser, in schwarzes, wasserhaltiges Oxyd übergeht. Cyankalium, Ammoniak und Essigsäure reduciren das schwarze Oxyd wiederum zu Oxydul. (Unterschied von Kobalt.)

Ammoniak (NH_3): ebensolches, im Ueberschuss mit blauer Farbe löslich.

Cyankalium (KCN): grünlichweisses Nickelcyanür
 Classen, Qualitative Analyse. 5. Aufl. 2

(NiCy_2), im Ueberschuss als Cyannickelcyankalium ($\text{Ni}_2\text{K}_4\text{Cy}_8$) löslich. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus dieser Lösung wiederum Nickecyanür aus. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung des Doppelsalzes in Cyankalium vorher längere Zeit bei Luftzutritt gekocht hat. (Unterschied von Kobalt.)

Versetzt man die Lösung von Cyannickelcyankalium mit frisch bereitetem Natriumhypochlorit (NaClO) oder alkalischem Bromwasser und kocht, so wird das Nickel als schwarzes wasserhaltiges Nickelhydroxyd ($\text{Ni}_2\text{H}_2\text{O}_4$) gefällt. (Unterschied von Kobalt.)

Kaliumnitrit (KNO_2) erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Kobalt.)

Kaliumoxalat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) verhält sich gegen Nickelsalze ähnlich wie gegen Kobalt. Auf Zusatz dieses Reagens entsteht eine intensiv grüne Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Essigsäure blaugrünes Nickeloxalat ($\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) abscheidet.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium (NH_4)₂S): schwarzes Schwefelnickel (NiS), in überschüssigem Schwefelammonium etwas löslich, weshalb die filtrirte Flüssigkeit dunkel gefärbt ist. Auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction wird das gelöste Schwefelnickel wieder gefällt.

Die Nickeloxydulverbindungen färben die heisse Borax- oder Phosphorsalzperle violettroth. Die Boraxperle wird in der Reductionsflamme grau (durch Reduction des Nickeloxyduls zu Nickel).

Zink.

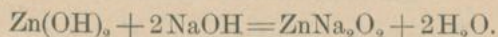
Vor dem Löthrohr auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt, verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd (ZnO), welches die Kohle beschlägt. Dieser Beschlag sieht warm gelb aus und wird beim Erkalten weiss. Mit Kobaltlösung geglüht, wird der Beschlag grün.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinksulfat (ZnSO_4), in Chlorwasserstoffsäure zu Chlorzink (ZnCl_2). Die chlorwasserstoff-

saure Lösung wird eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst.

Die Lösung wird gefällt durch:

Kali- oder Natronlauge: als weisses Zinkhydroxyd (Zn(OH)_2), im Ueberschuss löslich.



Ammoniak (NH_3): ebensolches, löslich im Ueberschuss.

Ammoniumcarbonat ($\text{(NH}_4)_2\text{CO}_3$): derselbe Niederschlag, im Ueberschuss löslich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses basisches Zinkcarbonat, im Ueberschuss unlöslich.

Kaliumoxalat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) bildet, im Ueberschuss hinzugefügt, ein lösliches Doppelsalz von Kalium-Zinkoxalat, welches auf Zusatz von concentrirter Essigsäure, unter Abscheidung von weissem Zinkoxalat ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) zersetzt wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag als schweres krystallinisches Pulver ab. In concentrirten Zinklösungen wird, bei ungenügendem Zusatz von Kaliumoxalat, ein Theil des Zinkoxalats, auch ohne Zusatz von Essigsäure, ausgeschieden.

Schwefelammonium ($\text{(NH}_4)_2\text{S}$), in der vorher durch Ammoniak alkalisch gemachten Lösung: weisses, wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS), in Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure löslich, unlöslich in Essigsäure.

Schwefelwasserstoff (H_2S), nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure: keine Fällung. Stellt man eine essigsaure Lösung her, indem man die schwefelsaure oder chlorwasserstoffsäure Lösung des Zinks mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, so wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig als weisses wasserhaltiges *Schwefelzink* (ZnS) abgeschieden.

Metalle der Chromgruppe.

Chrom.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

(Zweifach chromsaures Kalium.)

Das Kaliumbichromat auf Platinblech erhitzt, schmilzt ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Wird das Salz auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so wird es reducirt; der grüne Rückstand besteht aus Chromoxyd (Cr_2O_3) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3).

Zur Erkennung der Chromsäure (CrO_3) versetzt man die wässrige Auflösung des Salzes mit:

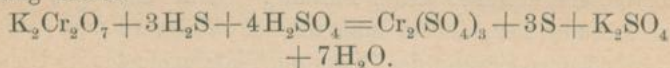
Chlorbaryum ($BaCl_2$): gelber, pulveriger Niederschlag von Baryumchromat ($BaCrO_4$), löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Essigsäure.

Quecksilberoxydulnitrat ($Hg_2(NO_3)_2$): rothes Quecksilberchromat (Hg_2CrO_4), in Salpetersäure löslich.

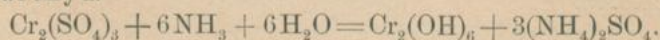
Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$): gelber Niederschlag von Bleichromat ($PbCrO_4$), in verdünnter Salpetersäure löslich.

Silbernitrat ($AgNO_3$): rothbrauner Niederschlag von Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Salpetersäure.

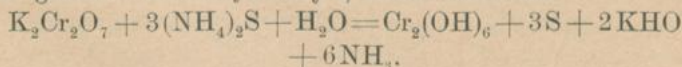
Schwefelwasserstoff reducirt die angesäuerte Lösung, besonders beim Erwärmen, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, zu grünem Chromoxydsalz, welches in Auflösung bleibt.



Versetzt man diese Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so fällt graublaues oder grünblaues Chromhydroxyd.

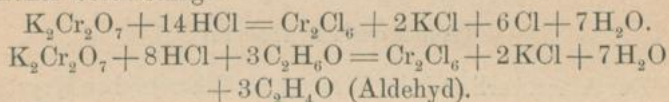


Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$), im Ueberschuss hinzugefügt, fällt grünes Chromhydroxyd, neben Schwefel.



Giesst man in einem Reagircylinder auf Wasserstoffsperoxyd (circa 10 ccm) etwas Aether (circa 3 ccm) und fügt einige Tropfen der verdünnten Kaliumbichromatlösung hinzu, und säuert mit Schwefelsäure an, so wird das Wasserstoffsperoxyd blau gefärbt. Durch Vermischen letzterer Lösung mit Aether geht die blaue Farbe (Ueberchromsäure Cr_2O_7) in den Aether über. Beim längeren Stehen wird die ätherische Lösung entfärbt.

Chlorwasserstoffsäure reducirt die Auflösung des Kaliumbichromats beim Erwärmen zu Chromchlorid (Cr_2Cl_6) und Chlorkalium. Die Reduction wird durch Hinzufügen von Alkohol beschleunigt.

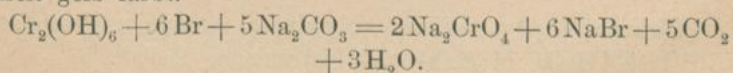


Diese Flüssigkeit gibt mit:

Kali- oder *Natronlauge*: bläulichgrünes Chromhydroxyd ($\text{Cr}_2(\text{OH})_6$), im Ueberschuss des Fällungsmittels mit grüner Farbe löslich. Beim Kochen der Flüssigkeit wird das Chromhydroxyd wieder gefällt. Wird der Niederschlag abfiltrirt, mit etwas Soda und Salpeter gemengt auf dem Platinblech geschmolzen, so erhält man eine gelbe Schmelze, welche Kaliumchromat (K_2CrO_4) enthält.

Ammoniak (NH_3): graublaues oder grünblaues Chromhydroxyd, im Ueberschuss des Fällungsmittels theilweise zu einer röthlichen Flüssigkeit auflöslich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): grüner Niederschlag eines basischen Salzes. Versetzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, mit Bromwasser im Ueberschuss und erwärmt, so bildet sich lösliches Natriumchromat, welches, nach Entfernung des Broms durch Kochen, die Flüssigkeit gelb färbt.

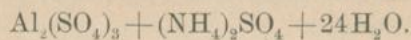


Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird in der Oxydationsflamme, wie in der Reductionsflamme durch Chromverbindungen smaragdgrün gefärbt.

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes führt man das chromsaure Salz zunächst in Chromoxydsalz (durch Reduction mit Schwefelwasserstoff) über und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft, das Ammoniumsulfat durch schwaches Erhitzen verflüchtigt und das Kalium in der wässerigen Lösung des Rückstandes aufgesucht. (Siehe Chlorkalium.)

Aluminium.

Ammonium-Aluminiumsulfat.

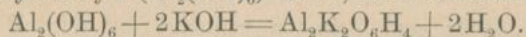


(Ammoniumalaun.)

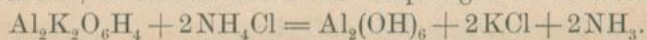
Der Alaun verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen Krystallwasser und Ammoniak.

Zur Nachweisung des Aluminiums ¹⁾ versetzt man die wässerige Auflösung mit:

Kali-, Natronlauge oder *Barytwasser*, welche weisses Aluminiumhydroxyd ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) fällen, im Ueberschuss löslich.



Beim Kochen der Flüssigkeit wird die Thonerde nicht wieder gefällt. (Unterschied von Chromoxyd.) Versetzt man indess die Lösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium und erhitzt, so entsteht wieder der ursprüngliche Niederschlag.



Ammoniak (NH_3): dieselbe Fällung, im Ueberschuss unlöslich. Filtrirt man den Niederschlag ab und erhitzt, nach Befeuchten mit Kobaltnitratlösung, vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erhält man eine blaue Masse.

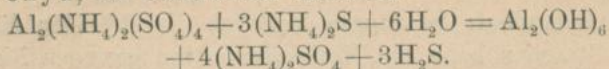
Ammonium- oder Natriumcarbonat: basisch kohlensaure Salze.

Natriumphosphat: weisses, voluminöses Aluminiumphosphat ($\text{AlPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$), in Kali- und Natronlauge löslich.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

¹⁾ Zur Nachweisung von Schwefelsäure und Ammoniak verfährt man nach Seite 45.

Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: weisses Aluminiumhydroxyd, im Ueberschuss unlöslich.



Nicht flüchtige organische Säuren (Weinsäure, Citronensäure etc.) und andere organische Substanzen, z. B. Glycerin, verhindern die Fällung des Aluminiums durch Alkalien und Alkalicarbonate, ebenso durch Schwefelammonium.

Molybdän.

Ammoniummolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}]$.

(Molybdänsaures Ammonium.)

Verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser und Ammoniak, welches an seinem Geruche erkennbar ist; die Molybdänsäure wird hierbei theilweise reducirt. Nach dem Erkalten ist der Rückstand grünlich gefärbt. Erhitzt man das Salz vor dem Löthrohr auf der Kohle, so wird es unter Entweichen von Ammoniakgas zuerst ebenfalls reducirt; beim weiteren Erhitzen in der Oxydationsflamme wird indess die Molybdänsäure als weisser Rauch verflüchtigt. Ein Theil der Säure beschlägt die Kohle mit gelblichen, diamantglänzenden Nadeln. Bringt man eine kleine Menge Molybdänsäure in eine Porzellanschale, erhitzt mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten lasurblau.

Die wässerige Lösung von Ammoniummolybdat wird gefällt durch:

Verdünnte Chlorwasserstoff-, Schwefel- oder Salpetersäure, unter Abscheidung von Molybdänsäure (MoO_3), im Ueberschuss der Säure leicht auflöslich. (Unterschied von der Wolframsäure.)

Chlorbaryum (BaCl_2): als weisses Baryummolybdat (BaMoO_4), in Säuren löslich.

Silbernitrat (AgNO_3): als gelblichweisses Silbermolybdat (Ag_2MoO_4), in verdünnter Salpetersäure löslich.

Natriumphosphat, in geringer Menge hinzugefügt, gelbes Ammoniummolybdatphosphat $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3)$; siehe Natriumphosphat; in Säuren unlöslich, in Alkalien löslich. Diese Reaction kann zur Nachweisung von geringen Mengen Molybdänsäure nicht dienen, da zur Hervorbringung des Niederschlages das Ammoniummolybdat überschüssig vorhanden sein muss. (Siehe Natriumphosphat.)

Schwefelwasserstoff, in geringer Menge zugesetzt, reducirt die Molybdänsäure zu Molybdänoxyd (MoO_2). Fügt man einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzu, so entsteht braunschwarzes Schwefelmolybdän (MoS_2), löslich in Schwefelammonium und Schwefelkalium.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure bis zur Lösung der ausgeschiedenen Molybdänsäure und fügt dann *Eisenoxydulsulfat* hinzu, so wird die Flüssigkeit blau, durch Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd (MoO_2).

Zink, Zinn oder sonstige Reduktionsmittel verhalten sich ähnlich.

Fügt man etwas Molybdänsäure (welche man durch Erhitzen von Ammoniummolybdat auf Platinblech erhält) zu der Phosphorsalzperle, so erhält man in der Oxydationsflamme ein in der Wärme grünliches, nach dem Erkalten farbloses Glas.

Wolfram.

Ammoniumwolframat $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$.

(Wolframsaures Ammonium.)

Verhält sich beim Erhitzen im Glasröhrchen ähnlich wie das entsprechende Molybdänsalz. Die Probe wird zuerst grün und allmählich schwarz gefärbt. Nach dem Erkalten erscheint der Rückstand grünlichgelb.

Die wässrige Lösung wird gefällt durch:

Verdünnte Chlorwasserstoff-, Schwefel- oder Salpetersäure als Wolframsäure (WO_3), im Ueberschuss unlöslich. (Unterschied von Molybdänsäure.) Enthält die Flüssigkeit Phosphor-

säure, so entsteht kein Niederschlag, da die Wolframsäure in dieser Säure löslich ist.

Silbernitrat (AgNO_3): als weisses Silberwolframat, in Ammoniak auflöslich.

Eisenoxydsulfat (FeSO_4) erzeugt einen braunen Niederschlag von Wolframoxyd (WO_2). Die Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure nicht blau gefärbt. (Unterschied von Molybdänsäure.)

Schwefelwasserstoff (H_2S), scheidet eine geringe Menge von Schwefelwolfram (WS_2) aus.

Schwefelammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), fällt, nach vorherigem Zusatz einer Säure, braunes Schwefelwolfram, im Ueberschuss auflöslich.

Gegen Zink, Zinn, schwefelige Säure etc. verhält sich das Ammoniumwolframat wie das Ammoniummolybdat. Die Phosphorsalzperle gibt auf Zusatz von Wolframsäure (welche wie die Molybdänsäure erhalten wird) in der Oxydationsflamme ein farbloses, in der Reduktionsflamme ein blaues Glas. (Unterschied von Molybdänsäure.)

Uran.

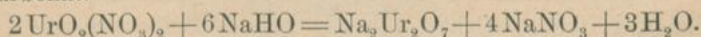
Uranylнитрат $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

(Salpetersaures Uran.)

Durch Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle verliert das Salz vorerst das Krystallwasser und die Salpetersäure und geht alsdann in schwarzes Uranoxydoxydul (Ur_3O_8) über.

Die gelbe, wässrige Lösung des Salzes wird gefällt durch:

Kali- oder Natronlauge: gelbes Kalium- oder Natriumuranat ($\text{Na}_2\text{Ur}_2\text{O}_7$), löslich in Natrium- und Ammoniumcarbonat.



Ammoniak (NH_3): gelbes, flockiges Ammoniumuranat ($(\text{NH}_4)_2\text{Ur}_2\text{O}_7$).

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): blassgelbes, flockiges Uranyl-natriumcarbonat ($\text{UrO}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$), im Ueberschuss

des Fällungsmittels auflöslich und beim Kochen der Flüssigkeit wieder fällbar.

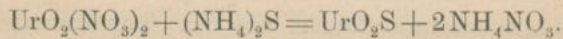
Ammoniumcarbonat $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$: gelber Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat, im Ueberschuss leicht auflöslich.

Natriumphosphat $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$: gelbes, flockiges Uranylphosphat.

Ferrocyankalium $(\text{K}_4\text{FeCy}_6)$: rothbraunes Uranferrocyanid.

Schwefelwasserstoff (H_2S) bewirkt keine Fällung.

Schwefelammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S})$: dunkelbraunes Uranylsulfid (UrO_2S) , im Ueberschuss nicht löslich, in Ammonium- und Natriumcarbonat leicht auflöslich.



Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Uranoxydsalze in der Oxydationsflamme gelb, in der Reductionsflamme grün gefärbt.

Metalle der Zinngruppe.

Zinn.

Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, schmilzt es und beschlägt die Kohle mit weissem Zinnoxid (SnO_2) .

Wird metallisches Zinn zu einer grünen Kupferperle (Borax- oder Phosphorsalzperle, welche etwas Kupferoxyd gelöst enthält; siehe Kupfer) gesetzt und erhitzt, so wird dieselbe undurchsichtig braunroth, da das Kupferoxyd (CuO) zu Kupferoxydul (Cu_2O) reducirt wird.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht das Zinn in Zinnoxid über, welches sich als weisses Pulver ausscheidet und in überschüssiger Salpetersäure unlöslich ist; durch Erwärmen von Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bildet sich lösliches

Zinnchlorür SnCl_2 .

Aus dieser Lösung fällt:

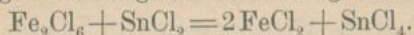
Zink: metallisches Zinn.

Kali- oder *Natronlauge*: weisses Zinnhydroxydul ($\text{Sn}(\text{OH})_2$), löslich im Ueberschuss.

Ammoniak (NH_3): denselben Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

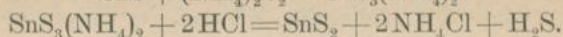
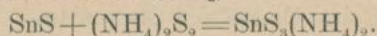
Quecksilberchlorid (HgCl_2): tropfenweise hinzugefügt, metallisches Quecksilber (siehe Quecksilberoxydnitrat).

Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) wird, besonders auf vorherigen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Erwärmen der Lösung, durch Zinnchlorür zu Eisenchlorür (FeCl_2) reducirt. Die ursprünglich gelbe oder gelbrothe Lösung wird farblos.



In ähnlicher Weise wirkt das Zinnchlorür auf Kupferchlorid und Chromsäurelösung ein.

Schwefelwasserstoff (H_2S): dunkelbraunes, wasserhaltiges Zinnsulfür (SnS), löslich in gelbem Schwefelammonium (welches freien Schwefel gelöst enthält) und in Alkalipolysulfide, z. B. K_2S_5 . Wird eine solche Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, so fällt gelbes Zinnsulfid (SnS_2).



Erwärmt man metallisches Zinn mit Königswasser bis zur vollständigen Lösung, dampft die überschüssige Säure ab und löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine Lösung von

Zinnchlorid SnCl_4 .

Aus dieser fällt:

Zink: metallisches Zinn.

Kali- oder *Natronlauge*: weisses Zinnhydroxyd ($\text{Sn}(\text{OH})_4$), im Ueberschuss löslich.

Ammoniak (NH_3): denselben Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.

Quecksilberchlorid (HgCl_2): keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff (H_2S): blassgelbes Zinnsulfid (SnS_2), unlöslich in verdünnten Säuren, in Schwefelammonium und Schwefelkalium löslich und aus dieser Lösung auf Zusatz einer verdünnten Säure wieder fällbar.

Antimon.

Erhitzt man metallisches Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, so verflüchtigt es sich und bildet einen weissen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd (Sb_2O_3).

In Chlorwasserstoffsäure ist das Antimon nicht löslich. Verdünnte Salpetersäure führt es in unlösliche antimonige Säure (HSbO_2) über. Königswasser (ein Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure mit 2–3 Volumen Chlorwasserstoffsäure) löst es zu einem Gemenge von Antimontrichlorid (SbCl_3) mit Pentachlorid (SbCl_5).

In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von:

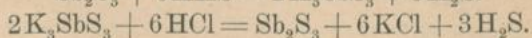
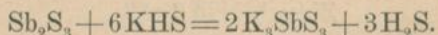
Wasser: ein weisser Niederschlag von Antimonoxychlorid (Algarothpulver, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$), in Weinsäure löslich.

Zink: Ausscheidung von metallischem Antimon.

Kali- oder Natronlauge: weisses Antimonhydroxyd ($\text{Sb}(\text{OH})_3$), im Ueberschusse von Natronlauge löslich.

Ammoniak (NH_3): dieselbe Fällung, im Ueberschusse unlöslich.

Schwefelwasserstoff (H_2S): orangerotes Schwefelantimon (Sb_2S_3), unlöslich in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Arsen), löslich in Schwefelammonium und Schwefelkalium, aus welchen Lösungen es auf Zusatz einer Säure wieder gefällt wird.



Aus Lösungen des Antimonpentachlorids fällt Schwefelwasserstoff: Antimonpentasulfid (Sb_2S_5). Löst man Antimontrisulfid in Polysulfiden von Alkalien (K_2S_5), so wird aus

diesen Lösungen durch Säuren ebenfalls Antimonpentasulfid gefällt, gemengt mit Schwefel.

Die Lösung eines Antimonsalzes bildet in Berührung mit Zink und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure Antimonwasserstoffgas (H_3Sb), und es schlägt sich metallisches Antimon auf das Zink nieder. Verfäht man, wie bei arseniger Säure angegeben, so bildet sich in der Röhre ein dunkler sammtartiger Anflug von Antimon (Antimonspiegel); zündet man das Gasgemisch an, so erhält man durch Hineinhalten einer kleinen Porzellanschale in die Flamme schwarze Flecken von Antimon. Diese unterscheiden sich von den Arsenflecken schon äusserlich durch die dunkle sammtartige Farbe. Betupft man einen dieser Flecken mit Natriumhypochloritlösung, so bleibt derselbe unverändert. (Unterschied von Arsen.)

Löst man das Antimon in etwas Schwefelammonium und dampft zur Trockne ab, so erhält man einen orangefarbenen Rückstand von Schwefelantimon. (Unterschied von Arsen.)

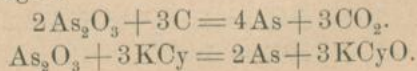
Löst man den Antimonspiegel in rauchender Salpetersäure und verfäht, wie S. 34 angegeben, so entsteht kein gefärbter Niederschlag, sondern, je nach der Menge des Antimons und der angewandten Salpetersäure, eine geringe weisse Trübung von Antimonoxyd. (Unterschied von Arsen.)

Arsen.

Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 .

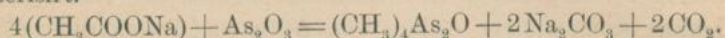
(Arsenik.)

Im Glasröhrchen erhitzt, sublimirt dasselbe unzersetzt und setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre wieder an. Auf Zusatz eines Reductionsmittels, z. B. Holzkohle oder Cyankalium, wird Arsenigsäureanhydrid durch Erhitzen im Glasröhrchen zu Arsen reducirt, welches sich in Form eines grauschwarzen Spiegels (Arsenspiegel) an den kälteren Theilen der Wandung ablagert.



Erhitzt man eine Probe der Verbindung vor dem Löhrohr auf der Kohle, so wird dieselbe ebenfalls zu Arsen reducirt, welches den Geruch nach Knoblauch verbreitet.

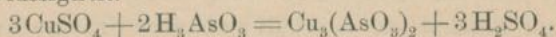
Mengt man Arsenik mit entwässertem *Natriumacetat* und erhitzt das Gemisch im Glasröhrchen, so entsteht *Kakodyloxid*, welches sich durch seinen widrigen Geruch charakterisirt.



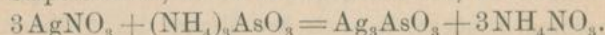
In Wasser ist Arsenik wenig löslich, leichter in Alkalien (*Natronlauge*, *Ammoniak* etc.) und in Säuren löslich.

Aus der wässerigen Auflösung fällt:

Kupfersulfat (CuSO_4), nach Hinzufügen von einigen Tropfen *Ammoniak*: grünes *Kupferarsenit*; durch überschüssiges *Ammoniak* wird der Niederschlag gelöst, und man erhält eine blaue Flüssigkeit.



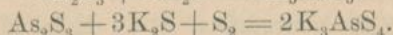
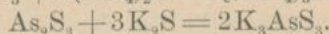
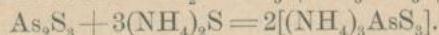
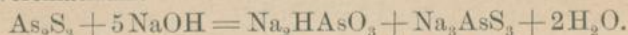
Silbernitrat (AgNO_3), nach Neutralisation mit wenig *Ammoniak*: hellgelbes *Silberarsenit* (Ag_3AsO_3), in *Ammoniak*, *Salpetersäure*, sowie *Ammoniumnitrat*, löslich.



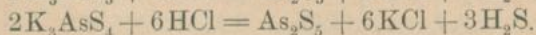
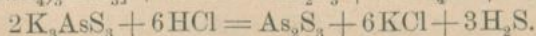
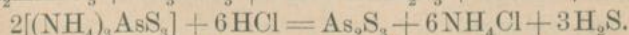
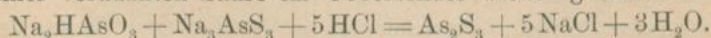
Schwefelwasserstoff (H_2S), eine gelbe Färbung, nach dem Ansäuern mit *Chlorwasserstoffsäure*: gelber Niederschlag von *Schwefelarsen*, unlöslich in verdünnten Säuren.



Der Niederschlag löst sich leicht in *Ammoniak*, *Ammoniumcarbonat*, *Natronlauge*, *Schwefelammonium*, *Schwefelkalium* und *Schwefelnatrium*.



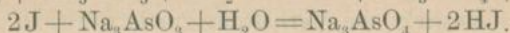
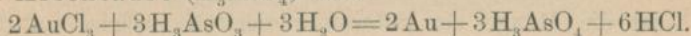
Aus diesen Lösungen wird das *Schwefelarsen* auf Zusatz einer verdünnten Säure im Ueberschuss wieder gefällt.



Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), beim Erwärmen, gelbes Schwefelarsen.

Zinnchlorürlösung (SnCl_2) gibt, bei Gegenwart von Salzsäure ¹⁾, einen braunschwarzen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen. (Sehr empfindliche Reaction auf Arsen.)

Die Lösung der arsenigen Säure besitzt stark reducirende Eigenschaften; dieselbe scheidet z. B. aus einer Goldchloridlösung (AuCl_3) metallisches Gold ab, reducirt, bei Gegenwart einer freien Säure, Kaliumpermanganat zu Manganoxydulsalz, Kaliumbichromat zu Chromoxydsalz, entfärbt, in alkalischer Lösung, eine Auflösung von Jod in Jodkalium etc. In allen diesen Fällen geht die arsenige Säure in Arsensäure (H_3AsO_4) über.



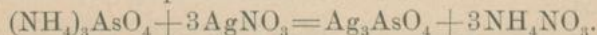
Die arsenige Säure lässt sich auch durch *Salpetersäure* (HNO_3) leicht zu Arsensäure oxydiren. Zur Ueberführung wird gepulvertes Arsenigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung mit Salpetersäure erwärmt und alsdann die überschüssige Säure durch vollständiges Eindampfen der Lösung entfernt.

Die wässrige Lösung der

Arsensäure H_3AsO_4

wird gefällt durch:

Silbernitrat (AgNO_3), nach Neutralisation mit wenig Ammoniak, als braunes Silberarsenat (Ag_3AsO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure.



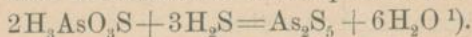
Uranacetat ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), als gelblich weisses Uranarsenat (UO_2HAsO_4), unlöslich in verdünnter Essigsäure.

Magnesiumsulfat (MgSO_4), nach vorherigem Zusatz von Salmiak und Ammoniak, als weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumarsenat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_4$; siehe Natriumphosphat.

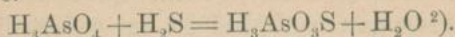
¹⁾ Man fügt zu 5–10 ccm conc. Salzsäure einige Tropfen Zinnchlorürlösung.

Ammoniummolybdat $((\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24})$: nach vorherigem Erhitzen der Flüssigkeit, gelber Niederschlag, welcher Arsensäure, Molybdänsäure und Ammoniak enthält, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak.

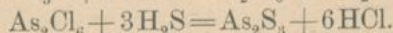
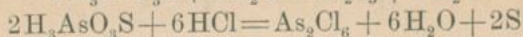
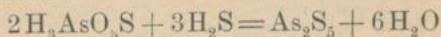
Leitet man in die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte, kalte Lösung von Arsensäure längere Zeit *Schwefelwasserstoff*, so fällt nach und nach ein Gemenge von Arsenpentasulfid (As_2S_5) , Arsentrisulfid (As_2S_3) und Schwefel. Erhitzt man aber vorher die Lösung der Arsensäure im Wasserbade und leitet zuerst in der Wärme, dann bis zum Erkalten, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe ein, so scheidet sich ausschliesslich Arsenpentasulfid aus.



Ist die Menge von Schwefelwasserstoff, welche auf die Arsensäure einwirkt, im Verhältniss zur letzteren in verdünnter Lösung, sehr klein, so entsteht ausschliesslich Sulfoxyarsensäure.



Unter Umständen kann, besonders, wenn die Arsensäurelösung nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, durch Zersetzung der Sulfoxyarsensäure, ein Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ausfallen:



Gegen Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natronlauge und Schwefelalkalien verhält sich das Arsenpentasulfid wie das Trisulfid.

Durch Erwärmen mit *schwefeliger Säure* wird die Arsensäure theilweise zu arseniger Säure reducirt; auf nachherigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser bildet sich sofort gelbes Arsentrisulfid.

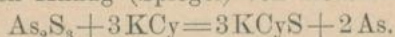
Gegen *Natriumthiosulfat* verhält sich die Arsensäure, wie die arsenige Säure.

¹⁾ *Le Roy W. Mc Cay* (Amer. Chem. Journ. X, Nr. 6).

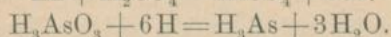
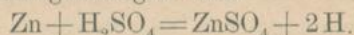
²⁾ *Mc Cay* ebendasselbst.

Ersetzt man die schwefelige Säure durch Eisenchlorür, so geht sämmtliche Arsensäure in arsenige Säure über.

Filtrirt man das erhaltene Schwefelarsen ab, mengt dasselbe nach dem Trocknen mit etwa dem sechsfachen Gewichte eines trockenen Gemisches von Natriumcarbonat und Cyankalium und erhitzt das Gemenge in einem Glasröhrchen, an welchem eine kleine Kugel angeblasen und das nach Einfüllen des Gemisches oberhalb der Kugel verengt worden ist, so erhält man einen schwarzen Anflug (Spiegel) von metallischem Arsen.

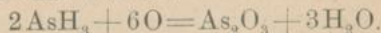


Wird die Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure, bei Gegenwart einer freien Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure, mit Zink in Berührung gebracht, so bildet sich *Arsenwasserstoffgas* (H_3As), während ein Theil als metallisches Arsen auf das Zink niedergeschlagen wird.



Dieses Verhalten lässt sich zur Erkennung von minimalen Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure benutzen, wenn man wie folgt verfährt. Man entwickelt in einem Kölbchen von ungefähr 200 Cubikcentimeter Inhalt, welches mit Trichterröhre und rechtwinkelig gebogener Ableitungsröhre versehen ist, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas, leitet dieses durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (zum Trocknen des Gases) und befestigt an letztere eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die in der Mitte verengt und am äusseren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Ist die Luft aus dem Apparate verdrängt, so erhitzt man die Röhre, dicht vor der Verengung, mit der Bunsen'schen Gaslampe bis zur Rothgluth, zündet das aus der Spitze der Röhre entweichende Wasserstoffgas an und gibt nun durch die Trichterröhre einige Tropfen der Arsenlösung. Es entwickelt sich jetzt ein Gemenge von Wasserstoff- mit Arsenwasserstoffgas; letzteres wird beim Passiren der glühenden Glasröhre in metallisches Arsen und Wasserstoffgas zersetzt. Das Arsen bildet in dem verengten Theile der Röhre einen schwarzen metallartigen glänzenden Anflug (Arsenspiegel),

welcher um so dichter und dunkler erscheint, je mehr Arsenwasserstoff zersetzt wird. Die beim Passiren des erhitzten Rohres nicht zersetzte Menge von Arsenwasserstoff verbrennt an der Spitze der Glasröhre (gemengt mit Wasserstoff zu arseniger Säure und Wasser.

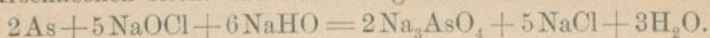


Hält man ein kaltes Porzellanschälchen mitten in die Flamme, so scheidet sich, da nicht genügend Luft hinzutritt, metallisches Arsen als schwarzer spiegelnder Fleck ab. Dass dieser Fleck und der in der Röhre erhaltene Spiegel aus Arsen bestehen, lässt sich noch durch folgende Reactionen darthun:

Löst man den Arsenspiegel in einem Tropfen rauchender Salpetersäure, fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu und neutralisirt die überschüssige Säure, indem man vorsichtig verdünntes Ammoniak mit einem Glasstabe zugibt, ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen, so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeitsschichten ein gelber Ring von Silberarsenit.

Betupft man das Arsen mit *Schwefelammonium* und trocknet im Wasserbade ein, so erhält man einen gelben Rückstand von Schwefelarsen.

Concentrirte alkalische *Natriumhypochloritlösung* löst die Arsenflecken leicht und vollständig auf.



Erdalkalimetalle.

Calcium.

Calciumcarbonat CaCO_3 .

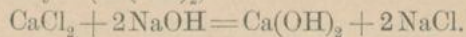
(Kohlensaures Calcium.)

Calciumcarbonat wird durch gelindes Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. Durch starkes Glühen verliert dasselbe die Kohlensäure und geht in Calciumoxyd (kaustischen Kalk: CaO) über.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Chlorcalcium und Kohlensäure, welche unter Aufbrausen entweicht, leicht löslich.

In der chlorwasserstoffsäuren Lösung bringen hervor:

Kali- oder *Natronlauge*: weissen Niederschlag von Calciumhydroxyd ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



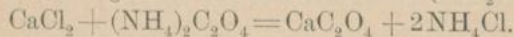
Da der Niederschlag in vielem Wasser löslich ist (Kalkwasser), so entsteht in verdünnten Lösungen keine Fällung.

Ammonium- oder *Natriumcarbonat* ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder Na_2CO_3); weisses Calciumcarbonat (CaCO_3).

Ammoniak (NH_3) erzeugt keine Fällung.

Calciumsulfat (CaSO_4) ebenfalls keinen Niederschlag (Unterschied der Calciumverbindungen gegenüber den Baryum- und Strontiumverbindungen).

Ammoniumoxalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) erzeugt, nachdem die freie Salzsäure durch Ammoniak neutralisirt wurde, selbst in den verdünntesten Lösungen, einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$).



Gegen *Kaliumbichromat*, *Kaliumchromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* verhalten sich die Calciumlösungen indifferent. (Unterschied von den Baryumverbindungen.)

Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt das Chlorcalcium dieselbe gelblichroth. (Unterschied von Strontium und Baryum.)

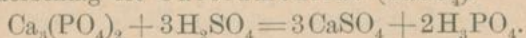
Das Calciumspectrum ist namentlich durch die Linien α β und γ ausgezeichnet. (Siehe Spectraltafel.)

Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

(Phosphorsaures Calcium.)

Calciumphosphat verhält sich beim Erhitzen auf Platinblech ähnlich wie Calciumcarbonat. Das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht auflöslich in Salz- oder Salpetersäure. Versetzt man diese Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumphosphat. Zur

Erkennung des Calcium- und Phosphorsäure-Gehaltes versetzt man die salpetersaure Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure und fügt ein gleiches Volumen Alkohol hinzu. Der Niederschlag ist Calciumsulfat (CaSO_4).

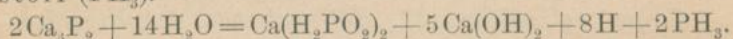


Von diesem filtrirt man ab, wäscht mit Alkohol aus und untersucht das Filtrat (nachdem man den Alkohol durch längeres Kochen oder Eindampfen verjagt hat) mit Chlormagnesiumlösung oder Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure. (Siehe Natriumphosphat.)

Das Calciumsulfat löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und untersucht die Lösung wie beim Calciumcarbonat.

Calciumphosphat färbt die Gas- oder Löthrohrflamme grün, nach vorherigem Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure erscheint die Färbung orange-gelb, wie beim Chlorcalcium.

Erhitzt man eine kleine Menge eines Phosphates mit Magnesiumpulver in einem Probirröhrchen und befeuchtet den Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser, so bemerkt man den charakteristischen Geruch von Phosphorwasserstoff (PH_3).



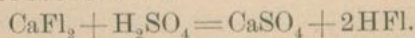
Fluorcalcium CaFl_2 .

(Flussspath.)

Wird durch schwaches Erhitzen auf Platinblech nicht verändert; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung.

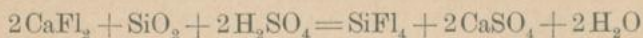
In Wasser unlöslich, in gepulvertem Zustande in Salz- oder Salpetersäure löslich.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Fluorcalcium zersetzt, es bildet sich Calciumsulfat und Fluorwasserstoffsäure.

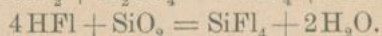


Zur Erkennung des Calciumgehaltes dampft man die überschüssige Schwefelsäure im Sandbade ab, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure und verfährt wie beim Calciumcarbonat.

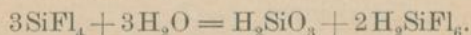
Zur Erkennung des Fluorgehaltes mengt man eine Probe der Verbindung mit Kieselsäure, übergiesst in einer Probirrhöhre mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt schwach.



oder:



Hält man einen mit Wasser befeuchteten Glasstab an den Rand der Probirrhöhre, so überzieht er sich mit einer weissen Haut von Kieselsäure.



Beim Erhitzen am Platindraht wird die Gas- oder Löthrohrflamme durch eine mit Salzsäure befeuchtete Probe von Fluorcalcium röhlich gefärbt.

Strontium.

Chlorstrontium $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Verliert beim Erhitzen auf Platinblech sein Krystallwasser. Die wässerige Lösung des Salzes verhält sich gegen:

Kali- oder *Natronlauge*, *Ammoniak*, *Ammonium-* oder *Natriumcarbonat* wie Chlorbaryum.

Oxalsaures Ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$; weisses Strontiumoxalat $(2\text{SrC}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O})$, in verdünnter Oxalsäure und Essigsäure schwer löslich.

Verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser lösliche Sulfate (auch Gypslösung) erzeugen, nach einiger Zeit, weisses Strontiumsulfat (SrSO_4) , in freien Säuren schwer löslich. Verdünnte Lösungen werden erst nach längerem Stehen gefällt. (Unterschied von Baryumverbindungen, deren Lösungen auch bei starker Verdünnung sofort getrübt werden.)

Kaliumbichromat und *Kieselfluorwasserstoffsäure* bringen in Strontiumlösungen keine Fällung hervor. (Unterschied von den Baryumsalzen.) Die mit Kaliumbichromat versetzte, er-

wärmte Lösung gibt erst auf Zusatz von Ammoniak gelbes Strontiumchromat.

Chlorstrontium färbt, am Platindraht in die Flamme gebracht, dieselbe schön carminroth. (Unterschied von den Baryumverbindungen.)

Für das Strontiumspectrum sind besonders die mit $\beta\gamma$, α und δ bezeichneten Linien charakteristisch. (Siehe Spectraltafel.)

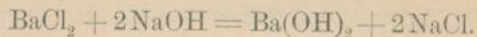
Baryum.

Chlorbaryum $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Auf Platinblech erhitzt, verliert Chlorbaryum sein Krystallwasser; erhitzt man stärker, so schmilzt das Salz und wird theilweise zerlegt. Der Rückstand enthält ein Gemisch von Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) und reagirt alsdann alkalisch.

Zur Erkennung des Baryumgehaltes wird die wässrige Lösung des Salzes mit:

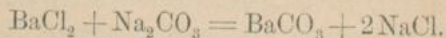
Kali- oder *Natronlauge* versetzt: weisser Niederschlag von wasserhaltigem Baryumhydroxyd.



Verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt.

Ammoniak erzeugt keine Fällung; enthält das Reagens Kohlensäure, so entsteht eine geringe Trübung von Baryumcarbonat (BaCO_3).

Ammonium- oder *Natriumcarbonat*: weisses Baryumcarbonat, in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, unter Aufbrausen löslich.



Ammoniumoxalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$): weisses Baryumoxalat ($\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$), in frisch gefälltem Zustande in Oxalsäure und Essigsäure löslich.

Verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) oder in Wasser lösliche Sulfate, selbst eine Auflösung von Gypswasser (CaSO_4), er-

zeugen einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat (BaSO_4), in verdünnten Säuren unlöslich.



Natriumphosphat (Na_2HPO_4): weisses Baryumphosphat (BaHPO_4), in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure löslich.



Kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): gelbe Fällung von Baryumchromat (BaCrO_4), in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure löslich.



Die Fällung ist nur vollständig, wenn gleichzeitig Natriumacetat zu der Flüssigkeit hinzugefügt wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6): weisses durchscheinendes Kieselfluorbaryum (BaSiF_6), in Säuren löslich.



Auf Zusatz von Alkohol erfolgt auch in sauren Lösungen vollständige Ausscheidung des Niederschlages.

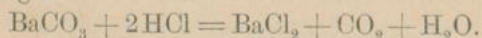
Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt das Chlorbaryum dieselbe gelblichgrün.

Das Baryumspectrum zeigt mehrere charakteristische grüne Linien. (Siehe die Spectraltafel.)

Baryumcarbonat BaCO_3 .

(Kohlensaures Baryum.)

Wird durch Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. Baryumcarbonat ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, unter Entwicklung von Kohlensäuregas.



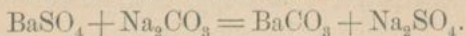
Wendet man verdünnte Schwefelsäure an, so bildet sich unlösliches Baryumsulfat (BaSO_4).

Zur Erkennung des Baryums löst man eine Probe der Verbindung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und entfernt die überschüssige Säure durch Eindampfen. Der Rückstand besteht aus Chlorbaryum (BaCl_2).

Baryumsulfat BaSO_4 .

(Schwefelsaures Baryum.)

Auf Platinblech erhitzt, erleidet es keine Veränderung. Die Verbindung ist in Säuren unlöslich. Um dieselbe in Lösung zu bringen, aufzuschliessen (d. h. in eine in Säuren lösliche Verbindung überzuführen), mengt man eine kleine Probe mit dem 3—4fachen Gewichte an Natriumcarbonat (calcinirter Soda) und schmilzt auf dem Platinblech. Die Schmelze enthält (neben unzersetztem Natriumcarbonat) Baryumcarbonat und Natriumsulfat.



Natriumsulfat löst sich in Wasser, während Baryumcarbonat unlöslich ist. Man kocht daher mit Wasser aus, filtrirt vom Baryumcarbonat ab und wäscht dieses so lange aus, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, auf dem Platinblech eingedampft, keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Erkennung des Baryums wird das Baryumcarbonat durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlorbaryum übergeführt und dieses, wie Seite 38 angegeben, auf den Baryumgehalt untersucht.

Zur Erkennung der Schwefelsäure wird das Filtrat vom Baryumcarbonat, welches noch Natriumcarbonat enthält, zur Zersetzung des letzteren, mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäure ausgetrieben, und die Schwefelsäure wie beim Kaliumsulfat (S. 45) nachgewiesen.

Magnesium.

Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

(Schwefelsaures Magnesium. Bittersalz.)

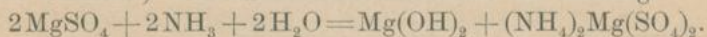
Verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen sein Krystallwasser.

Die wässrige Auflösung versetzt man zur Erkennung des Magnesiums mit:

Kali- oder *Natronlauge*, *Baryt-* oder *Kalkwasser*: weisser Niederschlag von Magnesiumhydroxyd ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)¹⁾. Die Abscheidung des Niederschlages wird durch Erwärmen der Flüssigkeit wesentlich unterstützt. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Natronlauge, hierauf mit ebensoviel *Jodlösung* (Auflösung von Jod in Jodkalium), so färbt sich der durch Natronlauge entstandene Niederschlag braun.

Ammoniak (NH_3) fällt die Hälfte des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd. (Unterschied von Baryum, Strontium und Calcium.) Chlorammonium verhindert die Fällung.



Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisser, gallertartiger Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat ($3\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$).

Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$): in verdünnten Lösungen keine Fällung. (Unterschied von Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen.)

Versetzt man die Magnesiumsulfatlösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium, dann mit Ammoniak und fügt zu der klaren Flüssigkeit ²⁾ *Phosphorsalzlösung* ($\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$) hinzu, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; siehe Natriumphosphat).

Fügt man zu der concentrirten Auflösung des Magnesiumsulfats Ammonium- oder Kaliumoxalat, so bleibt die Flüssigkeit klar, weil sich lösliches Ammonium(Kalium)-Magnesiumoxalat bildet. Erwärmt man diese Flüssigkeit und fügt dann ein gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu, so wird das Doppelsalz unter Abscheidung von krystallinischem Magnesiumoxalat ($\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) zersetzt.

¹⁾ Bei Anwendung von Baryt- oder Kalkwasser bildet sich, neben $\text{Mg}(\text{OH})_2$, gleichzeitig ein Niederschlag von BaSO_4 resp. CaSO_4 .

²⁾ Hat sich auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag gebildet, so war nicht genügend Chlorammonium vorhanden. (Siehe Natriumphosphat, Anmerkung.)

Die Nachweisung der Schwefelsäure geschieht wie beim Kaliumsulfat (S. 45).

Die Gas- oder Löthrohrflamme wird durch Magnesiumsulfat nicht gefärbt.

Alkalimetalle.

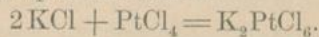
Kalium.

Chlorkalium KCl.

Erhitzt man eine kleine Menge des Salzes auf einem Platinblech, so verknistert es und schmilzt schliesslich bei stärkerem Erhitzen.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Der Kaliumgehalt wird in der concentrirten wässrigen Auflösung nachgewiesen durch:

Platinchlorid (PtCl_4)¹⁾: gelber, krystallinischer Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

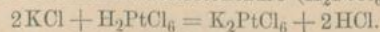


Ist die Auflösung verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Zusatz von Alkohol beschleunigt die Abscheidung desselben.

Zur Erkennung von geringen Mengen Kalium verdampft man die Lösung des Salzes auf Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne und fügt nach dem Erkalten Alkohol hinzu. Das auf diese Weise erhaltene Kaliumplatinchlorid zeichnet sich durch seine krystallinische Beschaffenheit und dunkelgelbe Farbe besonders aus.

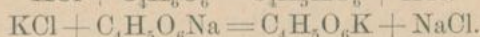
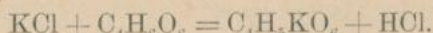
Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$): oder besser Weinsäure und Natriumacetat²⁾, ferner *Natriumhydrotartrat* ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), weisser,

¹⁾ Richtiger: Platinchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6).

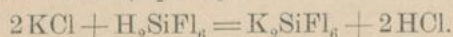


²⁾ Zur Ueberführung der bei der Reaction frei werdenden Salzsäure in Chlornatrium.

krystallinischer Niederschlag von Kaliumhydrotartrat (Weinstein $C_4H_5KO_6$), dessen Abscheidung durch starkes Schütteln oder Zusatz von Alkohol befördert wird.



Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6): weisser, durchscheinender, bei auffallendem Licht irisirender Niederschlag von Kieselfluorkalium (K_2SiFl_6).



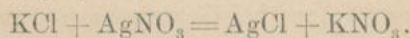
Diese Niederschläge sind alle in vielem Wasser und verdünnten Säuren löslich; verdünnte Auflösungen von Chlorkalium oder anderen Kaliumsalzen werden daher durch vorstehend angegebene Reagentien gar nicht, oder erst bei längerem Stehen der Flüssigkeiten gefällt.

Taucht man das angefeuchtete Ende eines Platindrahtes, welches man ösenförmig umgebogen hat, in gepulvertes Chlorkalium und erhitzt in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenschen Gasbrenners, so wird diese deutlich violett gefärbt. Diese Färbung ist auch sichtbar, wenn man die Flamme durch blaues Kobaltglas oder eine Schicht Indigolösung ¹⁾ beobachtet. (Unterschied von den Natriumverbindungen.)

Das Kaliumspectrum zeigt die für dasselbe besonders charakteristischen Linien α und β . (Siehe Spectraltafel.)

Zur Erkennung der Chlorwasserstoffsäure versetzt man einen Theil der Lösung mit:

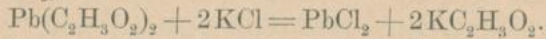
Silbernitrat ($AgNO_3$): weisser, flockiger Niederschlag von Chlorsilber ($AgCl$).



Der Niederschlag ist in Säuren unlöslich, er verschwindet dagegen leicht auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$). Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Chlorsilber durch verdünnte Salpetersäure wieder gefällt. Am Licht färbt sich der Niederschlag allmählig dunkel.

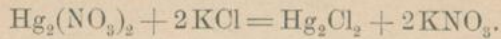
¹⁾ Man füllt die Indigolösung in ein flaches Glasgefäss mit parallelen Wänden.

Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$): weisses, krystallinisches Chlorblei (PbCl_2).

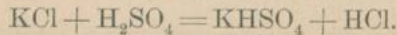


Dieser Niederschlag ist in vielem, besonders heissem Wasser löslich. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorblei in kleinen Nadeln theilweise wieder aus.

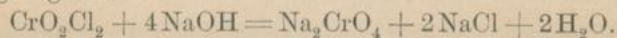
Quecksilberoxydulnitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$): weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel Hg_2Cl_2), in verdünnter Salpetersäure unlöslich.



Bringt man eine Probe des trockenen Chlorkaliums in einen Probircylinder und übergiesst mit etwas *concentrirter Schwefelsäure*, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, die an dem stechenden Geruch erkennbar ist.



Mengt man eine kleine Menge von trockenem Chlorkalium mit etwa dem dreifachen Gewichte an *Kaliumbichromat* ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), bringt das Gemisch in eine kleine tubulirte Retorte, übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so destillirt Chlorchromsäure (Chromoxychlorid CrO_2Cl_2) über. Leitet man das Destillat in verdünnte *Natronlauge*, so setzt sich die Chlorchromsäure mit dem Natriumhydroxyd um zu Natriumchromat (Na_2CrO_4) und Chlornatrium (NaCl). Das Natriumchromat färbt die Natronlauge mehr oder weniger gelb.



Dieses Verfahren ist besonders geeignet, die Nachweisung der Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von anderen Säuren, welche sich gegen Silbernitrat ähnlich wie diese verhalten (vorzugsweise Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure), zu führen.

Kaliumsulfat K_2SO_4 .

(Schwefelsaures Kalium.)

Auf dem Platinblech erhitzt, verhält sich das Salz ähnlich wie Chlorkalium.

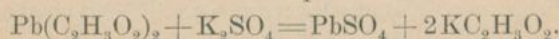
In Wasser leicht löslich; in der concentrirten Auflösung kann der Kaliumgehalt, wie beim Chlorkalium, nachgewiesen werden.

Zur Erkennung der Schwefelsäure versetzt man die Auflösung mit:

Chlorbaryum (BaCl_2): weisser, pulveriger Niederschlag von Baryumsulfat (BaSO_4), in allen verdünnten Säuren unlöslich.



Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$): weisses Bleisulfat (PbSO_4), schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.



Wird eine kleine Probe der trockenen Substanz auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, so geht das Kaliumsulfat in Kaliummonosulfid (K_2S) über.



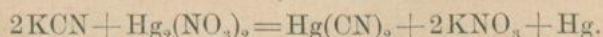
Bringt man den Rückstand auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet mit Wasser, so entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber (Ag_2S). (Heparprobe.)

Cyankalium KCN.

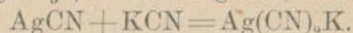
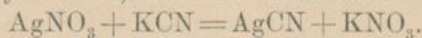
Auf Platinblech erhitzt, schmilzt Cyankalium ohne Zersetzung. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Versetzt man dieselbe mit einer verdünnten Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so wird Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) frei, welche an dem charakteristischen Geruch nach bitterm Mandeln erkennbar ist.

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes wird das trockene Salz oder die Lösung in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedampft. Der Rückstand enthält Chlorkalium, in welchem der Kaliumgehalt, wie auf Seite 42 angegeben, nachgewiesen werden kann. — Zur Erkennung des Gehaltes an Cyan versetzt man die wässerige Lösung mit:

Quecksilberoxydulnitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$): schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber.

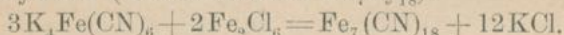


Giesst man zu einer Lösung von *Silbernitrat* (AgNO_3) tropfenweise Cyankaliumlösung, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag von Cyansilber (AgCN), löslich im Ueberschuss von Cyankalium, sowie in Ammoniak.

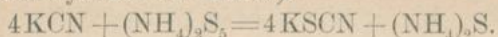


Fügt man zu der Cyankaliumlösung zuerst *Kalilauge* im Ueberschuss, dann eine Lösung von *Eisenoxydsulfat*, welche Oxydsulfat enthält (Eisenvitriollösung, welche einige Zeit der Luft ausgesetzt war), so entsteht, neben einem missfarbenen Niederschlag von Eisenhydroxydul und Eisenhydroxyd, lösliches Ferrocyankalium ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$).

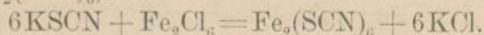
Versetzt man nun die Flüssigkeit mit Salzsäure im Ueberschuss, so verschwindet der Niederschlag der Oxyde und es entsteht, infolge Einwirkung des gebildeten Eisenchlorids auf Ferrocyankalium, ein tief blauer Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid (Berlinerblau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$).



Verdampft man einige Tropfen der Cyankaliumlösung in einer kleinen Porzellanschale, nach Zusatz von etwas gelbem *Schwefelammonium* und einigen Tropfen Natronlauge, im Wasserbade bis zur Trockne, so enthält der Rückstand Rhodankalium (Sulfocyankalium KSCN).



Löst man den Rückstand in wenig Wasser, filtrirt nöthigenfalls ab, so entsteht, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure und Versetzen mit einigen Tropfen Eisenchlorid, eine schön dunkelroth gefärbte Flüssigkeit von Sulfocyan-eisen ($\text{Fe}_2(\text{SCN})_6$).



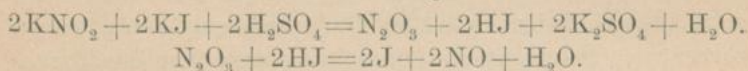
Kaliumnitrit KNO_2 .

(Salpetrigsaures Kalium.)

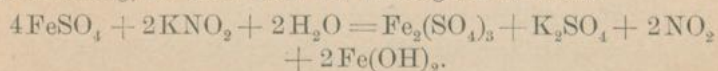
Beim starken Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Salz, gibt noch Sauerstoff ab und geht in Kaliumoxyd (K_2O) über. Zur Erkennung des Kaliumgehaltes führt man die

Verbindung, durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, in Chlorkalium über und verfährt, wie Seite 42 angegeben.

Zur Erkennung der salpetrigen Säure versetzt man einige Tropfen der wässerigen, stark verdünnten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Jodkalium und Stärkelösung. Es entsteht alsdann eine blaue Färbung von Jodstärke.



Fügt man die Auflösung von Kaliumnitrit zu Eisenoxydulsulfatlösung, so färbt sich die Flüssigkeit schwarz.



Die Färbung wird durch Auflösung des entstehenden Stickstoffoxydgases in Eisenoxydulsulfat hervorgerufen.

Uebergießt man die trockene Verbindung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, so entstehen die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure. (Unterschied von Salpetersäure.)



Kaliumnitrat KNO_3 .

(Salpetersaures Kalium, Salpeter.)

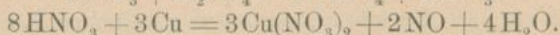
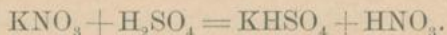
Bei schwachem Erhitzen auf Platinblech schmilzt das Kaliumnitrat ohne Zersetzung. Erhitzt man stärker, so gibt dasselbe Sauerstoff ab; der Rückstand enthält Kaliumnitrit (KNO_2).

Erhitzt man eine kleine Probe des Salzes vor dem Löthrohr auf der Kohle, so verpufft dieselbe unter Zurücklassung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3).

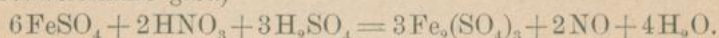
Der Kaliumgehalt wird wie beim Chlorkalium erkannt.

Zur Erkennung der Salpetersäure fügt man zu einer kleinen Probe des trockenen Salzes einige Kupferstreifen (oder Feilspäne), bringt das Gemenge in eine Probirrhöhre und übergießt mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Es entwickelt sich sodann Stickoxyd (NO), welches in Berührung mit dem

Sauerstoff der Luft braunrothe Dämpfe von Stickstoffdioxid (NO_2) gibt.

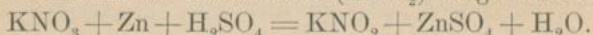


Fügt man zu einer Auflösung von Kaliumnitrat eine kalt gesättigte Auflösung von *Eisenoxydulsulfat* in Wasser und setzt hierauf (indem man das Probirglas neigt) *tropfenweise* concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeitsschichten ein brauner Ring. (Unterschied von der salpetrigen Säure, welche die Reaction ohne Schwefelsäure gibt.)



Der braune Ring wird durch Auflösung des Stickstoffoxydgases in Eisenoxydulsulfat hervorgerufen.

Bringt man zu der Kaliumnitratlösung etwas *Zinkstaub*, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und schüttelt, so wird das Kaliumnitrat in *Kaliumnitrit* (KNO_2) umgewandelt.

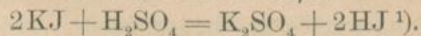


Versetzt man diese Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung und fügt alsdann Jodkalium hinzu, so entsteht blaue *Jodstärke*. (Siehe Kaliumnitrit.)

Jodkalium KJ.

Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt das Salz ohne Zersetzung.

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes auf nassem Wege muss das Jod zuerst entfernt werden. Zu diesem Zwecke übergiesst man die trockene Substanz in einer kleinen Porzellanschale mit etwas concentrirter Schwefelsäure, erwärmt (es treten hierbei die violettgefärbten Joddämpfe auf) und verdampft schliesslich den Ueberschuss an Schwefelsäure im Sandbade, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten. Der Rückstand besteht aus *Kaliumsulfat*.



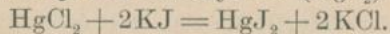
¹⁾ Die Jodwasserstoffsäure wird durch die Schwefelsäure theilweise unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Das Kalium wird, wie Seite 43 angegeben, nachgewiesen. Zur Erkennung des Jodgehaltes versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit:

Silbernitrat (AgNO_3): gelblicher Niederschlag von Jodsilber (AgJ), unlöslich in Salpetersäure, sehr schwer in Ammoniak löslich.

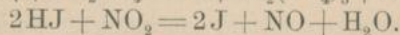
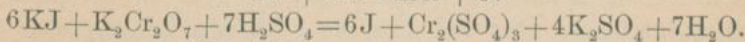
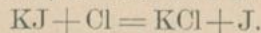
Quecksilberoxydulnitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) im Ueberschusse ¹⁾: gelblichgrünes Quecksilberjodür (Hg_2J_2).

Quecksilberchlorid (HgCl_2) im Ueberschusse ²⁾: rother Niederschlag von Quecksilberjodid (HgJ_2).



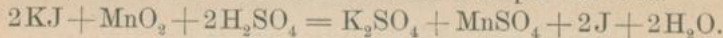
Palladiumchlorür (PdCl_2): schwarzes Palladiumjodür (PdJ_2).

Versetzt man eine geringe Menge Jodkaliumlösung mit einigen Tropfen *Chlorwasser* oder mit *Kaliumbichromatlösung* ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) und verdünnter Schwefelsäure, oder auch mit *rauchender Salpetersäure*, so wird Jod frei.



Fügt man nun *Chloroform* (CHCl_3) oder *Schwefelkohlenstoff* (CS_2) hinzu und schüttelt, so wird das freigewordene Jod davon aufgenommen und färbt die Flüssigkeit violett.

Mit *Mangansuperoxyd* und concentrirter *Schwefelsäure* erwärmt, entwickeln sich violettrothe Dämpfe von Jod.



Bromkalium KBr.

Erhitzt man eine Probe der Verbindung auf Platinblech, so verknistert dieselbe ähnlich wie das Chlorkalium und schmilzt schliesslich zu einer klaren Flüssigkeit.

¹⁾ Fügt man nur einige Tropfen $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ hinzu, ist also KJ im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich graues metallisches Quecksilber aus, unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid (K_2HgJ_4 ; siehe Quecksilberoxydulnitrat).

²⁾ Dieser Niederschlag entsteht ebenfalls nur dann, wenn das HgCl_2

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes verfährt man genau, wie beim Jodkalium angegeben; es treten beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure braunrothgefärbte Bromdämpfe auf.

Zur Erkennung des Bromgehaltes versetzt man einen Theil der wässerigen Auflösung mit:

Silbernitrat (AgNO_3): gelblichweisser Niederschlag von Bromsilber (AgBr), unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak.

Quecksilberoxydulnitrat ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$): es entsteht Quecksilberbromür (Hg_2Br_2), von derselben Farbe wie das Bromsilber.

Palladiumchlorür (PdCl_2) bringt keine Fällung hervor. (Unterschied von Jod.)

Versetzt man die wässerige Lösung von Bromkalium mit etwas *Chlorwasser*, so wird die Flüssigkeit, in Folge ausgeschiedenen *Broms*, braun gefärbt. Schüttelt man diese mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so geht das Brom in diese Substanzen über und färbt sie gelb oder braunroth.

Mit *Mangansuperoxyd* und concentrirter *Schwefelsäure* zersetzen sich die Brommetalle ebenso wie die Jodverbindungen; beim Erwärmen treten braunrothe Dämpfe von Brom auf.

Kaliumhydrooxalat $\text{C}_2\text{O}_4\text{KH} + \text{H}_2\text{O}$.

(Saures oxalsaures Kalium. Kleesalz.)

Im Glasröhrchen erhitzt, verliert es zuerst das Krystallwasser; erhitzt man stärker, so tritt Zersetzung ein; es entweicht Kohlenoxydgas (mit blauer Flamme brennbar) nebst Kohlensäure, und der Rückstand besteht aus Kaliumcarbonat.



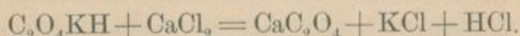
Zur Erkennung des Kaliumgehaltes führt man die

vorwaltet. Im anderen Falle bildet sich in KJ lösliches Kaliumquecksilberjodid. $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} = \text{K}_2\text{HgJ}_4$.

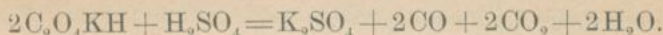
Verbindung durch mässiges Glühen im Porzellantiegel in Kaliumcarbonat über; der Rückstand wird in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung eingedampft und mit der wässrigen Lösung des Rückstandes werden die beim Chlorkalium angegebenen Reactionen ausgeführt.

Zur Erkennung der Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) versetzt man die wässrige Lösung mit:

Chlorcalcium ($CaCl_2$): weisser Niederschlag von Calciumoxalat (CaC_2O_4), unlöslich in Essigsäure, löslich in Chlorwasserstoffsäure.



Uebergiesst man die trockene Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd.



Leitet man das Gasgemenge in Kalkwasser, so trübt sich dasselbe durch Bildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$).



Natrium.

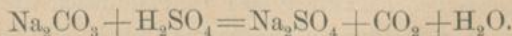
Natriumcarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$.

(Kohlensaures Natrium. Soda.)

Erhitzt man das krystallisirte Salz auf Platinblech, so schmilzt es, und das Krystallwasser wird ausgetrieben. Der Rückstand enthält wasserfreies Natriumcarbonat. (Calcinirte Soda.)

Das Salz ist leicht löslich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

Uebergiesst man die trockene Substanz oder die wässrige Lösung mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen.



Zur Erkennung des Natriums neutralisirt man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und löst den

Rückstand von Chlornatrium in wenig Wasser. Versetzt man die Lösung mit *Kaliumpyroantimoniat* ($K_2H_2Sb_2O_7$), so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag des entsprechenden Natriumsalzes ($Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$). In verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Das genannte Reagens eignet sich auch zur Erkennung von Natrium neben Kalium, nicht aber bei Gegenwart von alkalischen Erden oder Oxyden der Schwermetalle.

Die Reaction gelingt viel sicherer, wenn man das genannte Reagens durch Oxydation von antimonigsaurem Kalium frisch bereitet und dasselbe gleichsam im Entstehungsmoment auf das Natriumsalz einwirken lässt. Zu diesem Zweck fällt man eine Antimontrichloridlösung mit Kalilauge; der Niederschlag von Antimonoxyd wird durch Decantation mit Wasser ausgewaschen, in Kalilauge gelöst.

Die auf Natrium zu prüfende Flüssigkeit, welche keine freie Säure enthalten darf, wird mit der Lösung von antimonigsaurem Kalium versetzt, zur Ueberführung in Pyroantimoniat ein gleiches Volumen Kaliumhypochlorit hinzugefügt, schwach erwärmt und alsdann abgekühlt. Schütteln oder Reiben der Gefässwände befördert die Bildung des Niederschlages, welcher stets deutlich krystallinisch erscheint.

Ist die zu prüfende Lösung sehr verdünnt, und entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so fügt man $\frac{1}{3}$ des Volumens an Alkohol hinzu (Vortmann).

Der Natriumgehalt gibt sich ferner durch die gelbe Färbung, zu erkennen, welche eine Probe der Verbindung der Gasflamme ertheilt. Diese Färbung verschwindet, wenn man die Natriumflamme durch blaues Kobaltglas oder eine Schicht Indigolösung beobachtet. (Unterschied von Kaliumverbindungen; siehe Chlorkalium.)

Das Spectrum des Natriums weist nur eine gelbe Linie auf, welche sehr charakteristisch ist und durch die minimalsten Spuren von Natrium hervorgerufen wird. (Siehe Spectraltafel.)

Die Lösung von Natriumcarbonat oder Natriumsalzen

überhaupt wird weder durch Weinsäure noch durch Platinchlorid gefällt. (Unterschied von den Kaliumverbindungen.)

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt weisses Kieselfluornatrium (Na_2SiF_6), welches nicht irisirt. (Siehe Chlorkalium.)

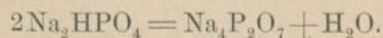
Zur Erkennung der Kohlensäure bringt man eine Probe der trockenen Verbindung in ein kleines Kochkölbchen und versieht dieses mit Trichter und Gasentbindungsrohr, welches letzteres in Kalkwasser eintaucht. Giesst man nun verdünnte Schwefel- oder Salzsäure durch das Trichterrohr auf die Substanz, so strömt die Kohlensäure in das Kalkwasser über, welches durch Bildung von Calciumcarbonat (CaCO_3) getrübt wird.

Zur Nachweisung der Kohlensäure kann man auch ein ausgezogenes und umgebogenes Reagensrohr benutzen, in welches man einen passenden Capillartrichter einsenkt. In das Reagensglas bringt man die auf Kohlensäure zu untersuchende Substanz und in den Capillartrichter einige Tropfen Barytwasser. Taucht man nun das Reagensrohr in verdünnte Salzsäure, so fliesst eine Menge durch den umgebogenen Capillarschnabel ein und entwickelt Kohlensäure, welche das Barytwasser infolge Bildung von Baryumcarbonat trübt ¹⁾.

Natriumphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

(Phosphorsaures Natrium.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen verliert das Salz sein Krystallwasser. Erhitzt man bis zum Glühen, so enthält der Rückstand Natriumpyrophosphat.



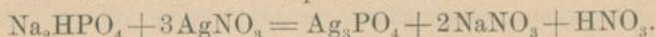
Die Lösung des Salzes in Wasser reagirt alkalisch.

Zur Erkennung des Natriumgehaltes verfährt man wie beim Natriumcarbonat.

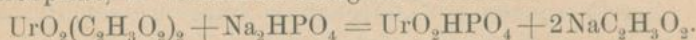
Die Phosphorsäure (H_3PO_4) wird gefällt durch:

¹⁾ O. Rössler. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **20**. 2629.

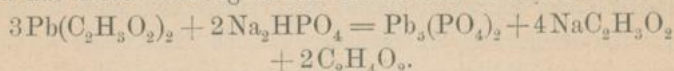
Silbernitrat (AgNO_3), als gelbes Silberphosphat (Ag_3PO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure.



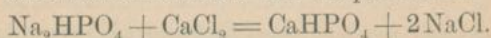
Uranacetat ($\text{UrO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$): gelbes, flockiges Uranphosphat, in verdünnter Essigsäure unlöslich.



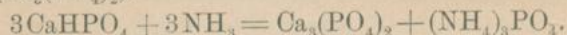
Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$): weisses Bleiphosphat ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder fällbar.



Chlorcalcium (CaCl_2): weisses Calciumphosphat (CaHPO_4), löslich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

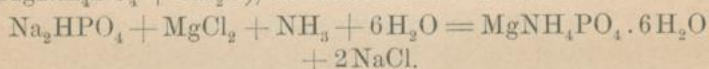


Aus dieser Lösung fällt Ammoniak Tricalciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).



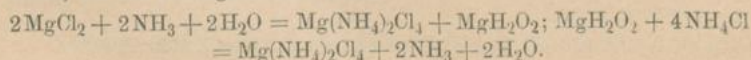
Chlorbaryum (BaCl_2): weisses Baryumphosphat (BaHPO_4), welches sich gegen Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak wie Calciumphosphat verhält.

Fügt man zu der Auflösung von Natriumphosphat *Chlormagnesiumlösung*¹⁾, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$), in Säuren leicht auflöslich.



Säuert man die wässrige Lösung des Salzes mit Salpetersäure an und fügt eine Lösung von *Ammoniummolybdat*

¹⁾ Lösung von Chlormagnesium in Wasser, welche man mit einem Ueberschuss von Chlorammonium und dann mit Ammoniak versetzt. Die Mischung muss so viel Chlorammonium enthalten, dass auf nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd erfolgt. Findet letzteres statt, so setzt man noch Chlorammonium hinzu, bis die Flüssigkeit klar wird.



$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}]$ ¹⁾ in grossem Ueberschuss hinzu, so entsteht ein hellgelber, schwer-pulveriger Niederschlag von Ammoniumphosphatmolybdat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 10\text{MoO}_3$; der Niederschlag ist unlöslich in Säuren, leicht löslich in Ammoniak. Schwaches Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages. In der ammoniakalischen Lösung desselben bringt Chlormagnesiumlösung den oben erwähnten Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat hervor.

Versetzt man die Lösung von Natriumphosphat mit Natriumacetat $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ im Ueberschusse, fügt Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) bis zur rothen Färbung der Flüssigkeit hinzu, verdünnt mit Wasser und kocht, so entsteht ein gelbrother Niederschlag von basischem Eisenacetat mit Eisenphosphat $(\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2)$. Das Filtrat ist sowohl frei von Phosphorsäure als auch von Eisen.

Natriumbiborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

(Saures borsaures Natrium. Borax.)

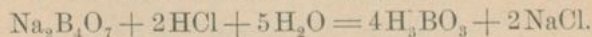
Im Glasröhrchen erhitzt, bläht sich die Verbindung auf und gibt Krystallwasser ab. Erhitzt man am Platindraht, so tritt Schmelzen ein, und man erhält eine klare Perle (Boraxperle).

Die wässrige Auflösung reagirt alkalisch.

Zur Erkennung des Natriumgehaltes verfährt man wie beim Natriumcarbonat.

Zur Erkennung der Borsäure versetzt man die concentrirte Auflösung des Salzes mit:

Concentrirter Salzsäure, welche, besonders nach dem Erkalten der Flüssigkeit, Borsäure (H_3BO_3) ausscheidet.



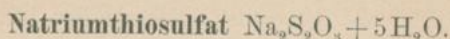
Ein mit der zuvor verdünnten Flüssigkeit befeuchtetes Curcumapapier wird nach dem Trocknen braunroth gefärbt.

¹⁾ Die Bereitung dieser Lösung siehe im Anhang: Concentration der Reagentien.

Chlorbaryum (BaCl_2): weisser Niederschlag von Baryumbiborat (BaB_4O_7), in vielem Wasser löslich.

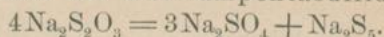
Befeuchtet man die Boraxperle mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Perle im äusseren Rande des Schmelzraums der Gasflamme, so wird diese grün gefärbt.

Beim Erwärmen eines borsäuren Salzes mit *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure* in einer Porzellanschale entweicht Borsäureäthyläther ($\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), welcher, angezündet, mit grüner Flamme brennt.



(Unterschwefeligsaures Natrium.)

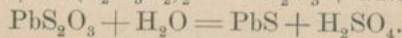
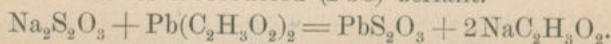
Durch Erhitzen im Glasröhrchen verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zerfällt alsdann bei weiterem Erhitzen in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid.



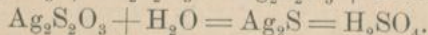
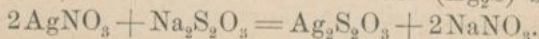
In Wasser ist das Natriumthiosulfat leicht löslich; der Natriumgehalt kann, wie beim Natriumcarbonat angegeben, nachgewiesen werden.

Zur Erkennung der Thioschwefelsäure versetzt man die Auflösung mit:

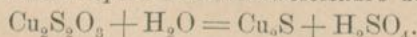
Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$): weisser Niederschlag von Bleithiosulfat (PbS_2O_3), welcher bald, besonders beim Erwärmen, in schwarzes Bleisulfid (PbS) zerfällt.



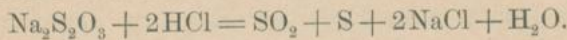
Silbernitrat (AgNO_3): weisses Silberthiosulfat ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$), welches allmählich gelb, braun und schliesslich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber (Ag_2S) bildet.



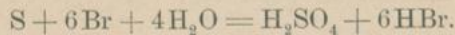
Kupfersulfat (CuSO_4): Niederschlag eines gelben Doppelsalzes von Kupferoxydul- und Natriumthiosulfat ($3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$), das, besonders beim Erwärmen, in Schwefelkupfer und Schwefelsäure zerfällt.



Durch stärkere Säuren, Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, wird die Thioschwefelsäure in Schwefel, welcher sich ausscheidet, und in schwefelige Säure zerlegt, welch' letztere durch den Geruch erkennbar ist.



Uebersättigt man einen Theil der Flüssigkeit mit *Bromwasser*, oder besser mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure, oder Brom in Bromkalium, so verschwindet der in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel unter Bildung von Schwefelsäure.

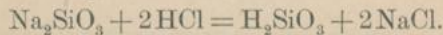


Natriumsilicat Na_2SiO_3 .

Wird durch Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. In kaltem Wasser löst sich Natriumsilicat schwer, in gepulvertem Zustande in kochendem Wasser leichter auf. Die Lösung reagirt stark alkalisch.

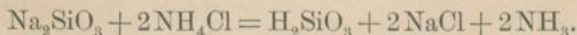
Zur Erkennung der Kieselsäure versetzt man die wässrige Auflösung mit:

Verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Es entsteht ein weisser Niederschlag von Kieselsäure.



Ist die Lösung stark verdünnt, so entsteht keine Fällung, da dann die Kieselsäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ¹⁾ oder *Chlorammonium* (NH_4Cl) fallen dagegen auch aus verdünnten Lösungen in der Wärme die Kieselsäure aus, unter Entwicklung von Ammoniak.



Zur Ueberführung der löslichen Kieselsäure (welche man durch Fällung der wässrigen Auflösung mit verdünnten Säuren erhält) in die unlösliche Modification dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand. Befeuchtet man nach dem Erkalten diesen mit Chlorwasser-

¹⁾ Das im Handel vorkommende Salz ist $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$.

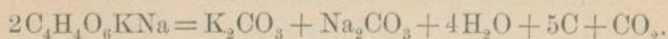
stoffsäure, fügt Wasser hinzu und erwärmt, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück und man kann in der filtrirten Flüssigkeit Chlornatrium (nach S. 42 u. 52) nachweisen.

Fügt man die erhaltene Kieselsäure zu einer Phosphorsalzperle (welche man durch Schmelzen von Phosphorsalz an dem ösenförmig umgebogenen Platindraht erhält), so schwimmt die Kieselsäure als unlösliche Masse in der Perle herum. (Kieselskelet.)

Kaliumnatriumtartrat $C_4H_4O_6KNa$.

(Weinsaures Kalium-Natrium. Seignettesalz.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen schwärzt sich der Rückstand, und es tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf. Der Rückstand enthält alsdann ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat mit Kohlenstoff.



Löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt die Kohle ab und dampft das Filtrat auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein, so resultirt ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium.

Um das Kalium neben Natrium nachzuweisen, bringt man eine kleine Probe an einem Platindraht zum Glühen — gelbe Flammenfärbung: Natrium. Alsdann beobachtet man die Flamme durch Kobaltglas oder Indigolösung (S. 43) — rothviolette Färbung: Kalium.

Lithium.

Chlorlithium LiCl.

Das Salz ist hygroskopisch und gibt, im Glasröhrchen erhitzt, Wasser ab. Zur Erkennung des Lithiums versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung mit:

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): weisses, krystallinisches Li-

thiumphosphat ($2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Zur Erkennung geringer Mengen versetzt man mit Natriumphosphat und wenig Natronlauge, dampft im Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt ein gleiches Volumen Ammoniak hinzu. Es bleibt hierbei das Lithiumphosphat ungelöst zurück.

Weinsäure und *Platinchlorid* rufen selbst in concentrirten Lösungen keine Fällung hervor.

Besonders charakteristisch ist die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der Gasflamme ertheilen. Das Spectrum des Lithiums zeichnet sich besonders durch die carminrothe Linie α aus. (Siehe Spectraltafel.)

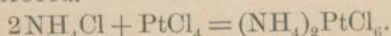
Ammoniak.

Chlorammonium NH_4Cl .

(Salmiak.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirt Chlorammonium ohne zu schmelzen. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich vollständig. Zur Erkennung des Ammoniumgehaltes versetzt man die wässrige Lösung mit:

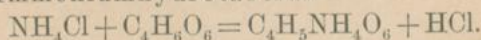
Platinchlorid (PtCl_4): gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.



In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag entweder gar nicht oder erst nach längerer Zeit. Zusatz von Alkohol beschleunigt die Abscheidung desselben.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Ammoniak verfährt man, wie S. 42 bei Kalium angegeben.

Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), besser *Weinsäure* und *Natriumacetat* oder *Natriumhydrotartrat* (siehe Chlorkalium): weisses, krystallinisches Ammoniumhydrotartrat.



Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Kaliumverbindungen.)

Bringt man eine Probe des trockenen Salzes in ein Probirröhrchen, übergiesst mit *Kali-* oder *Natronlauge* und er-

wärmt, so wird das Ammoniak ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$) frei, welches sowohl an seinem Geruch, als auch daran zu erkennen ist, dass ein mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure befeuchteter Glasstab, an den Rand der Probirröhre gebracht, dichte weisse Nebel (von Chlorammonium oder Ammoniumnitrat) erzeugt. Rothcs Lackmuspapier wird durch das freiwerdende Ammoniak gebläut; ferner schwärzt sich ein mit Quecksilberoxydulnitrat befeuchtetes Papier. (Siehe Quecksilberoxydulnitrat.)

Zur Erkennung des Chlorgehaltes kann man wie beim Chlorkalium (S. 42) verfahren.

Methode der qualitativen Analyse.

Die qualitative Analyse bezweckt die Erkennung der einzelnen Körper resp. die Zerlegung zusammengesetzter Verbindungen. Zur Erkennung eines Körpers als solchen benutzt man gewöhnlich sein Verhalten gegen andere Stoffe, durch welche er in bestimmte, durch Form und Farbe charakteristische Verbindungen übergeführt wird. Bei der Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen ist mit der Erkennung des einen Körpers gleichzeitig die Trennung von den anderen vorhandenen Stoffen verbunden, indem man als Reagens eine Substanz wählt, welche mit den letzteren keine unlöslichen Verbindungen erzeugt. Hat man z. B. eine Auflösung von Blei- und Kupferniträt und versetzt, zur Erkennung des Bleioxyds, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von Bleisulfat, während das Kupferoxydsalz in Auflösung bleibt. Filtrirt man von dem Bleisulfat ab, so lässt sich im Filtrate das Kupfer mit Ammoniak oder Ferrocyankalium nachweisen.

Die Trennung der Metalle von einander gründet sich auf dem verschiedenen Verhalten, welches dieselben gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Natriumphosphat zeigen. So unterscheidet man:

- 1) Metalle, welche aus saurer Lösung durch *Schwefelwasserstoff* fällbar sind,
- 2) solche, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber aus neutraler

oder ammoniakalischer Lösung durch *Schwefelammonium* gefällt werden,

3) solche, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, aber durch *Ammoniumcarbonat* gefällt, und

4) Metalle, die durch diese Reagentien nicht, wohl aber durch *Phosphorsalz* (oder Natriumphosphat) gefällt werden, endlich

5) Metalle, die durch keines dieser Reagentien fällbar sind.

Man ist demnach durch successive Anwendung dieser Reagentien im Stande, sämtliche Oxyde (worunter auch einige Säuren) in fünf grosse Gruppen zu spalten und kann dann die zu denselben gehörigen Körper mittelst weiterer Reagentien einzeln erkennen.

Untersuchung in Wasser oder Säuren löslicher Substanzen, welche nur ein Metalloxyd enthalten ¹⁾.

I.

Eine Probe der Lösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss versetzt. Es entsteht ein:

Schwarzer Niederschlag.

1) Man versetzt eine neue Menge der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure. Es entsteht ein weisser Niederschlag.

a) Der weisse Niederschlag ist durch Zusatz von Wasser und Erwärmen auflöslich. In dieser Lösung erzeugt verdünnte Schwefelsäure eine weisse Fällung: Bleioxyd.

b) Der weisse Niederschlag löst sich beim Uebergiessen mit

¹⁾ Dieser Gang der Untersuchung soll nur als *Vorübung* dienen, da man bei der Untersuchung unbekannter Substanzen nicht wissen kann, ob dieselben ein Oxyd enthalten oder mehrere.

Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausgefällt: Silberoxyd.

c) Der weisse Niederschlag wird beim Uebergiessen mit Ammoniak im Ueberschuss schwarz: Quecksilberoxydul.

2) Die ursprüngliche Lösung gibt bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol einen weissen Niederschlag: Bleioxyd.

3) Eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt.

a) Die Flüssigkeit färbt sich blau. Die blaue Färbung verschwindet auf genügendem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, und in dieser Lösung entsteht beim Versetzen mit Ferrocyankalium ein braunrother Niederschlag: Kupferoxyd.

b) Es entsteht ein weisser Niederschlag durch Ammoniak: Wismuthoxyd oder Quecksilberoxyd. Der Niederschlag wird zur Erkennung des Wismuths, durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, mit etwas Jodkalium und Schwefel gemengt und auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt. Scharlachrother Beschlag: Wismuthoxyd.

c) Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Natronlauge (Kalilauge) eine gelbe Fällung. Durch Zinnchlorür entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen grau wird: Quecksilberoxyd.

4) Die ursprüngliche Lösung erzeugt beim Erwärmen mit Oxalsäure oder Eisenoxydulsulfatlösung einen braunen Niederschlag: Gold.

Brauner Niederschlag.

In Schwefelammonium löslich. Chlorwasserstoffsäure erzeugt in der Lösung eine gelbe Fällung: Zinn.

Orangefarbiger Niederschlag.

In Schwefelammonium löslich. Wird aus dieser Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt: Antimonoxyd.

Gelber Niederschlag.

1) Der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich: Cadmiumoxyd.

2) Der gelbe Niederschlag lässt sich in Schwefelammonium auflösen, dagegen nicht in Ammoniumcarbonat: Zinnoxid.

3) Der gelbe Niederschlag ist in Schwefelammonium löslich, ebenso in Ammoniumcarbonat: Arsenige Säure.

Weisse Ausscheidung von Schwefel.

1) Die ursprüngliche Lösung war gelb und ist nach Zusatz von Schwefelwasserstoff farblos geworden. Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung: Eisenoxyd.

2) Die ursprüngliche Lösung war gelb oder orangefarben und wird nach Zusatz von überschüssigem Schwefelwasserstoff zuerst braun, dann grün, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung: Chromsäure.

3) Die ursprüngliche Lösung war violett und entfärbt sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff. Dasselbe tritt ein, wenn man die Flüssigkeit mit schwefeliger Säure oder Eisenoxydsulfat, nach vorherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt: Uebermangansäure.

II.

Ist durch Schwefelwasserstoff keine Fällung entstanden, so versetzt man eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit erst mit Salmiak, dann mit Ammoniak und zuletzt mit Schwefelammonium. Es entsteht ein:

Schwarzer Niederschlag.

1) Die ursprüngliche Flüssigkeit ist gelb, gibt mit Natronlauge (Kalilauge) einen rothbraunen Niederschlag und mit Ferrocyankalium eine blaue Fällung: Eisenoxyd.

2) Die ursprüngliche Flüssigkeit ist grünlich oder farblos,

gibt mit Natronlauge einen schmutzig grünen Niederschlag und mit Ferridcyankalium eine blaue Fällung: Eisenoxydul.

3) Die ursprüngliche Lösung ist röthlich oder grünlich gefärbt. Zu einem Theil derselben setzt man Natriumcarbonat.

- a) Schmutzig rother Niederschlag. Die ursprüngliche Flüssigkeit ist roth und gibt mit Natronlauge eine blaue Fällung: Kobaltoxydul.
- b) Hellgrüner Niederschlag: Nickeloxydul.

Fleischrother Niederschlag.

Die ursprüngliche Lösung gibt mit Natronlauge einen weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Die ursprüngliche feste Substanz erzeugt mit etwas Salpeter und Soda auf Platinblech geschmolzen eine grüne Masse: Manganoxydul.

Weisser Niederschlag.

Ein Theil der ursprünglichen Lösung wird mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt.

1) Der anfangs entstandene weisse Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder auf. Diese Lösung gibt mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt

- a) einen weissen Niederschlag: Zinkoxyd;
- b) keinen Niederschlag; dagegen erfolgt eine voluminöse, weisse Fällung, wenn die alkalische Lösung erst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction und hierauf mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt wird: Thonerde.

2) Der durch Natronlauge entstandene weisse Niederschlag ist im Ueberschuss dieses Reagens unlöslich: Verbindungen von Magnesium, Baryum, Strontium oder Calcium mit Phosphorsäure, Oxalsäure oder Borsäure.

Grüner Niederschlag.

Die ursprüngliche Flüssigkeit ist grün oder violett. Durch Zusatz von Natronlauge entsteht ein schmutzig grüner Nieder-

schlag, der sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder löst und durch Kochen dieser Flüssigkeit wieder gefällt wird: Chromoxyd.

III.

Die ursprüngliche Lösung gibt weder mit Schwefelwasserstoff noch mit Schwefelammonium Niederschläge, sie erzeugt dagegen nach vorherigem Zusatz von *Salmiak* und *Ammoniak* mit *Ammoniumcarbonat* eine weisse Fällung.

1) Die ursprüngliche, mit Wasser verdünnte Lösung gibt mit Kaliumbichromat einen gelben, in verdünnter Essigsäure unlöslichen Niederschlag: Baryt.

2) Die ursprüngliche Lösung gibt mit Gypslösung erst nach einiger Zeit einen Niederschlag. Die ursprüngliche Substanz, im festen Zustande mittelst eines Platindrahtes in eine Flamme gebracht, färbt dieselbe intensiv roth: Strontian.

3) Die ursprüngliche Flüssigkeit wird durch Gypslösung gar nicht gefällt, sie gibt dagegen, mit *Salmiak*, *Ammoniak* und *Ammoniumoxalat* versetzt, einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich ist: Kalk.

IV.

Die Flüssigkeit, welche mit keinem der vorhergehenden Gruppen-Reagentien eine Fällung gegeben hat, wird zuerst mit *Salmiak*, dann mit *Ammoniak* und schliesslich mit *Phosphorsalz* (oder *Natriumphosphat*) versetzt. Weisser Niederschlag: Magnesia.

V.

Wenn die ursprüngliche Lösung auch keine Reaction auf Magnesia gezeigt hat, so können nur noch Alkalien zugegen sein. Zur Unterscheidung derselben dienen die folgenden Versuche:

1) Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit *Natronlauge* (Kalilauge) im Ueberschuss und erwärmt. Es macht sich der Geruch nach *Ammoniak* bemerkbar, und

ein in die Probirröhre gehaltenes Stück rothes Lackmuspapier wird blau: Ammoniak.

2) Die ursprüngliche feste Substanz erzeugt, mittelst eines Platindrahtes in die Flamme gehalten, eine violette Färbung. Die ursprüngliche, concentrirte Lösung gibt bei Zusatz von *Platinchlorid* und Alkohol eine gelbe Fällung oder auf Zusatz von Weinsäure und Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag: Kali.

3) Die ursprüngliche Lösung gibt mit *Kaliumpyroantimoniat* einen weissen, krystallinischen Niederschlag: Natron.

Gang der qualitativen Analyse mit Berücksichtigung der häufiger vorkommenden Körper.

Vorprüfung.

Bei der Untersuchung complicirt zusammengesetzter Verbindungen ist es zweckmässig, vorher mit der trockenen Substanz sogenannte Vorprüfungen anzustellen, welche Aufschluss über die Natur der zu untersuchenden Verbindung geben und die specielle Untersuchung sehr erleichtern. Bei der Untersuchung einfach zusammengesetzter Substanzen kann man direct zu der eigentlichen Untersuchung auf nassem Wege übergehen oder von den folgenden Vorprüfungen nur die hauptsächlichsten anstellen.

Bei der Vorprüfung einer Substanz wird festgestellt:

- 1) Das Verhalten beim Erhitzen im Glasröhrchen.
- 2) Das Verhalten beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle (oxydirendes und reducirendes Erhitzen).
- 3) Verhalten gegen die schmelzende Borax- oder Phosphorsalzperle.
- 4) Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, und
- 5) beim Erhitzen am Platindraht (Flammenfärbungen).

Erhitzen im Glasröhrchen¹⁾.

Man bringt die gepulverte Substanz in ein, an dem einen Ende zugeschmolzenes, Glasröhrchen (circa 6 mm weit und 8—10 cm lang) und erhitzt.

Die Substanz kann hierbei entwickeln:

1) **Farblose Gase:** Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, Cyan, Acetondämpfe.

2) **Saure Dämpfe:** Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff.

3) **Ammoniak.**

4) **Gefärbte Dämpfe:** Chlor (gelblichgrün), Brom (braunroth), Jod (violett), salpetrige Säure (gelb).

Entsteht beim Erhitzen der ursprünglichen Verbindung im Glasröhrchen ein Beschlag (Ablagerung einer festen, flüchtigen Verbindung an den kälteren Theilen der Röhre), und ist der Beschlag gelb, so deutet dies auf

Schwefel,

Schwefelarsen oder

Jodquecksilber.

Schwefelarsen löst sich durch Betupfen mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat und ist vom Schwefel durch seine orangegelbe Farbe zu unterscheiden. Besteht der Beschlag aus Jodquecksilber, so wird er beim Reiben mit einem Glasstabe roth.

Ist der entstandene Beschlag

schwarz, metallglänzend, so hat man

Arsen,

Tellur,

Quecksilber (der Beschlag ist alsdann grauweiss und lässt mit Hilfe der Loupe kleine Kügelchen erkennen),

¹⁾ Die meisten Verbindungen verlieren beim Erhitzen Wasser, welches sich an den kälteren Wandungen des Röhrchens condensirt und die Beobachtung von Beschlägen unsicher macht. Es ist daher zweckmässig, nach dem Eintragen der Substanz in das Glasröhrchen dasselbe schwach zu erwärmen und das entweichende Wasser mit aufgerolltem Filtrirpapier aufzusaugen.

Cadmium,
Selen,
Schwefelquecksilber

zu berücksichtigen.

Arsen ist vorzugsweise an seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Silbernitrat zu erkennen (siehe S. 34).

Tellur erstarrt beim Erkalten.

Cadmium bildet, bei Luftzutritt erhitzt, braungelbes Cadmiumoxyd.

Selen und Schwefelquecksilber werden durch Reiben roth; Selen erzeugt, bei Luftzutritt erhitzt, den Geruch nach faulem Rettig.

Ist der entstandene Beschlag *weiss*, so kann derselbe von

Antimonoxyd,
Arsenigsäureanhydrid,
Quecksilberchlorid,
Quecksilberchlorür,
Chlorammonium

herrühren. Der Beschlag von

Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen;

Antimonoxyd schmilzt, ehe es sich verflüchtigt.

Quecksilberchlorid schmilzt vor dem Verflüchtigen und wird durch Betupfen mit Kalilauge gelbroth;

Quecksilberchlorür sublimirt, ohne zu schmelzen, und wird durch Betupfen mit Kalilauge geschwärzt.

Chlorammonium kann an seinem Verhalten gegen Kalilauge erkannt werden, zu welcher Reaction auch die ursprüngliche Verbindung verwandt werden kann (siehe S. 59).

Enthält die zu untersuchende Verbindung Wasser, so setzt sich dieses beim Erhitzen an den kälteren Theilen der Röhre als Tröpfchen ab.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger *organischer Verbindungen* (Tartrate etc.) wird die Verbindung beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff geschwärzt. Da diese Körper die Fällung verschiedener Oxyde verhindern können (so verhindert

z. B. die Weinsäure die Fällung von Thonerde und Chromoxyd durch Ammoniak), so müssen dieselben vor der eigentlichen Untersuchung durch Glühen zerstört werden. Bei Gegenwart flüchtiger Verbindungen, z. B. Quecksilber oder Arsen, zersetzt man die organischen Substanzen anstatt durch Glühen, durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat.

Bei Gegenwart einiger *Cyanverbindungen* (Ferrocyankalium etc.) wird die ursprüngliche Substanz beim Erhitzen im Glasröhrchen gebräunt, meist unter Entwicklung von Cyan resp. Cyanwasserstoff oder Ammoniak. Diese Verbindungen sind vor der Analyse wie die Tartrate etc. zu behandeln.

Prüfung vor dem Löthrohr auf der Kohle.

Man bringt eine kleine Probe der feingepulverten Verbindung auf Holzkohle und erhitzt mit der Löthrohrflamme. Verpufft hierbei die Substanz, so deutet dies auf

Nitrate,
Chlorate,
Bromate,
Jodate.

Hinterlässt die Probe nach dem Erhitzen eine *weisse, ungeschmolzene Masse*, so können

Alkalische Erden und deren Salze,
Thonerde,
Zinnoxid,
Zinkoxyd,
Titansäure,
Tantalsäure,
Niobsäure,
Wolframsäure

vorhanden sein. Befeuchtet man den Rückstand mit Kobaltnitrat und erhitzt, so wird derselbe bei Gegenwart von Thonerde blau, bei Magnesia fleischfarbig, bei Zinkoxyd gelbgrün und bei Zinnoxid blaugrün.

Man mengt eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Soda oder Cyankalium und erhitzt auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme.

Bei Gegenwart *schwefelhaltiger* oder *schwefelsaurer Verbindungen* erhält man gelb- bis rothgefärbte Schmelzen, welche, auf ein Silberstück gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck (Schwefelsilber) erzeugen (S. 45).

Bei Gegenwart von Metalloxyden erhält man entweder regulinische Metalle ohne, oder regulinische Metalle mit Oxydbeschlag, oder man erhält nur einen Beschlag ohne Regulus.

Geschmolzenes Metall ohne Beschlag

kann aus:

Gold,
Silber,
Kupfer,
Zinn

bestehen. Zur Erkennung der beiden letzten zerreibt man den Rückstand auf der Kohle auf Zusatz von Wasser im Achatmörser; war Kupfer vorhanden, so hinterlässt dasselbe nach dem Abschlämmen der Kohle rothe Metallfitter; besteht der Rückstand aus weissen dehnbaren Metallkörnern, so können diese von Zinn herrühren, welche gegen die grüne Kupferperle zu prüfen sind (S. 26).

Silber löst sich in verdünnter Salpetersäure; die Auflösung wird durch Chlorwasserstoffsäure gefällt;
Gold bleibt hierbei ungelöst zurück.

Geschmolzenes Metall mit Beschlag:

Antimon,
Wismuth,
Blei,
Thallium,
Indium.

Antimon wird grösstentheils verflüchtigt, die Probe raucht stark, und das entstehende Antimonoxyd erzeugt einen dichten, weissen Beschlag. Wismuth liefert einen dunkelgelben Beschlag; das Metall selbst ist spröde. Mengt man die ursprüngliche Substanz mit etwas Jodkalium und Schwefel und erhitzt auf der Kohle, so erhält man einen leicht flüchtigen schar-

lachrothen Beschlag von Wismuthjodid. Blei erzeugt einen gelben Beschlag, das Metallkorn ist dehnbar. Indium liefert einen weissen, Thallium einen gelben Beschlag. Beide Metallkörner sind dehnbar.

Ungeschmolzenes Metall ohne Beschlag:

Nickel,
Kobalt,
Eisen,
Wolfram,
Molybdän,
Platin,
(Rhodium, Iridium etc.)

Diese Metalle sind fast sämmtlich an ihrem Verhalten gegen die Phosphorsalzperle zu erkennen. Behandelt man das ausgewaschene Metallpulver mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt bei Gegenwart von Platin (Rhodium, Iridium) der Rückstand unverändert, während bei Gegenwart von Wolfram und Molybdän die entsprechenden Säuren entstehen.

Beschlag ohne Metallkorn.

Es sind zu berücksichtigen:

Zink,
Cadmium,
Arsen,
Tellur.

Zinkoxyd bildet einen in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weiss aussehenden, nicht flüchtigen Beschlag. Der Cadmiumoxydbeschlag ist braungelb und lässt sich durch Anblasen mit der Löthrohrflamme verflüchtigen. Der Arsenbeschlag ist sehr flüchtig und entwickelt beim Anblasen Knoblauchgeruch. Tellur liefert einen weissen Beschlag mit röthlichgelbem Rande. Durch Anblasen mit der Reductionsflamme des Löthrohrs verschwindet derselbe.

Bunsen'sche Flammenreactionen.

Anstatt die vorhin angeführten Reductionen mit Hilfe des Löthrohrs auf Kohle vorzunehmen, kann man hierzu, nach dem

von Bunsen angegebenen Verfahren, die nicht leuchtende Gasflamme benutzen. Zur Erzeugung dieser bedient man sich eines mit einer drehbaren Hülse versehenen Bunsen'schen Brenners und regulirt mit derselben den Luftzutritt so, dass eine leuchtende Spitze aba (nebenstehende Figur) entsteht. Der aufgesetzte conische Schornstein $d'd'd'$ bewirkt, dass die Flamme ruhig und ohne flackernde Bewegung brennt.

In dieser Flamme lassen sich folgende Haupttheile unterscheiden:

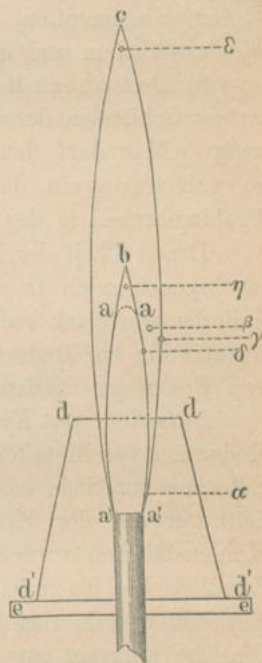
1) der dunkle Kegel $a'a'a'$, welcher die kalten, mit 62 Procent atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält;

2) der Flammenmantel $a'ca'b$, welcher von dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird, und an diesem die leuchtende Spitze aba , welche durch geeignete Stellung der an dem Brenner befindlichen drehbaren Hülse hervorgebracht wird.

In diesen Theilen der Flamme liegen folgende sechs Reactionsräume:

1) Die Flammenbasis α . Durch die von unten zuströmende Luft, sowie auch durch Ableitung der Wärme durch das Brennrrohr ist die Temperatur der Flammenbasis eine verhältnissmässig sehr niedrige, weshalb man dieselbe vorzugsweise benutzen kann, um leichtflüchtige Körper von anderen schwerer verdampfenden Stoffen zu trennen.

2) Der Schmelzraum. Die in diesem Raume herrschende höchste Temperatur liegt bei β , wo der Flammenmantel die grösste Dicke besitzt, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt. Diesen Raum benutzt man zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.



3) Der untere Oxydationsraum liegt bei γ in dem äusseren Rande des Schmelzraumes. Dieser Theil der Flamme ist besonders zur Oxydation der in Glasflüssen gelösten Oxyde geeignet.

4) Der obere Oxydationsraum, welcher durch die nicht leuchtende Flammenspitze bei ϵ gebildet wird, dient vorzüglich zu Röstungen und Oxydationen, welche nicht sehr hohe Temperaturen erfordern.

5) Der untere Reductionsraum liegt bei δ am inneren, dem dunklen Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Dieser Flammentheil dient vorzugsweise zur Reduction am Kohlenstäbchen und in Glasflüssen.

6) Der obere Reductionsraum bei η wird durch theilweises Schliessen der an dem Brenner befindlichen Hülse erzeugt. Man darf den Luftzutritt durch die Zuglöcher nicht so weit verringern, dass sich ein mit kaltem Wasser gefülltes Probirröhrchen in der leuchtenden Spitze mit Russ bedeckt.

Dieser Theil der Flamme enthält keinen freien Sauerstoff, ist dagegen reich an ausgeschiedener, glühender Kohle, weshalb derselbe stark reducirende Eigenschaften besitzt, und man benutzt ihn zur Reduction von Metallen, welche man in Form von Beschlägen auffangen will.

Reduction am Kohlenstäbchen. Handelt es sich nur um Reduction von Metallen, so kann man, anstatt die zu prüfende Substanz mit Soda oder Cyankalium zu mengen und vor dem Löthrohr auf der Kohle zu reduciren, diese Reduction am Kohlenstäbchen vornehmen. Man bestreicht ein gewöhnliches Zündhölzchen bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Länge mit einem bis zur breiigen Erweichung erhitzten Sodakrystall und dreht dasselbe in der Flamme langsam um seine Axe. Hierdurch bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem Natriumcarbonat, welche dasselbe beim Erhitzen vor dem leichteren Verbrennen schützt. Die zu untersuchende Probe, von der Grösse eines Hirsekornes, wird mit einem Körnchen schmelzender krystallisirter Soda vermischt und an die Spitze des verkohlten Stäbchens gebracht. Man erhitzt zuerst in der unteren Oxydationsflamme zum Schmelzen und führt sie dann durch den

dunklen Flammenkegel in den heissesten Theil des unteren Reductionsraumes. Geht hier die Reduction vor sich (was sich durch ein Aufwallen der Soda zu erkennen gibt), so lässt man die Probe in dem dunklen Kegel der Flamme erkalten. Man bricht alsdann die Spitze des Kohlenstäbchens ab und zerreibt sie mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen Achatmörser, wobei die Metallfitter deutlich sichtbar werden.

Beschläge auf Porzellan. Flüchtige, durch Wasserstoff und Kohle reducirbare Elemente können leicht aus ihren Verbindungen abgeschieden und entweder als solche oder als Oxyde auf Porzellan oder Glas niedergeschlagen werden. Diese Absätze (Beschläge oder Anflüge) lassen sich alsdann in Jodid- und Sulfidverbindungen überführen, die meist sehr charakteristische Erkennungsmerkmale liefern.

Diese Methode gestattet vorzüglich den Nachweis von Tellur, Selen, Antimon, Arsen, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Blei, Zink, Cadmium und Indium und hat den grossen Vorzug, dass man im Stande ist, die geringsten Spuren dieser Körper mit Sicherheit zu constatiren.

Zur Erzeugung des Metallbeschlags bringt man eine Spur der zu untersuchenden Verbindung an einem Asbestfaden in den oberen Reductionsraum der Flamme, während man gleichzeitig eine mit kaltem Wasser gefüllte glasierte (möglichst dünne) Porzellanschale (1—1,2 cm Durchmesser) dicht über dem Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die betreffenden Metalle scheiden sich als schwarze, matte oder spiegelnde Beschläge oder als Anflüge aus.

Zur Herstellung des Oxydbeschlags verfährt man wie bei der Erzeugung des Metallbeschlags, mit dem Unterschied, dass man die mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme hält. Den erhaltenen Oxydbeschlag kann man noch gegen Silbernitrat prüfen. Man breitet einen Tropfen Silbernitrat mit einem Glasstab auf dem Beschlage aus und bläst mit einer kleinen, mit verdünntem Ammoniak theilweise angefüllten Spritzflasche (bei welcher das Blaserohr unter der Flüssigkeit, das Spritzrohr unter dem Kork

mündet) einen Luftstrom darauf und beobachtet die entstehenden Farbenreactionen.

Der Jodidbeschlag wird aus dem Oxydbeschlag erhalten, indem man denselben der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure aussetzt¹⁾ und nachher ganz gelinde erwärmt.

Der Sulfidbeschlag kann wieder aus dem Jodidbeschlag auf die Art erhalten werden, dass man denselben mit einer Schwefelammonium enthaltenden Spritzflasche anbläst und gelinde erwärmt. Dieser Beschlag charakterisirt sich sowohl durch Farbe als auch durch sein Verhalten gegen einen Ueberschuss von Schwefelammonium.

Tellur. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun; beim Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine carminrothe Lösung. Oxydbeschlag weiss, nach dem Behandeln mit Silbernitrat und Ammoniak gelblichweiss. Jodidbeschlag braun, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag schwarz bis schwarzbraun, mit überschüssigem Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

Selen. Metallbeschlag kirschroth, in dünnen Schichten ziegelroth, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak behandelt weiss. Jodidbeschlag braun, nicht völlig verhauchbar. Sulfidbeschlag gelb bis orange, mit überschüssigem Schwefelammonium orange und vorübergehend verschwindend.

Antimon. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak schwarz, in Ammoniak unlöslich. Jodidbeschlag orangeroth durch Gelb, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag orange, mit Schwefelammonium verschwindend.

Arsen. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak citro-

¹⁾ Jodwasserstoffsäure entsteht durch Einwirkung des Wasserdampfs der atmosphärischen Luft auf Jodphosphor. Letzterer wird durch Erhitzen von Jod mit amorphem Phosphor erhalten. Hat derselbe die Eigenschaft zu rauchen verloren, so braucht man nur etwas Phosphorsäureanhydrid hinzuzufügen.

nengelb oder braunroth, in Ammoniak löslich. Jodidbeschlag eigelb, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag citronengelb, mit Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

Wismuth. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten nussbraun. Oxydbeschlag gelblichweiss, auf Zusatz von Silbernitrat und mit Ammoniak angeblasen, weiss. Jodidbeschlag bläulichbraun, mit fleischrothem Anflug, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, durch überschüssiges Schwefelammonium nicht verschwindend.

Quecksilber. Metallbeschlag grauer, unzusammenhängender Anflug. Jodidbeschlag carminroth und citronengelb, nicht verhauchbar. Sulfidbeschlag schwarz, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Blei. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag hellockergelb, mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, nicht verhauchbar. Sulfidbeschlag durch Braunroth in Schwarz, durch überschüssiges Schwefelammonium nicht verschwindend.

Cadmium. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag schwarz in Braun, mit weissem Anflug; mit Silbernitrat und Ammoniak wird der weisse Anflug blauschwarz. Jodidbeschlag weiss. Sulfidbeschlag citronengelb, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Zink. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag weiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Zinn. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun. Oxydbeschlag gelblichweiss; mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag gelblichweiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Indium. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag gelblichweiss; mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag gelblichweiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Verhalten der Substanz gegen die Boraxperle.

Man bringt eine kleine Probe der gepulverten Verbindung in die geschmolzene Perle, erhitzt zuerst in der Oxydationsflamme, nachher in der Reductionsflamme und beobachtet die hierbei auftretenden Färbungen.

Färbung in der Oxydationsflamme.

Farblos: *Alkalische Erden,*
Silber,
Zink,
Zinn,
Cadmium,
Molybdän,
Wolfram,
Tantal,
Niob,
Titan.

Bei starker Sättigung erscheinen die Perlen oft gelblich und werden nach dem Erkalten trübe.

Gelb: *Eisenoxyd* (heiss roth),
Nickel (heiss violett),
Ceroxyd (heiss rothgelb),
Uran (heiss rothgelb),
Vanadin.

Grün: *Chrom* (heiss roth).

Blau: *Kobalt,*
Kupfer (heiss grün).

Violett: *Mangan* (kalt violettroth),
Didym.

Färbung in der Reductionsflamme.

Roth: *Kupfer* (stark gesättigt undurchsichtig),
Titansäure,
Wolframsäure,
Niobsäure (bei Gegenwart von Eisen blutroth).

Gelb: *Wolfram,*
Molybdän,
Vanadinsäure.

Grün:	<i>Eisen,</i> <i>Chrom,</i> <i>Uran,</i> <i>Vanadin.</i>
Blau:	<i>Kobalt.</i>
Grau:	<i>Antimon,</i> <i>Nickel,</i> <i>Zink,</i> <i>Silber,</i> <i>Wismuth,</i> <i>Cadmium,</i> <i>Blei,</i> <i>Tellur (trübe).</i>

Bei längerem Blasen werden die Perlen, mit Ausnahme der Niobsäure, wieder farblos.

Verhalten gegen die Phosphorsalzperle.

Färbung in der Oxydationsflamme.

Farblos:	<i>Alkalische Erden,</i> <i>Silber,</i> <i>Zink,</i> <i>Zinn,</i> <i>Cadmium,</i> <i>Molybdän,</i> <i>Wolfram,</i> <i>Tantal,</i> <i>Niob,</i> <i>Titan,</i> <i>Kieselsäure</i> ; bleibt beim Schmelzen ungelöst, schwimmt in der schmelzenden Perle umher und scheidet sich beim Erkalten aus (Kieselskelet).
Gelb:	<i>Eisenoxyd,</i> <i>Nickel,</i> <i>Vanadin.</i>
Grün:	<i>Chrom (heiss gelb).</i>
Blau:	<i>Kobalt,</i> <i>Kupfer (heiss grün).</i>

Violett: *Mangan,*
Didym.

Färbung in der Reductionsflamme.

Farblos: *Thonerde,*
alkalische Erden,
Zinn,
Mangan,
Cer,
Didym.

Roth: *Kupfer (undurchsichtig),*
Wolframsäure,
Niobsäure (bei Gegenwart von Eisen).

Grün: *Uran,*
Chrom (heiss gelb),
Molybdän,
Vanadin (heiss gelb).

Blau: *Kobalt,*
Wolframsäure,
Niobsäure (schwach gesättigt violett).

Violett: *Titansäure (heiss gelb),*
Niobsäure (schwach gesättigt violett, stark gesättigt blau).

Grau: *Antimon,*
Nickel,
Zink,
Silber,
Wismuth,
Cadmium,
Blei,
Tellur (trübe).

Flammenfärbungen.

Eine kleine Probe der gepulverten Substanz befeuchtet man mit etwas Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, bringt dieselbe an das ösenförmig umgebogene Ende eines Platindrahtes und erhitzt am unteren Rande der Flamme des Bunsen'schen Brenners.

- Gelb:** *Natriumverbindungen.* Die Färbung verschwindet, wenn man die Flamme durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma beobachtet (S. 52).
- Gelbroth:** *Calciumverbindungen.* Durch ein grünes Glas beobachtet erscheint die Flamme zeisigrün.
- Roth:** *Strontium- und Lithiumverbindungen.* Die Strontiumflamme ist scharlachroth, die von Lithium carminroth. (Am sichersten mit dem Spectralapparat zu unterscheiden.)
- Violett:** *Kalium-, Rubidium-, Cäsiumverbindungen.*
- Grün:** *Baryumverbindungen* (gelbgrün),
Thallium,
Phosphorsäure (fahlgrün),
Borsäure (grasgrün).
- Blau:** *Kupferchlorid* (nach dem Befeuchten mit Salpetersäure grün).

Verhalten gegen Schwefelsäure ¹⁾.

Man bringt eine Probe der gepulverten Substanz in eine Probirröhre, übergießt dieselbe mit etwa dem dreifachen Volumen verdünnter Schwefelsäure und erwärmt schwach.

Entsteht beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure Aufbrausen, so deutet dies auf Carbonate. Erfolgt Entwicklung von Schwefelwasserstoff, so sind Schwefelmetalle vorhanden; scheidet sich gleichzeitig Schwefel aus, so deutet dies auf Polysulfide. Wird Schwefel ausgeschieden, unter Entwicklung von schwefeliger Säure, so ist auf Hyposulfide und Rhodanverbindungen Rücksicht zu nehmen.

¹⁾ Die Prüfung der zu untersuchenden Substanz gegen *concentrirte* Schwefelsäure gibt vor Allem Aufschluss über die Anwesenheit gewisser nicht flüchtiger organischer Säuren (z. B. Weinsäure, Citronensäure, Cyan- und Ferrocyanverbindungen), über deren Anwesenheit man vor der eigentlichen Untersuchung gewiss sein muss (siehe hierüber S. 70).

Organische Verbindungen werden durch concentrirte Schwefelsäure meist unter Schwärzung (Abscheidung von Kohle) zersetzt. Chlorverbindungen liefern Chlorwasserstoffgas, erkennbar am Geruche und an den weissen Nebeln, welche es beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes liefert. Fluorverbindungen geben stark saure Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, welche Glas ätzen. Fluorsiliciumverbindungen entwickeln neben Fluorwasserstoff, Fluorsilicium, welches sich beim Annähern eines feuchten Glasstabes unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt (siehe S. 36). Brommetalle und Jodmetalle liefern, besonders nach Zusatz von Mangansuperoxyd, braunroth bezw. violettroth gefärbte Dämpfe; die Joddämpfe condensiren sich an den kälteren Theilen der Röhre zu einem schwarzen Sublimat. Nitate (auf vorherigen Zusatz von einigen Streifen Kupferblech) und Nitrite entwickeln roth gefärbte Gase. Cyanmetalle, Ferro- und Ferricyanverbindungen werden unter Entwickelung von Blausäuregas zerlegt, erkennbar am Geruch. Bei Gegenwart von Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure, Titansäure wird, bei gleichzeitiger Einwirkung von Zink, die Flüssigkeit blau gefärbt.

Auflösen der Substanz.

Ehe man zur Lösung einer Substanz schreitet, ist es nothwendig, dieselbe fein zu pulvern. Dies ist besonders dann erforderlich, wenn es sich um Auflösung von Substanzen handelt, welche überhaupt schwer von Lösungsmitteln angegriffen werden. Man versucht zuerst eine kleine Probe der Verbindung durch Kochen mit Wasser in Lösung zu bringen. Erfolgt die Lösung hierbei gar nicht oder nur theilweise, so wendet man zunächst Chlorwasserstoffsäure, verdünnte und concentrirte, an¹⁾. Wirkt auch diese nicht wesentlich ein, so bringt man Salpetersäure in Anwendung.

¹⁾ Bei Gegenwart von durch Säuren zersetzbaren Silicaten wird beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure theilweise

Wendet man Salpetersäure zur Zersetzung von Schwefelmetallen an, so kann sich Schwefel ausscheiden, sowie ein weisser Rückstand bleiben. Schwefel lässt sich leicht durch Erhitzen auf einem Porzellandeckel erkennen. Hinterlässt der Schwefel nach dem Verbrennen noch einen Rückstand, so löst man diesen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser (Mischung von 1 Thl. Salpetersäure mit 2—3 Thln. Chlorwasserstoffsäure) und fügt diese Lösung der übrigen hinzu. Hinterlässt das Schwefelmetall beim Behandeln mit Salpetersäure noch einen weissen Rückstand, so prüft man einen Theil desselben zunächst vor dem Löthrohr auf der Kohle und bewirkt dessen Lösung durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser.

Zur Lösung von Metallen oder Metalllegirungen wendet man am besten Salpetersäure an. Bleibt hierbei ein weisser Rückstand, so kann dieser von Zinnoxid und Antimonoxid (bei Gegenwart von Arsen, Kupfer und Blei kleine Mengen dieser Metalle enthaltend) herrühren. Dieselben sind durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr auf der Kohle leicht erkennbar. Durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel oder durch Digeriren mit gelbem Schwefelammonium gehen dieselben (unter Zurücklassung von CuS und PbS) in Lösung.

Bei der Untersuchung complicirt zusammengesetzter Substanzen ist es vortheilhaft, die verschiedenen Lösungen, welche beim Behandeln der Substanz mit Wasser, Salz-

ausgeschieden und kann, nach dem Filtriren, mit Hülfe der Phosphorsalzperle als solche erkannt werden. Ist die Gegenwart von Kieselsäure dargethan, so bewirkt man, vor der Prüfung auf Oxyde, deren vollständige Abscheidung, indem man die chlorwasserstoffsäure Lösung der Substanz zur Trockne bringt und den Rückstand noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Erwärmt man nun den Rückstand mit wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann auf Zusatz von Wasser, so bleibt sämmtliche Kieselsäure ungelöst zurück. Die erhaltene Kieselsäure muss mit Fluorammonium noch auf Reinheit, d. h. auf Anwesenheit anderer in Chlorwasserstoffsäure unlöslicher Verbindungen geprüft werden. (Siehe: Specielle Reactionen der einzelnen Säuren: Kieselsäure.)

säure, Salpetersäure etc. erhalten werden, gesondert zu untersuchen.

Ist weder durch Chlorwasserstoffsäure, noch durch Salpetersäure oder Königswasser eine wesentliche Zersetzung der Substanz zu bewirken, so hat man speciell die Anwesenheit unlöslicher oder schwer löslicher Sulfate (vorzugsweise BaSO_4 , auch SrSO_4 , PbSO_4 ; letzteres ist in Ammoniumtartrat und Ammoniumacetat löslich und lässt sich hierdurch von den anderen Sulfaten, auch von Kieselsäure, trennen), ferner die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate, Fluorverbindungen (CaF_2 z. B.), Aluminium- und Chromverbindungen (z. B. Chromeisenstein), Chlormetalle (AgCl z. B., auch AgBr und AgJ), Schwefelmetalle (MoS_2), Ferrocyanverbindungen (Berlinerblau), unlösliche Oxyde und Säuren (so z. B. stark geblühtes Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, Titan-, Tantal-, Niobsäure) und Kohlenstoff speciell zu berücksichtigen.

Unlösliche Sulfate, Silicate, Ferrocyanmetalle und einzelne Chromverbindungen lassen sich durch Schmelzen mit etwa der vierfachen Menge einer Mischung von gleichen Theilen Kalium- und Natriumcarbonat aufschliessen¹⁾; einige davon auch durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kalium- oder Natriumcarbonat.

Wendet man Natriumcarbonat zur Zersetzung von Silicaten an, so kann natürlich diese Schmelze nicht zur Erkennung der Alkalien dienen. In diesem Falle zersetzt

¹⁾ Hat man z. B. Baryumsulfat und schmilzt mit Natriumcarbonat, so resultirt Baryumcarbonat und Natriumsulfat. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser geht das Natriumsulfat neben dem überschüssigen Natriumcarbonat in Lösung, während Baryumcarbonat den Rückstand bildet. Das Natriumsulfat ist durch Filtration vom Baryumcarbonat zu trennen und letzteres, nach vollständigem Auswaschen, in verdünnter Salzsäure zu lösen. — Schmilzt man ein Silicat mit Natriumcarbonat, so geht, beim nachherigen Auslaugen der Schmelze mit Wasser, die Kieselsäure als Natriumsilicat in Lösung. Es sind also stets die Säuren im wässrigen Auszuge der Schmelze und die Oxyde im Rückstande zu suchen.

man die Verbindungen entweder mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, oder man mengt dieselben mit Fluorwasserstoff-Fluorammonium und erhitzt. Hierbei wird flüchtiges Fluorsilicium gebildet, während die Metalle (als Fluormetalle) im Rückstande bleiben und durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (als Chloride) in Lösung gehen.

Fluor- und Aluminiumverbindungen lassen sich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufschliessen. Erstere werden derart zersetzt, dass sich Fluorwasserstoffgas und die betreffenden Sulfate (bei CaFl_2 , also CaSO_4) bilden, die durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung gehen.

Chrom Eisenstein lässt sich (nach vorherigem Schlämmen) durch anhaltendes Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zersetzen.

Unlösliche Chlor- (Brom-, Jod-) Metalle werden durch Zink auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung des Metalls, leicht zersetzt.

Zur Aufschliessung unlöslicher Schwefelmetalle schmilzt man dieselben mit einem Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel. Wendet man dieses Verfahren, z. B. zur Zersetzung von Molybdänglanz an, so geht durch Extrahiren der Schmelze mit Wasser, das Molybdän als Schwefelmolybdän-Schwefelnatrium in Lösung.

Unlösliche Oxyde und Säuren lassen sich meist durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung bringen, so z. B. Eisenoxyd und Thonerde, Titan-, Tantal- und Niobsäure. Unlösliches Eisenoxyd lässt sich auch leicht in lösliches Oxyd überführen, wenn man dasselbe längere Zeit mit verdünnter Natron- oder Kalilauge erwärmt; es geht hierbei in Hydroxyd über, welches, nach dem Abgiessen der Kalilauge, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich ist ¹⁾.

Kohle wird durch andauerndes Glühen bei Luftzutritt vollständig in Kohlenoxyd resp. Kohlensäure übergeführt. Mengt man Kohle mit Kupferoxyd und glüht das Gemenge,

¹⁾ Classen. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 17. 182.

so entsteht Kohlensäure, welche mit Hülfe von Kalkwasser nachgewiesen werden kann. (Siehe Nachweis der Kohlensäure.)

Untersuchung der Lösungen.

Prüfung auf Oxyde.

Wie schon oben erwähnt wurde, können die Oxyde (und einige Säuren) durch das abweichende Verhalten, welches sie gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Phosphorsalz (oder Natriumphosphat) zeigen, in fünf verschiedene Gruppen gebracht werden.

Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle lassen sich ihrerseits wieder in zwei Gruppen spalten, indem ein Theil der Schwefelmetalle in Schwefelammonium löslich, ein anderer Theil darin unlöslich ist.

Gruppe I.

Durch *Schwefelwasserstoff* aus saurer Lösung werden (als Schwefelmetalle) gefällt:

Blei schwarz,	} <i>unlöslich</i> <i>in</i> <i>Schwefelammonium.</i>
Silber schwarz,	
Quecksilber schwarz,	
Wismuth schwarzbraun,	
Kupfer schwarz,	
Cadmium gelb,	
Palladium schwarz,	
Rhodium schwarz,	
Ruthenium schwarz,	
Osmium schwarz,	
Platin ¹⁾ schwarzbraun,	

¹⁾ Schwefelplatin geht nur dann in Schwefelammonium über, wenn gleichzeitig Arsen, Antimon, Zinn oder Gold vorhanden sind und zwar ist dasselbe um so mehr löslich, je grösser die Mengen der letzteren

Antimon orange,	} löslich in Schwefel- ammonium.
Arsen gelb,	
Zinnoxidul braun (als Zinnsulfür),	
Zinnoxid gelb (als Zinnsulfid),	
Molybdän schwarzbraun,	
Wolfram ¹⁾ braun,	
Vanadin braun,	
Gold schwarzbraun,	
Platin schwarzbraun,	
Iridium schwarzbraun,	
Selen rothgelb,	
Tellur schwarz,	

Gruppe II.

Durch *Schwefelammonium* werden aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung gefällt:

a) als Schwefelmetalle:

Zink weiss,
Eisen schwarz,
Mangan fleischroth oder grün (S. 14),
Kobalt schwarz,
Nickel schwarz,
Uran (als UO_2S) schwarzbraun,
Thallium schwarz,
Indium gelblich;

Metalle sind. Sind genannte Metalle nicht, sondern nur solche vorhanden, deren Schwefelverbindungen unlöslich in Schwefelammonium sind, so geht bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium kein Schwefelplatin, bei Anwendung von Polysulfid gehen nur geringe Mengen in Lösung. In allen Fällen hat man also, wenn Platin vermuthet wird, dasselbe noch in dem, in Salpetersäure unlöslichen Rückstand (neben Quecksilber) aufzusuchen.

¹⁾ Wolfram und Vanadin werden nicht direct durch Schwefelwasserstoff gefällt: es entstehen nur dann Niederschläge von Schwefelmetallen, wenn zu der mit Schwefelammonium versetzten Auflösung eine Säure bis zur sauren Reaction zugefügt wird.

b) als Hydroxyde.

Aluminium,	}	weiss.
Beryllium,		
Chrom,	}	grün.
Thorium,		
Erbium,		
Yttrium,		
Cer,		
Lanthan,		
Didym,		weiss.
Zirkon,		
Titan,		
Tantal,		
Niob,		

Ausser diesen Metallen werden bei Gegenwart von Oxal- oder Phosphorsäure auch die Verbindungen dieser Säuren mit Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium gefällt.

Die Verbindungen der Borsäure, Arsensäure und Weinsäure mit den alkalischen Erden werden durch Schwefelammonium nur theilweise gefällt.

Gruppe III.

Durch *Ammoniumcarbonat* werden gefällt:

Baryum,	}	weiss, als Carbonate.
Strontium,		
Calcium,		

Gruppe IV.

Durch *Phosphorsalz* (oder Natriumphosphat)¹⁾ wird gefällt:

Magnesium, als weisses Ammonium-Magnesiumphosphat.

¹⁾ An Stelle des Natriumphosphats wendet man zweckmässiger Phosphorsalz an, welches den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat rascher hervorruft, als das erstere.

Gruppe V.

Durch keines dieser Reagentien sind fällbar:

Kalium,
Natrium,
Lithium,
Cäsium,
Rubidium,
Ammoniak.

Bei den nachfolgenden Untersuchungs-Methoden der Niederschläge, welche durch die Gruppen-Reagentien entstanden sind, wird angenommen, dass sämtliche Oxyde in Lösung sich befinden können. Es ist daher selbstverständlich, dass, wenn z. B. auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der zu prüfenden Flüssigkeit keine Fällung entsteht, dieselbe Flüssigkeit zur weiteren Prüfung mit Schwefelammonium etc. benutzt werden kann.

Fügt man ein Reagens zur Fällung eines Metalls hinzu, so muss man sich, nachdem die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit hinreichend klar geworden ist, immer überzeugen, dass auf ferneren Zusatz desselben Reagens keine Fällung mehr entsteht.

Gruppe I.

Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Man säuert die Flüssigkeit, sofern dieselbe keine freie Säure enthält, mit Chlorwasserstoffsäure an ¹⁾ und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis die Flüssigkeit nach dem Um-

¹⁾ Ist die Substanz in Salpetersäure oder in Königswasser gelöst worden, so muss die Lösung zunächst auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und der Rückstand in Wasser, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden.

Bei Gegenwart von Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul entsteht schon auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein weisser Niederschlag der betreffenden Chlorverbindungen, welcher durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. — Beim Ansäuern von Lösungen, die Borsäure, Kieselsäure, Antimonsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Thalliumoxydul,

schütteln deutlich darnach riecht¹⁾. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und das Filtrat zur Untersuchung der zur Gruppe II, III etc. gehörenden Metalle reservirt. Den Niederschlag übergiesst man auf dem Filter²⁾ mit etwas erwärmtem Schwefelammonium³⁾ und wäscht denselben alsdann, bis zur Entfernung des überschüssigen Schwefel-Ammoniums, mit Schwefelwasserstoffwasser aus.

Die *Schwefelammonium-Lösung* kann Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelgold, Schwefelplatin⁴⁾, der im Schwefelammonium unlösliche Rückstand die Sulfide von Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Platin, Osmium, Rhodium und Ruthenium⁵⁾ enthalten.

Hyposulfite und Schwefelalkalien enthalten, kann ebenfalls ein weisser Niederschlag entstehen.

¹⁾ Hat die Vorprobe Arsen ergeben, so müsste, falls dasselbe als Arsensäure in Lösung sich befindet, Schwefelwasserstoffgas längere Zeit, unter Erwärmen der Flüssigkeit, eingeleitet werden. — Erfolgt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Ausscheidung von Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchig trübt, so deutet dies auf Anwesenheit von Eisenoxyd, Manganoxyd, Uebermangansäure oder Chromsäure.

²⁾ Besser ist es, den Niederschlag vom Filter (durch Aufdrücken des ausgebreiteten Filters auf eine kleine Porzellanschale) zu entfernen und denselben in der Schale mit Schwefelammonium zu digeriren. Hat die Vorprobe kein Arsen, Antimon etc. ergeben, so empfiehlt es sich, nur einen kleinen Theil des Schwefelwasserstoff-Niederschlags in einem Reagircyliner mit Schwefelammonium zu erwärmen und das Filtrat einer vorläufigen Prüfung zu unterziehen.

³⁾ Zur Erkennung kleiner Mengen von Kupfer ersetzt man das Schwefelammonium durch Schwefelkalium, da das Schwefelkupfer in ersterem Reagens etwas löslich ist.

⁴⁾ Bezüglich des Schwefelplatins siehe Anmerkung S. 86. — Ausser diesen Metallen können noch Molybdän, Wolfram, Vanadin, Iridium, Tellur in die Schwefelammoniumlösung übergehen, deren Auffindung weiter unten (Qualitative Trennung der selten vorkommenden Körper) angegeben ist.

⁵⁾ Die Auffindung von Platin und der Platinmetalle ist ebenfalls weiter unten angegeben.

Untersuchung der Schwefelammoniumlösung:

Man versetzt dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und erwärmt so lange, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht. Hierdurch werden die in Lösung befindlichen Schwefelmetalle als solche wieder ausgefällt¹⁾.

Ist die Fällung rein weiss (milchig), so rührt dieselbe nur von ausgeschiedenem Schwefel her, und in diesem Falle waren keine der oben erwähnten Metalle in Auflösung²⁾. Ist die Fällung gelb, orange oder dunkel, so filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht aus und erwärmt schwach mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat.

In Lösung geht Schwefelarsen, im Rückstande bleiben: Schwefelantimon, Schwefelzinn etc.

Zum Nachweis des Arsens wird die Auflösung in Ammoniumcarbonat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, dann mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt. Der Niederschlag von Schwefelarsen wird filtrirt, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Arsensäure in der nöthigenfalls filtrirten Flüssigkeit durch Chlormagnesiumlösung oder Magnesiumsulfat nachgewiesen (S. 31). Man kann auch das Schwefelarsen in einigen Tropfen Ammoniak lösen, die Flüssigkeit auf Zusatz von Cyankalium und Natriumcarbonat zur Trockne verdampfen und den Rückstand in einer, an dem einen Ende zugeschmolzenen, Glasröhre erhitzen. Bei Gegenwart von Arsen setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre das Arsen als dunkler Spiegel ab (siehe S. 29).

Nachweis
von Arsen.

Zur Erkennung von Spuren von Arsen bedient man sich am vortheilhaftesten der S. 33 angegebenen Methode;

¹⁾ Ist der Niederschlag dunkel gefärbt, so kann dies, bei Anwendung von Schwefelammonium, von Schwefelkupfer herrühren: die dunkle Färbung kann indess auch auf Platin, Gold, Molybdän etc. deuten.

²⁾ Es ist selbstverständlich, dass, wenn es sich um Nachweis von Spuren dieser Verbindungen handelt, die weisse Fällung nicht mehr entscheidend ist, und der Niederschlag weiter untersucht werden muss.

bei Anwendung dieses Verfahrens ist es indess nothwendig, eine schwefelsaure Auflösung anzuwenden, welche man durch Eindampfen der Lösung von Schwefelarsen in Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhält.

Antimon. Den in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstand prüft man entweder vor dem Löthrohr auf der Kohle (siehe Vorprüfungen S. 70), oder man löst denselben in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat, dampft diese Lösung ab und bringt einen Theil des in verdünnter Schwefelsäure gelösten Rückstandes in den S. 33 beschriebenen Apparat. Es entsteht Antimonwasserstoffgas, welches, angezündet, Flecken auf Porzellan erzeugt (siehe S. 28), während bei Gegenwart von Zinn dieses sich auf das Zink niederschlägt. Zur speciellen Erkennung des Antimons kann man das Verhalten der Flecken gegen Natriumhypochlorit (siehe S. 28) benutzen.

Zinn. Zur Erkennung des Zinns erwärmt man, zur Ueberführung des Zinnchlorids in Chlorür, den Rest der Lösung mit metallischem Eisen (Eisenpulver oder -draht), bis die Flüssigkeit grün erscheint. Die filtrirte Flüssigkeit wird gegen Quecksilberchlorid geprüft (weisse Fällung von Quecksilberchlorür oder graue von metallischem Quecksilber).

Zweites Verfahren zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die aus der Lösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällten Sulfide werden nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erwärmt. In Lösung gehen: Schwefelantimon und Schwefelzinn, im Rückstande bleibt: Schwefelarsen.

Antimon. Zur Erkennung des Antimons neben Zinn fügt man zu einem kleinen Theil der durch Eindampfen concentrirten Lösung auf Platinblech ein Stückchen Zink. Es werden hierdurch beide Metalle reducirt, und das entstehende metallische Antimon erzeugt auf dem Platinblech einen schwarzen Fleck.

Zinn. Zum Nachweis des Zinns reducirt man den ganzen Rest

der Lösung in der Probiröhre mit Zink, wodurch also wieder beide Metalle ausgeschieden werden, filtrirt ab, wäscht aus und löst unter Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung wird, wie oben angegeben, mit Quecksilberchlorid auf Zinn geprüft.

Die geringsten Mengen von Antimon oder Zinn lassen sich nach der von Bunsen angegebenen Methode nachweisen. (Siehe Flammenreactionen S. 76 und 77.)

Um in dem oben erhaltenen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstande das Arsen nachzuweisen, kann man die beim ersten Verfahren angegebenen Methoden befolgen.

Arsen.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Arsen in der ursprünglichen Lösung als arsenige Säure oder als Arsensäure vorhanden ist, kann man das Verhalten beider gegen Chlor-magnesium (Magnesiumsulfat), bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak benutzen, welches in Arsensäurelösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag und in den Lösungen der arsenigen Säuren keinen Niederschlag hervorbringt. Sind beide Säuren vorhanden, so kann man im Filtrate des Magnesium-Ammoniumarsenat-Niederschlags die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff nachweisen.

Arsensäure,
oder
arsenige
Säure?

Zur Entscheidung, ob in der ursprünglichen Verbindung das Zinn als Oxydul oder als Oxyd enthalten ist, kann man die Lösung gegen Quecksilberchlorid prüfen. Zinnchlorür erzeugt eine weisse oder graue Fällung, während Zinnchlorid nicht einwirkt.

Zinnoxidul
oder
Zinnoxid?

Ferner wird bei Gegenwart von Zinnoxid durch Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid gefällt, welches in Ammoniak löslich ist, während Zinnoxidul als braunes, in Ammoniak unlösliches Zinnsulfür gefällt wird.

Zur Untersuchung der Schwefelammoniumlösung auf Gold und Platin löst man die durch verdünnte Schwefelsäure aus ersterer gefällten Schwefelmetalle in Königswasser, dampft ab, löst in Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure und fällt das Platin durch Chlorammonium als Ammonium-Platinchlorid. Sehr kleine Mengen von Platin lassen sich mit Jodkaliumlösung erkennen, welche, im Ueberschuss

Gold und
Platin.

zugefügt, eine dunkelrothe und bei ganz minimalen Mengen (etwa 0,0001 g Platin) eine dunkel rosarothte Färbung hervorbringt.

Zur Abscheidung von Gold erwärmt man das Filtrat mit Oxalsäure, Eisenoxydulsulfat oder salzsaurem Hydroxylamin.

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Rückstandes.

Quecksilber. Man erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst¹⁾, so ist dieser auf Quecksilber zu prüfen. Man löst denselben in Königswasser, entfernt letzteres vollständig durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt den Schwefel ab, fügt Natronlauge hinzu, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und versetzt tropfenweise mit verdünnter Jodkaliumlösung. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss von Jodkalium löslich (S. 5). Anstatt dieses Verfahrens kann man auch die Lösung in Königswasser, nach vorherigem Verdampfen des letzteren, gegen Zinnchlorür prüfen. Weisser oder grauer Niederschlag²⁾.

¹⁾ Wenn man nicht genügend lange mit Salpetersäure behandelt, so kann ein dunkler Rückstand bleiben, welcher von Schwefelmetallen herrührt, die von ausgeschiedenem Schwefel eingeschlossen sind. Ist der Rückstand gelb oder grau, so besteht derselbe aus Schwefel; ein weisser, pulveriger Rückstand lässt auf Bleisulfat schliessen. Erwärmt man dieses mit Ammoniumtartrat oder Ammoniumacetat, so geht dasselbe in Lösung. Unter Umständen kann der in Salpetersäure unlösliche Rückstand auch Schwefelplatin enthalten (siehe Anmerkung S. 86). Wird Platin vermuthet, so röstet man einen Theil der rückständigen Schwefelmetalle, wodurch metallisches Platin entsteht, löst dieses in Königswasser und verfährt, wie oben angegeben.

²⁾ Ob das Quecksilber in der ursprünglichen Lösung als Oxydul oder Oxyd vorhanden ist, kann man durch das Verhalten derselben gegen Chlorwasserstoffsäure constatiren. Bei Gegenwart des Oxyduls entsteht weisses Chlorür. In Oxydlösungen erzeugt Zinnchlorür weisse oder graue Fällung. Um Quecksilberoxydul neben Oxyd nachzuweisen, fällt man mit Chlorwasserstoffsäure. Das Filtrat wird zum Nachweis des Oxyds mit Zinnchlorür versetzt.

Zur Erkennung minimaler Mengen von Quecksilber sind die gebräuchlichen Methoden überhaupt nicht geeignet. Wenn es sich hierum handelt, so entfernt man die freie Säure durch Eindampfen, löst den

Die salpetersaure Lösung des in Schwefelammonium unlöslichen Rückstandes wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und, gleichgültig ob hierdurch eine Fällung entsteht, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wodurch das Blei als weisses Bleisulfat gefällt wird. Dieses wird abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche, bei Gegenwart von Silber, weisses, flockiges Chlorsilber erzeugt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, bei Gegenwart von Wismuth, einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd¹⁾. Um diesen Niederschlag näher zu prüfen, filtrirt man denselben ab, äschert das Filter ein, mengt mit etwas Jodkalium und Schwefel und erhitzt schwach vor dem Löthrohr auf der Kohle. Bestand der Niederschlag aus Wismuthoxyd, so erhält man einen flüchtigen, scharlachrothen Beschlag von Wismuthjodid.

Blei.

Silber.

Wismuth.

Bei Gegenwart von Kupfer ist die vom Wismuthhydroxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit blau gefärbt²⁾. Um in derselben noch Cadmium nachzuweisen, fügt man Cyankalium bis zur Entfärbung hinzu und prüft mit Schwefelwasserstoff.

Kupfer.

Cadmium.

Rückstand in Wasser auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und electrolysirt die Flüssigkeit mit Hilfe von einem Bunsenschen Element oder mehreren Meidinger'schen oder Daniell'schen Elementen. Als negative Electrode wendet man ein Stückchen gut gereinigtes und entfettetes Goldblech oder ein kurzes Stück Golddraht an. Nach 5–10stündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, wäscht die negative Electrode mit Wasser und Alkohol ab, trocknet kurze Zeit im Exsiccator und bringt dieselbe in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre. Zieht man nun das offene Ende zu einem Capillarrohr aus und erwärmt die negative Electrode, so condensirt sich das Quecksilber in der Capillarröhre und kann nun mit Hilfe der Loupe oder des Mikroskops an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden.

¹⁾ Um geringere Mengen von Wismuth nachzuweisen, versetzt man die schwach saure Lösung mit einer kleinen Menge von Bleinitrat und fügt Jodkaliumlösung hinzu. Es entsteht ein orangegelber bis rother Niederschlag, je nach dem Mengenverhältniss zwischen Wismuth und Blei.

²⁾ Zur näheren Prüfung auf Kupfer kann man einen Theil der Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mit Ferrocyankalium versetzen, welches rothes Ferrocyankupfer erzeugt.

Es wird hierbei nur Cadmium, als gelbes Schwefelcadmium, ausgeschieden.

Zur Erkennung von Cadmium neben Kupfer kann man auch die mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung mit Natriumhyposulfit versetzen, bis dieselbe entfärbt ist. Kocht man nun einige Minuten, so fällt alles Kupfer als schwarzes Sulfür. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Cadmium wie vorhin nachweisen.

Man kann auch beide Metalle durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen und mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser) erwärmen. In Lösung geht Cadmium, welches wieder mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann.

Gruppe II.

Niederschlag durch Schwefelammonium.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und fügt (gleichgültig, ob schon auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung entsteht oder nicht) *Schwefelammonium* hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und erwärmt.

Der Niederschlag kann enthalten: Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Uranylsulfid, Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Baryum-, Strontium-, Calciumphosphat oder -oxalat, Fluorcalcium und Magnesium-Ammoniumphosphat¹⁾.

Kobalt und
Nickel.

Man bringt den ausgewaschenen Niederschlag in einen Reagircylinder, übergießt denselben mit einem kalten Gemisch von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure und 3 Thl. Schwefelwasser-

¹⁾ Die Verbindungen von Baryum, Strontium und Calcium mit Borsäure, Arsensäure und Weinsäure werden nur theilweise oder gar nicht gefällt, wesshalb dieselben hier nicht berücksichtigt werden. Ist Arsensäure vorhanden, so wird diese schon bei der Prüfung des Schwefelwasserstoff-Niederschlages constatirt, resp. ausgeschieden.

stoffwasser und schüttelt wiederholt um. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so können Nickel und Kobalt vorhanden sein¹⁾. Einen kleinen Theil des Rückstandes prüft man zunächst mit der Phosphorsalzperle auf Kobalt (S. 79). Blaufärbung der Perle beweist die Anwesenheit von Kobalt (siehe S. 17). Man löst nun den Niederschlag in Königswasser, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in Wasser. Die Flüssigkeit versetzt man zunächst mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, löst den entstandenen Niederschlag in Cyankalium und fügt Natriumhypochlorit oder Bromwasser hinzu. Entsteht ein schwarzer Niederschlag, so ist Nickel vorhanden. (Siehe Nickelsulfat S. 17)²⁾.

Bei Abwesenheit von Kobalt versetzt man zum Nachweis des Nickels die Lösung des Rückstandes, nach vorheriger Entfernung des Königswassers durch Eindampfen, direct mit Natronlauge. (Grüner Niederschlag von Nickelhydroxydul.)

Man kann auch, nachdem man sich vorher von der Anwesenheit von Kobalt überzeugt hat (siehe oben), die Lösung beider Metalle (nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure) mit Natriumcarbonat neutralisiren, Cyankalium hinzufügen, bis der entstehende Niederschlag gelöst wird und auf Zusatz von Bromwasser oder frisch bereitetem Natriumhypo-

¹⁾ Bei Gegenwart von Nickel verräth sich dasselbe, besonders bei Anwendung von Ammoniak im Ueberschuss und gelbem Schwefelammonium, leicht dadurch, dass das Filtrat von aufgelöstem Schwefelnickel braun gefärbt ist. Man säuert dann mit Essigsäure an, dampft ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Essigsäure auf und sammelt das rückständige Schwefelnickel auf besonderem Filter.

²⁾ Eine andere, für quantitative Zwecke geeignete Methode, Kobalt und Nickel zu trennen, beruht auf Abscheidung des ersteren als Kobaltkaliumnitrit. (Siehe S. 16.) Man entfernt zunächst das Königswasser durch Eindampfen, löst den Rückstand in einigen Tropfen Wasser, versetzt mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag in concentrirter Essigsäure. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine gesättigte, vorher mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man vom Kobaltkaliumnitrit ab und versetzt, zum Nachweis des Nickels, das Filtrat mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss. (Siehe oben.)

chlorit längere Zeit erwärmen. Das Nickel wird als schwarzes wasserhaltiges Nickelhydroxyd gefällt (S. 18), während Kobalt (als Kobaltidecyanalium) in Lösung bleibt.

Die chlorwasserstoffsäure Lösung des Schwefelammonium-Niederschlags wird, zur Verjagung und Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure, gekocht, zu der erkalteten Flüssigkeit Bromwasser¹⁾ hinzugefügt, bis dieselbe stark braun gefärbt ist, dann mit Natriumcarbonat übersättigt, einige Minuten schwach erwärmt und alsdann filtrirt²⁾.

Das Filtrat kann enthalten: Chrom (als Natriumchromat) und Uran (als Uranyl-natriumcarbonat, s. S. 25).

Der Rückstand kann enthalten: Zink, Eisen, Mangan und Aluminium als Oxyde, ferner Erdphosphate und -oxalate, Fluorcalcium und Magnesium-Ammoniumphosphat.

Chrom. Man säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an, concentrirt durch Eindampfen, fügt Alkohol hinzu und kocht zur Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Diese Flüssigkeit versetzt man mit Natriumcarbonat im Ueberschuss. Entsteht ein grüner oder graublauer Niederschlag, so ist Chrom vorhanden³⁾.
Uran. Man filtrirt den Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und fügt Ferrocyankalium

¹⁾ Die Oxydation mit Bromwasser bezweckt nur die Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure, behufs Trennung von den übrigen Oxyden, kann also, wenn Chrom in der zu untersuchenden Substanz nicht zugegen sein kann, unterbleiben.

²⁾ Erhitzt man stärker und längere Zeit, so kann, bei Gegenwart von Oxalaten, leicht Oxalsäure (als Natriumoxalat) in die alkalische Lösung übergehen und andererseits das in Natriumcarbonat gelöste Uran wieder gefällt werden (siehe S. 25). — Bei Gegenwart von Mangan wird ein Theil desselben durch Brom in Uebermangansäure übergeführt, in Folge dessen das Filtrat roth gefärbt erscheint. Es wird dann bei der nachherigen Prüfung auf Chrom etwas Manganhydroxyd abgeschieden.

³⁾ Ist die Farbe des Niederschlags nicht grün oder graublau (so z. B. bei Verunreinigung desselben mit Manganhydroxyd), so schmilzt man zur näheren Charakterisirung den Niederschlag mit Soda und Salpeter (gelbe Schmelze von Kaliumchromat; siehe S. 21).

hinzu. Ein braunrother Niederschlag beweist die Anwesenheit von Uran.

Wenn auf Uran keine Rücksicht zu nehmen ist und es sich nur um Aufsuchung von Chrom neben Eisen etc. handelt, so kann man auch wie folgt verfahren. Man lässt die zu prüfende, von Säure möglichst befreite Lösung in eine heisse, mit Natriumcarbonat übersättigte Lösung von Kaliumpermanganat einfließen, erhitzt zum Kochen und reducirt den Ueberschuss an Permanganat mittelst wenig Alkohol. Der Niederschlag, welcher die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Mangan etc. enthält, wird abfiltrirt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chrom ist das Filtrat, welches das Chrom als Chromat enthält, gelb gefärbt. Säuert man dasselbe mit Salzsäure an und fügt frisch bereitete Jodkaliumlösung hinzu, so wird Jod ausgeschieden (siehe Jodkalium S. 49), welches durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden kann. Ist das Filtrat nicht gelb gefärbt, also event. nur wenig Chrom vorhanden, so concentrirt man dasselbe zunächst, säuert an und betupft mit der Flüssigkeit ein Stückchen Stärke, welche vorher mit einer frisch bereiteten Lösung von Jodkalium befeuchtet wurde.

Bildung blauer Jodstärke beweist die Anwesenheit von Chrom ¹⁾.

Den Rückstand (Zink, Eisen etc. enthaltend, S. 98) löst man in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und prüft einen kleinen Theil der Lösung mit Ammoniummolybdat, nach vorherigem Zusatz von Ammoniumnitrat, auf Phosphorsäure (hochgelber Niederschlag; siehe S. 54).

Einen anderen Theil der Lösung prüft man auf Oxalsäure. Zu diesem Zwecke fügt man Natriumcarbonat im Ueberschuss hinzu und kocht längere Zeit. Die Flüssigkeit wird filtrirt und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft, welches weisses Calciumoxalat fällt (S. 35).

Zur Prüfung auf Fluor verwendet man die ursprüngliche

¹⁾ Donath u. Jeller. Rep. der analyt. Chemie. 7. 33.

Fluor. feste Substanz und weist dasselbe entweder mit concentrirter Schwefelsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kieselsäure nach (S. 37).

Bei Abwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor. *Ist weder Phosphorsäure noch Oxalsäure oder Fluorwasserstoffsäure vorhanden*, so versetzt man den Rest der chlorwasserstoffsäuren Lösung, nach Hinzufügen von Chlorammonium, mit Ammoniak und erwärmt. Entsteht ein rein weisser Niederschlag, so kann nur Aluminium, ist der Niederschlag roth gefärbt, neben diesem auch Eisen vorhanden sein. Zum Nachweis beider Metalle löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, prüft einen Theil der Lösung mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisenoxyd (siehe S. 12), während man zu dem andern Theile der Lösung Barytwasser¹⁾ im Ueberschuss hinzufügt, kocht, vom entstandenen Eisenoxyd abfiltrirt und die etwa vorhandene Thonerde durch Kochen des Filtrats mit Chlorammonium niederschlägt (S. 22).

Eisen. Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, zum Nachweis von Zink und Mangan, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag, so rührt dieser von Schwefelzink her (S. 19). Dieses wird abfiltrirt, das Filtrat, zur Erkennung des Mangans, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger oder grüner Niederschlag (Schwefelmangan) beweist die Anwesenheit von Mangan (Seite 14)²⁾.

Aluminium. Mangan. Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, zum Nachweis von Zink und Mangan, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag, so rührt dieser von Schwefelzink her (S. 19). Dieses wird abfiltrirt, das Filtrat, zur Erkennung des Mangans, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger oder grüner Niederschlag (Schwefelmangan) beweist die Anwesenheit von Mangan (Seite 14)²⁾.

Zink. Mangan. Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, zum Nachweis von Zink und Mangan, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag, so rührt dieser von Schwefelzink her (S. 19). Dieses wird abfiltrirt, das Filtrat, zur Erkennung des Mangans, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger oder grüner Niederschlag (Schwefelmangan) beweist die Anwesenheit von Mangan (Seite 14)²⁾.

Mangan. Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, zum Nachweis von Zink und Mangan, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag, so rührt dieser von Schwefelzink her (S. 19). Dieses wird abfiltrirt, das Filtrat, zur Erkennung des Mangans, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger oder grüner Niederschlag (Schwefelmangan) beweist die Anwesenheit von Mangan (Seite 14)²⁾.

¹⁾ Barytwasser ist der Anwendung von Natron- oder Kalilauge vorzuziehen, da letztere schwer rein darstellbar sind und in der Regel Thonerde und Kieselsäure enthalten.

²⁾ Der Niederschlag ist event. durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat auf dem Platinblech näher zu prüfen (grüne Schmelze von Kaliummanganat).

Sind nur geringe Mengen von Mangan vorhanden, so bildet sich auf Zusatz von Schwefelammonium der Niederschlag von Schwefelmangan erst beim längeren Stehen der Flüssigkeit. Um sich rascher der Anwesenheit von Spuren von Mangan zu vergewissern, dampft man die mit Schwefelammonium versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Soda und

Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Oxalsäure verfährt man folgendermassen:

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure oder Fluor.

Man prüft zuerst einen kleinen Theil der Lösung mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisen. Zu dem Rest der stark mit Wasser verdünnten Lösung fügt man Eisenchlorid, bis dieselbe gelb gefärbt ist, neutralisirt die freie Säure durch Zusatz von Natriumcarbonat, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Man säuert dann die Flüssigkeit mit einigen Tropfen concentrirter Essigsäure an, fügt unter Umrühren festes Natriumacetat (1—2 g werden, wenn nicht gar zu viel Eisenchlorid zugefügt wurde, ausreichen) hinzu und erhitzt zum Kochen. Der Niederschlag enthält sämtliche Phosphorsäure als Eisenphosphat (neben dem basischen Eisenacetat) und bei Gegenwart von Aluminium, auch dieses als basisches Aluminiumacetat. Zur Nachweisung des Aluminiums verfährt man wie oben angegeben.

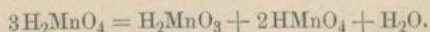
Bei Gegenwart von oxalsauren Erden können dieselben ebenfalls in den Eisenphosphat-Niederschlag übergehen. Hat die Vorprobe auf Oxalsäure (S. 99) ein positives Resultat ergeben, so befreit man den Eisenniederschlag durch längeres

Salpeter ein und schmilzt den Rückstand (grüne Schmelze von Kaliummanganat).

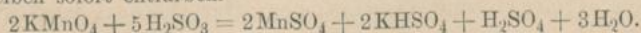
Das Mangan kann in der zu untersuchenden Substanz als Oxydul, Oxyd, Oxyduloxyd, Superoxyd, Mangansäure oder Uebermangansäure vorhanden sein. Durch das Verhalten der Lösung gegen Alkalien (siehe S. 13) können die beiden ersten Oxydationsstufen von einander unterschieden werden.

Ist die ursprüngliche Substanz in Wasser unlöslich, und entwickelt dieselbe beim Erwärmen mit Salzsäure Chlorgas, so war Manganoxyd, Manganoxyduloxyd oder Superoxyd vorhanden. (Qualitativ lassen sich diese Oxyde nicht näher neben einander bestimmen.)

Mangansäure wird in Verbindung mit Alkalien durch verdünnte Säuren zerlegt, und es geht die grüne Farbe der Lösung in Roth über.



Uebermangansäure kann durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel, z. B. schwefelige Säure, erkannt werden, welche die rothe Lösung derselben sofort entfärben.



Kochen mit Natriumcarbonat von Oxalsäure, filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, fällt das Eisen (Aluminium) mit Ammoniak und prüft das Filtrat nach S. 103 auf alkalische Erden.

- Die vom Eisen-Aluminiumacetat-Niederschlage abfiltrirte, freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff versetzt. Der weisse Niederschlag von Schwefelzink wird abfiltrirt und das Filtrat zur Prüfung auf Mangan mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Der Niederschlag von Schwefelmangan kann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter näher geprüft werden.
- Die von dem Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an, kocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrirt den Schwefel ab, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und fällt die alkalischen Erden in der Siedhitze durch Zusatz von Ammoniumcarbonat. Zur Prüfung dieses Niederschlages auf Baryum, Strontium und Calcium verfährt man, wie S. 103 angegeben.
- Zur Prüfung auf Magnesium versetzt man die von den alkalischen Erden abfiltrirte Flüssigkeit mit Phosphorsalz oder Natriumphosphat (S. 104).

Zweite Methode bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Man versetzt die salzsaure Lösung des Rückstandes (siehe S. 98) mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol, filtrirt die Sulfate ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus und kocht dieselben längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat. Der Rückstand enthält die Erden als Carbonate. Man filtrirt die Erdcarbonate ab, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn in verdünnter Essigsäure. Diese Lösung wird alsdann, wie S. 103 angegeben, untersucht.

Die von den Sulfaten der alkalischen Erden abfiltrirte Flüssigkeit ist auf Eisen, Aluminium, Zink, Mangan und Magnesium zu untersuchen. Dieselbe enthält ebenfalls alle Phosphorsäure und Oxalsäure. Der Alkohol wird durch

Kochen der Flüssigkeit verjagt und Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt. Der Niederschlag kann Eisen, Aluminium, Magnesium (an Phosphorsäure gebunden), das Filtrat Mangan und Zink enthalten. Der Niederschlag wird mit Barytwasser (siehe S. 100 Anm. 1) gekocht und der Rückstand abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält die Thonerde, welche durch Kochen mit Chlorammonium gefällt werden kann. Aluminium.

Der in Barytwasser unlösliche Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, Ammoniak hinzugefügt, das etwa gefällte Eisenoxyd abfiltrirt und im Filtrate die Magnesia durch Phosphorsalz (als weisses Ammonium-Magnesiumphosphat) gefällt. Eisen.
Magnesium.

Das Mangan oder Zink enthaltende Filtrat kann, wie oben angegeben, untersucht werden.

Gruppe III.

Niederschlag durch Ammoniumcarbonat.

Die vom Schwefelammonium-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, filtrirt, fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, *Chlorammonium* und *Ammoniumcarbonat* im Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Sieden.

Der Niederschlag kann Baryum-, Strontium- und Calciumcarbonat enthalten. Baryum.
Strontium,
Calcium.

Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und in wenig verdünnter Essigsäure gelöst. Zu der mit Wasser verdünnten Lösung fügt man tropfenweise Kaliumchromat hinzu. Entsteht ein gelber Niederschlag (Baryumchromat), so ist die Gegenwart von Baryum erwiesen. Zur Prüfung auf Strontium versetzt man das Filtrat, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Strontium entsteht ein weisser Niederschlag von Strontiumsulfat¹⁾. Das Calcium lässt sich in der vom Stron- Baryum.
Strontium.
Calcium.

¹⁾ Um geringe Mengen von Strontium nachzuweisen, muss man die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen.

tiumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit, nach vorherigem Neutralisiren mit Ammoniak, durch Zusatz von Ammoniumoxalat nachweisen, welches weisses Calciumoxalat ausscheidet, unlöslich in Essigsäure (S. 35).

Zweite Methode.

Zur Erkennung von Baryum, Strontium und Calcium kann man auch folgendermassen verfahren. Man löst die durch Ammoniumcarbonat gefällten Carbonate in Chlorwasserstoffsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Bei Gegenwart

Baryum. von Baryum bleibt Chlorbaryum ungelöst zurück, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol noch näher geprüft werden kann (S. 38). Die alkoholische Lösung enthält Chlorstrontium und Chlorcalcium. Man verdampft dieselbe zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Salpetersäure (zur Ueberführung der Chloride in Nitrate) und verdampft wiederum. Extrahirt man diesen Rück-

Strontium. stand mit absolutem Alkohol, so bleibt Strontiumnitrat ungelöst zurück, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol am Platindraht in der Flamme oder

Calcium. spectralanalytisch näher geprüft werden kann. Calcium lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit, nach dem Verjagen des Alkohols und Auflösen des Rückstandes in Wasser, mit Ammoniumoxalat nachweisen.

Magnesium.

Gruppe IV.

Man versetzt einen Theil der von den Erdcarbonaten abfiltrirten Flüssigkeit mit Phosphorsalz (Natrium-Ammoniumphosphat).

Bei Gegenwart von Magnesium entsteht hierdurch (bei verdünnten Lösungen erst nach einigem Stehen) ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat.

Gruppe V.

Bei Gegenwart von Magnesium muss dasselbe, um den Nachweis der Alkalien zu ermöglichen, vorher abgetrennt werden¹⁾. Enthält die Lösung gleichzeitig Schwefelsäure²⁾, so verdampft man den Rest der von den Erdcarbonaten (nicht mit Phosphorsalz versetzten) abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und verjagt die vorhandenen Ammoniumsalze durch schwaches Glühen. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu und kocht. Der Niederschlag, welcher neben Magnesiumhydroxyd noch Baryumsulfat enthält, wird abfiltrirt, das Filtrat zur Fällung des überschüssig zugefügten Baryts mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und zum Kochen erhitzt. Das Baryumcarbonat wird abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Dieser Rückstand enthält die Alkalien als Carbonate, welche man durch Versetzen mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen in Chlorverbindungen überführt.

Nachweisung der Alkalien bei Gegenwart von Magnesium und Schwefelsäure.

¹⁾ Zur Abscheidung des Magnesiums kann auch das folgende, von mir zur quantitativen Trennung des Magnesiums von den Alkalien vorgeschlagene Verfahren (auch bei Gegenwart von Schwefelsäure anwendbar) benutzt werden. Man entfernt zunächst die vorhandenen Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des durch Eindampfen erhaltenen Rückstandes, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und entfernt die freie Säure durch Eindampfen im Wasserbade bis zur Trockne. Die wässrige Lösung des Rückstandes verdünnt man auf etwa 25 ccm, fügt ein gleiches Volumen Ammoniumoxalat hinzu, erhitzt zum Kochen und übersättigt mit concentrirter Essigsäure. Hierdurch wird sämtliches Magnesium als krystallinisches Magnesiumoxalat gefällt (S. 41). Ist die Menge des Magnesiums gering, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. In allen Fällen lässt man die Flüssigkeit mehrere Stunden in der Wärme stehen, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter, dampft ein, glüht und prüft den Rückstand auf Alkalien.

²⁾ Zur Prüfung auf Schwefelsäure versetzt man eine kleine Menge der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht.

Nachweis der Alkalien bei Gegenwart von Magnesium und Abwesenheit der Schwefelsäure. Enthält die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit keine Schwefelsäure, so kann man zur Abscheidung von Magnesium folgendes Verfahren anwenden: Man verdampft die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne und verjagt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen. Zu dem Rückstand fügt man etwa die vierfache Menge an Oxalsäure oder Ammoniumoxalat und glüht wieder. Hierdurch bildet sich Magnesiumoxalat, welches durch Glühen in Magnesiumcarbonat und alsdann in Magnesiumoxyd übergeht, während die Alkalien als Carbonate vorhanden sind. Man löst letztere in Wasser, filtrirt das unlösliche Magnesiumoxyd ab und verdampft das Filtrat, auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne. Der Rückstand enthält die Chloralkalien.

Nachweis der Alkalien bei Abwesenheit von Magnesium. War überhaupt kein Magnesium vorhanden, so dampft man die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, glüht schwach, löst den Rückstand auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Wasser und erhält durch Abdampfen ebenfalls Chloralkalien.

Den auf die eine oder andere Art erhaltenen Rückstand prüft man zunächst am Platindraht vor dem Löthrohre oder in der nicht leuchtenden Gasflamme. Bei Gegenwart von Kalium (Rubidium- oder Cäsiumoxyd) wird die Flamme violett, von Lithium carminroth, von Natrium intensiv gelb gefärbt.

Kalium neben Natrium. Enthält der Rückstand ein Gemenge von Alkalien, so wird, selbst wenn nur wenig Natrium vorhanden ist, die Flammenfärbung, welche Kalium und Lithium hervorbringen, durch die gelbe Färbung von Natrium verdeckt. Um in diesem Falle Kalium neben Natrium nachzuweisen, löst man die Chloralkalien in wenig Wasser, fällt das Kalium durch Zusatz von Platinchlorid und Alkohol, filtrirt den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat und glüht den Rückstand im Porzellantiegel. Bei Gegenwart von Natrium hinterlässt die wässrige, filtrirte Lösung des Rückstandes beim Verdunsten auf einem Uhrglase kleine Würfel von Chlornatrium. Ist neben Natrium nur Kalium vorhanden, so lässt sich dieses

direct mit Hülfe von Kobaltglas oder Indigolösung (S. 43) oder auch spectralanalytisch nachweisen.

Um Lithium neben Natrium oder Kalium nachzuweisen, ^{Lithium.} behandelt man den Rückstand der Chloralkalien mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, wodurch nur Chlorlithium in Lösung geht, verdampft die Lösung und prüft den Rückstand entweder am Platindraht in der nicht leuchtenden Gasflamme (carminrothe Färbung), oder spectralanalytisch.

Um Cäsium und Rubidium neben Kalium, Natrium oder Lithium ^{Cäsium und Rubidium.} zu erkennen, extrahirt man die Chlorverbindungen, unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure, mit starkem Alkohol, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums und Chlornatriums ungelöst zurückbleiben. Die alkoholischen Auszüge werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag enthält Kalium-, Cäsium-, Rubidiumplatinchlorid. Die Trennung dieser Verbindungen beruht auf der Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser. Man kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen Quantitäten Wasser aus und prüft den Rückstand auf Cäsium und Rubidium im Spectralapparat.

Zur Prüfung auf Ammoniak übergiesst man die ur- ^{Ammoniak.} sprüngliche Substanz in einem Reagirzylinder mit Natronlauge und erwärmt schwach. Das hierdurch frei werdende Ammoniak gibt sich sowohl durch den charakteristischen Geruch, als auch durch die weissen Nebel zu erkennen, welche es beim Annähern eines mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabes erzeugt ¹⁾. (S. 59.)

¹⁾ Zur Erkennung geringer Spuren von Ammoniak (so z. B. zum Nachweis von Ammoniumverbindungen im Trinkwasser) bedient man sich einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid (Nessler's Reagens). Diese wird bereitet, indem man 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser löst und unter Erwärmen soviel Quecksilberjodid hinzufügt, bis ein Theil desselben ungelöst zurückbleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 ccm Wasser, filtrirt und fügt zu je 20 ccm des Filtrats 30 ccm concentrirte Kalilauge. Diese alkalische Lösung erzeugt in einer Ammoniak oder Ammoniumsalsz enthaltenden Flüssigkeit einen rothbraunen Niederschlag von Jodtetramerkurammonium ($\text{NHg}_4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$), oder, bei höchst geringen Mengen von Ammoniak, eine gelbe Färbung.

Qualitative Trennung der selten vorkommenden Körper.

Wie Seite 87 u. 90 angeführt, können durch Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlag mit Schwefelammonium ausser Antimon, Arsen, Zinn, Platin, Gold noch

Molybdän,
Iridium,
Selen,
Tellur,
Wolfram, } (siehe Anmerkung S. 87)
Vanadin, }

in Lösung gehen resp. durch Versetzen der Schwefelammoniumlösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt werden.

Zur Erkennung des Iridiums löst man das Schwefeliridium in Königswasser, dampft ab und fällt dasselbe auf Zusatz von Alkohol als braunrothes Ammonium-Iridiumchlorid, welches nach dem Glühen metallisches Iridium hinterlässt. Ist neben Iridium noch Platin vorhanden, so wird dieses ebenfalls durch Chlorammonium als Ammonium-Platinchlorid gefällt. Man filtrirt die beiden Doppelsalze ab und glüht. Es resultirt metallisches Platin und Iridium. Werden die Metalle mit verdünntem Königswasser behandelt, so geht Platin in Lösung, Iridium bleibt ungelöst zurück¹⁾.

Zum Nachweis des Molybdäns erhitzt man vorerst einen kleinen Theil der Schwefelverbindung vor dem Löthrohr auf der Kohle, wobei ein gelber, krystallinischer Beschlag entsteht, welcher beim Erkalten weiss erscheint. Den Rest des Schwefelmolybdäns kann man in Salpetersäure lösen und

¹⁾ Zur Trennung von Platin und Gold von Arsen, Antimon und Zinn empfiehlt L. de Koninck den Niederschlag der Schwefelmetalle in einem Strom von Salzsäuregas zu erhitzen; Antimon und Zinn verflüchtigen und condensiren sich in der Vorlage als Chlorüre, Arsen geht (mit Schwefel gemengt) als Sulfür unverändert über, während Gold und Platin zurückbleiben. Das Schwefelarsen kann demnach durch Filtration der Lösung, welche Antimon und Zinn enthält, getrennt werden.

diese Lösung auf Molybdän prüfen¹⁾. Schwefeltellur geht beim Behandeln mit Salpetersäure in tellurige Säure über, welche sich beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch ausscheidet. Durch Erhitzen in der Reductionsflamme des Löthrohrs auf Kohle erhält man metallisches Tellur, welches sich, ähnlich dem Antimon, wieder oxydirt und die Kohle weiss (tellurige Säure) beschlägt. Tellur kann auch noch daran erkannt werden, dass die wässerige Lösung einer Schmelze von telluriger Säure mit Cyankalium eine weinrothe Farbe von Tellurecyankalium besitzt.

Zur Erkennung des Selens lässt sich vorerst das Verhalten desselben vor dem Löthrohr auf der Kohle benutzen. Selenverbindungen entwickeln, in der Reductionsflamme erhitzt, den Geruch nach faulem Rettig. Behandelt man das Schwefelselen mit Salpetersäure, so entsteht eine Lösung von seleniger Säure. Wird die Salpetersäure durch Abdampfen entfernt und schwefelige Säure hinzugefügt, so fällt das Selen als hellrothes Pulver aus, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit grau wird.

Die Trennung des Selens von Tellur beruht auf dem verschiedenen Verhalten derselben gegen Cyankalium. Durch Schmelzen beider Verbindungen mit Cyankalium erhält man nach dem Auslaugen mit Wasser eine Lösung von Tellur-Selencyankalium. Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung wird das Tellur gefällt, und man kann im Filtrate das Selen durch längeres Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausscheiden.

¹⁾ Man dampft die salpetersaure Lösung ab, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, fügt Sulfoeyankalium (Rhodankalium) und ein Stückchen Zink hinzu. Die Molybdänsäure wird reducirt, und es bilden sich Molybdän-Rhodanidverbindungen, welche die Flüssigkeit carminroth färben. Schüttelt man hierauf mit Aether, so gehen diese Verbindungen in letzteren über, und es entsteht eine orangeroth gefärbte Aetherschicht, welche an der Luft carminroth wird. Oder man erhitzt den Rückstand der salpetersauren Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt wenige Tropfen Alkohol hinzu. (Lasurblaue Färbung nach dem Erkalten; siehe S. 23.)

Zur Erkennung des Wolframs¹⁾ führt man das Schwefelwolfram durch Erhitzen mit Salpetersäure in Wolframsäure über, welche durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in Natriumwolframat übergeht. Wird die Lösung dieses Salzes im Wasser mit Zinnchlorür versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen blau wird. Wenn nur wenig Material zur Verfügung steht, so prüft man die Wolframsäure gegen die Phosphorsalzperle (Oxydationsflamme klar, Reductionsflamme blau, auf Zusatz von Eisen blutroth).

Wenn es sich um den Nachweis von Wolfram neben Zinn handelt, so mengt man das Gemisch beider Säuren mit dem doppelten Gewicht an Zinkstaub und glüht im bedeckten Porzellantiegel etwa eine Viertelstunde lang. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure so lang erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr sichtbar ist und alsdann nach und nach Kaliumchlorat eingetragen. Das Wolframoxyd oxydirt sich hierdurch zu Wolframsäure, welche als gelber Niederschlag ausgeschieden wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt nach 24 Stunden ab und wäscht die Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure aus. Nach Entfernung der Salpetersäure im Filtrate durch Eindampfen kann das Zinn in der salzsauren Lösung des Rückstandes nachgewiesen werden²⁾.

Um Wolfram und Molybdän zu trennen, kann man die betreffenden Schwefelmetalle mit Salpetersäure erhitzen, wobei Wolframsäure zurückbleibt und Molybdänsäure in Auflösung geht.

¹⁾ Wie bereits mehrfach angedeutet, werden Wolfram und Vanadin nicht direkt durch Schwefelwasserstoff gefällt, und es ist nur dann bei der Untersuchung der Schwefelammoniumlösung auf diese Körper Rücksicht zu nehmen, wenn man eine Substanz direkt mit Schwefelammonium digerirt, oder, was häufig geschieht, dieselbe durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel aufgeschlossen hat. Ist dieses nicht geschehen, so findet man das Wolfram und Vanadin in der vom Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit (Seite 87, Anmerk. 1), aus welcher diese Körper durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure abgeschieden werden können.

²⁾ Donath u. Müllner. Oest. Zeit. f. Berg- u. Hüttenwesen 35. 614.

Zur Erkennung des Vanadins erhitzt man das Schwefelvanadin mit Salpetersäure und verdampft. Der Rückstand enthält Vanadinsäure. Phosphorsalz löst dieselbe in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase auf, welches, in der Reductionsflamme erhitzt, schön grün wird.

Löst man die Vanadinsäure in Ammoniak und fügt festes Chlorammonium hinzu, so scheidet sich Ammoniumvanadat aus. Dieses Verhalten des Vanadins lässt sich zur Trennung der Vanadinsäure von der Wolframsäure benutzen. Man filtrirt das Ammoniumvanadat ab und scheidet im Filtrate die Wolframsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure aus.

Der in Schwefelammonium unlösliche Rückstand des Schwefelwasserstoffniederschlags kann, ausser den in dem systematischen Gang berücksichtigten Metallen, noch die Schwefelverbindungen von

Palladium,
Rhodium,
Ruthenium und
Osmium

enthalten.

Zur Trennung dieser Metalle werden die Schwefelverbindungen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kaliumchlorat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. In Lösung geht Kaliumosmiat und Kaliumruthenat. Neutralisirt man diese genau mit Salpetersäure, so scheidet sich Ruthenoxyd als schwarzer Niederschlag aus. Das Filtrat wird mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und destillirt, wobei Osmiumsäure übergeht.

Den in Wasser unlöslichen Rückstand der Schmelze glüht man im Wasserstoffstrom, wobei Rhodium und Palladium reducirt werden. Durch Erwärmen mit Königswasser geht Palladium in Lösung.

Das durch Salpetersäure gefällte Ruthenoxyd wird zur weiteren Prüfung in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wodurch eine orangegelb gefärbte Lösung entsteht. Leitet man in diese Auflösung Schwefelwasserstoff, bis dieselbe schwarz gefärbt ist und filtrirt, so ist das Filtrat schön blau gefärbt. Versetzt

man ferner die Auflösung des Ruthenoxyds mit Kaliumnitrit, so bildet sich ein lösliches Doppelsalz. Diese Flüssigkeit wird, nachdem sie mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde, auf Zusatz von Schwefelammonium carmoisinroth gefärbt. Fügt man einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzu, so entsteht der Niederschlag von Schwefelruthen.

Die Osmiumsäure charakterisirt sich besonders durch ihren (chlorähnlichen) Geruch, welchen sie beim Erhitzen mit Salpetersäure erzeugt. Durch Wasserstoffgas wird die Osmiumsäure zu metallischem Osmium reducirt, welches beim Erhitzen denselben Geruch verbreitet. Versetzt man die Lösung der Osmiumsäure mit Natriumsulfit, so wird die Flüssigkeit zuerst blauviolett gefärbt; bei weiterer Einwirkung scheidet sich schwarzblaues Osmiumoxydulsulfit aus.

Das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Rhodium lässt sich durch wiederholtes Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat als Rhodium-Sesquioxyd in Lösung bringen. Kocht man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Rhodiumsesquichlorid, und die Flüssigkeit ist rosenroth gefärbt. Fügt man zu der Lösung Kalilauge, so bleibt dieselbe zuerst unverändert, wird alsdann gelb, und zuletzt scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kali schwarz wird.

Palladium lässt sich vorzugsweise durch sein Verhalten gegen Jodkalium, welches selbst aus verdünnten Lösungen schwarzes Palladiumjodür fällt, erkennen. Ammoniak erzeugt in der Lösung von Palladiumchlorür fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Fügt man einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so löst sich der Niederschlag zunächst zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche durch erneuten Zusatz von Ammoniak farblos wird.

Durch *Ammoniak* und *Schwefelammonium* werden, ausser den S. 96 berücksichtigten Metallen, noch

Thallium,	}	als <i>Schwefelmetalle</i> ,
Indium,		

Beryllium,	}	als <i>Hydroxyde</i> ,
Thorium,		
Erbium,		
Yttrium,	}	als <i>Hydroxyde</i> ,
Cer,		
Lanthan,		
Didym,		
Zirkon,		
Titan,		
Tantal,		
Niob,		

gefällt.

Zur Trennung derselben kann man folgendes Verfahren einschlagen.

Der Niederschlag wird getrocknet, bei Luftzutritt schwach geglüht, mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand enthält Niob- und Tantalsäure, ferner, bei Gegenwart von Eisen oder Chrom, einen Theil dieser Körper als Oxyde.

Man schmilzt denselben mit Natriumhydroxyd und Kaliumchlorat und laugt mit verdünnter Natronlauge aus. In Lösung geht, bei Gegenwart von Chrom, Kaliumchromat. Die Natronlauge wird durch Auswaschen entfernt, und das Natriumnioibat kann durch mehrfaches Extrahiren mit verdünnter Auflösung von Natriumcarbonat von dem Natriumtantalat getrennt werden, worin letzteres schwer löslich ist.

Der in Wasser lösliche Theil der Schmelze wird, wenn Eisenoxyd vorhanden, zur Reduction derselben mit Schwefelwasserstoff behandelt. Leitet man nun in die stark verdünnte Lösung Kohlensäure und kocht, so wird die Titansäure ausgeschieden. Dieselbe kann sowohl in der Phosphorsalzperle (S. 80), als auch besonders durch ihr Verhalten gegen Wasserstoffsuroxyd geprüft werden, welches dieselbe citronengelb färbt. Löst man die Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, so

wird die Lösung auf Zusatz des genannten Reagens, je nach der Menge hellgelb bis orangeroth gefärbt¹⁾.

Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Salpetersäure eingedampft und mit Ammoniak gefällt.

In Lösung bleiben etwa vorhandenes Kobalt, Nickel, Mangan und Zink²⁾; der Rückstand kann Indium, Eisen, Chrom, Uran sowie die Erden enthalten. Derselbe wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu der Lösung reine concentrirte Kalilauge zugefügt. In Lösung gehen Chrom, Aluminium, Beryllium, während der Niederschlag Eisen, Indium, Uran und die in Kali unlöslichen Erden enthält. Die alkalische Lösung wird zur Fällung des Chromoxyds und der Beryllerde gekocht und der entstandene Niederschlag mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit Ammoniak, so wird sämtliche Beryllerde ausgeschieden.

Zur näheren Charakterisirung des Berylliums löst man den erhaltenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, fügt Citronen-

¹⁾ Das Verhalten des Titans gegen Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von Kalilauge, lässt sich zum direkten Nachweis des Titans bei Gegenwart von Eisen u. s. w. benutzen. Versetzt man nämlich eine Titanlösung mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und fügt nach und nach Kalilauge hinzu, so löst sich der Titanniederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Bei Gegenwart von Eisen (Mangan etc.) wird durch Kalilauge ein Niederschlag von Hydroxyd hervorgerufen, welcher durch Filtration von der alkalischen Titanlösung zu trennen ist. Man säuert das Filtrat mit Salzsäure an, dampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und prüft die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Bei nicht zu kleinen Mengen von Titan entsteht die charakteristische Färbung schon beim Ansäuern der vom Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, so dass Eindampfen nicht erforderlich ist.

Diese Methode gestattet auch eine quantitative Trennung des Titans von Eisen (A. Classen. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft 21. 370).

²⁾ Zur vollständigen Trennung ist es nothwendig, den Ammoniakniederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und wiederum mit Ammoniak zu fällen.

säure (um die Ausscheidung von Thonerde mit dem Berylliumsalz zu verhindern) und dann Ammoniumphosphat im Ueberschuss hinzu. Den entstandenen Niederschlag löst man wiederum in Chlorwasserstoffsäure, setzt nach und nach Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu, und erhitzt zum Kochen. Hierdurch geht der schleimige und voluminöse Niederschlag von Berylliumphosphat in Ammonium-Berylliumphosphat über, welches schön krystallinisch ist und sich rasch absetzt.

Der Niederschlag von Eisen, Indium und Uran wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und Baryumcarbonat hinzugefügt. Nach 6stündigem Stehen filtrirt man ab und untersucht den Niederschlag auf Indium mit dem Spectralapparat. (Siehe die Spectraltafel.) Das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssig zugefügten Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt. Man neutralisirt mit Kalilauge, fügt festes Kaliumsulfat hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Der etwa entstandene Niederschlag, welcher mit einer Lösung von Kaliumsulfat ausgewaschen wird, enthält Zirkon-Kaliumsulfat¹⁾, ferner Cer, Lanthan, Didym. Man behandelt den Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei Cer, Lanthan, Didym in Lösung gehen und Zirkonerde zurückbleibt. Erstere Verbindungen werden aus der Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak gefällt²⁾. Die vom Kaliumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit enthält Yttererde, Erbinerde und den Rest von Beryllerde. Man

¹⁾ Bailey (Ann. Chem. Pharm. **232**. 352) hat gefunden, dass das Zirkon aus schwefelsaurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd quantitativ als Zr_2O_8 ausgeschieden wird und dieses Verhalten zur Trennung des Zirkons vielfach Anwendung finden kann.

²⁾ Zur Trennung der Ceroxyde neutralisirt man die Lösung mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat und einen Ueberschuss von Natriumhypochlorit hinzu und kocht. Das Cer fällt als Cersperoxyd; Lanthan und Didym bleiben in Lösung. Man fällt letztere mit Ammoniumoxalat, führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über und behandelt mit verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht Lanthan in Lösung.

fällt mit Ammoniak und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Oxalsäure, worin sich die Beryllerde löst, während die Oxalate der Erbinerde und Yttererde zurückbleiben ¹⁾).

Auf Thallium und Indium prüft man den ursprünglich durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag spectralanalytisch. (Siehe die Spectraltafel.) Man kann auch denselben in Chlorwasserstoffsäure lösen, das etwa noch vorhandene Eisenoxyd durch schwefelige Säure reduciren, und das Thallium, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, durch Jodkalium als (hellgelbes) Thalliumjodür fällen, welches spectralanalytisch zu prüfen ist ²⁾).

¹⁾ Die Oxalate werden geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, eingedampft und so stark erhitzt, bis salpetrige Säure auftritt. Unter Kochen setzt man soviel Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit klar erscheint und lässt erkalten, wobei sich Krystalle von zweifach basisch salpetersaurer Erbinerde ausscheiden. Man trennt die Mutterlauge durch Decantation und behandelt diese auf gleiche Art. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der erhaltenen Erbinerdekrystalle kann man schliesslich reines Salz erhalten. (Bunsen.)

²⁾ Zur Trennung des Thalliums von Blei versetzt man die Lösung mit Natriumthiosulfat im Ueberschuss, so dass das entstandene Bleithiosulfat wiederum gelöst wird, und fügt Jodkalium hinzu. Bei Gegenwart von Thallium entsteht ein gelber Niederschlag von Thalliumjodid. Unter den erwähnten Umständen wird kein Blei gefällt. (A. Werner.)

Untersuchung auf Säuren¹⁾.

Wie die Oxyde lassen sich auch die Säuren durch ihr Verhalten gegen gewisse Gruppenreagentien, nämlich Chlorbaryum, Bleiacetat, Silbernitrat etc. in verschiedene Gruppen bringen, ohne dass es indess möglich ist, die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Säuren, nach Art der Oxyde, von einander zu trennen. Die Untersuchung auf Säuren wird im Allgemeinen wesentlich erleichtert, wenn man vorher das Verhalten der trockenen Substanz gegen Schwefelsäure prüft, wodurch das Vorhandensein vieler Säuren leicht constatirt werden kann.

Ist die Untersuchung auf Oxyde der auf Säuren vorausgegangen, so gibt erstere schon Anhaltspunkte, welche Säuren überhaupt vorhanden sein können, indem man nur auf solche Rücksicht zu nehmen hat, welche mit den gefundenen Oxyden Verbindungen eingehen, die in den angewandten Lösungsmitteln löslich sind.

In den meisten Fällen kann man die Lösung der ursprünglichen Substanz zur Untersuchung auf Säuren anwenden, obwohl unter Umständen die Anwesenheit gewisser Metalloxyde den Nachweis der Säuren erschweren oder unmöglich machen kann. Man ist alsdann genöthigt, diese Metalle durch Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium etc. vorher zu entfernen.

Ist die auf Säuren zu untersuchende Substanz in Wasser

¹⁾ Den Nachweis organischer Säuren siehe weiter unten.

unlöslich, so schmilzt man das feine Pulver mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von Kalium-Natriumcarbonat, kocht die Schmelze mit Wasser aus und untersucht das Filtrat, nach vorherigem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Essigsäure (siehe auch S. 84). Einzelne Verbindungen (so z. B. die Erdsulfate, Ferrocyanverbindungen, Oxalate) lassen sich durch blosses Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzen. Letzteres Verfahren wird vorzugsweise zur Untersuchung auf nicht flüchtige, organische Säuren angewandt. Zur Zersetzung nicht löslicher, flüchtige organische Säuren enthaltender Verbindungen lassen sich kaustische Alkalien anwenden. Bewirken diese gleichzeitig eine Fällung, so wird das Filtrat zur Prüfung auf Säuren benutzt.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure¹⁾.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein gefärbtes Gas:

Salpetrige Säure.
Bromwasserstoffsäure.
Bromsäure.
Jodwasserstoffsäure.
Chlorsäure.
Unterchlorige Säure.

Das auftretende Gas ist farblos:

Schwefelige Säure.
Thioschwefelsäure.
Schwefelwasserstoff.
Salpetersäure.
Chlorwasserstoffsäure.
Fluorwasserstoff.
Kieselfluorwasserstoff.
Kohlensäure.

Es entsteht keine Entwicklung von Dampf:

Schwefelsäure.
Phosphorsäure.

¹⁾ Zur Vorprüfung auf Kohlensäure, schwefelige Säure und Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure, Blausäure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, einen Theil der trockenen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen und zu erwärmen.

Arsensäure.
Arsenige Säure.
Kieselsäure.
Borsäure.
Molybdänsäure.
Wolframsäure.
Titansäure.
Selensäure.

Verhalten gegen Chlorbaryum.

Aus der mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure versetzten Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.
Selensäure, desgl.
Kieselfluorwasserstoffsäure, desgl.

Verhalten gegen Chlorcalcium.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, weiss,
Borsäure, desgl.
Arsensäure, desgl.
Schwefelige Säure, desgl.
Kohlensäure, desgl.

Aus neutraler oder essigsaurer Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.
Fluorwasserstoffsäure, desgl.

Verhalten gegen Silbernitrat.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, gelb.
Pyro-Phosphorsäure, weiss.
Borsäure, weiss.
Chromsäure, rothbraun.
Arsenige Säure, gelb.
Arsensäure, rothbraun.
Schwefelige Säure, weiss.
Unterschwefelige Säure, weiss, allmählig schwarz werdend.
Kohlensäure, weiss.

Aus saurer Lösung werden gefällt:

Chlorwasserstoffsäure, weiss.

Bromwasserstoffsäure, gelblichweiss.

Jodwasserstoffsäure, blassgelb.

Jodsäure, weiss.

Schwefelwasserstoff, schwarz.

Weder durch Chlorbaryum, noch durch Chlorcalcium oder Silbernitrat werden gefällt:

Salpetersäure.

Salpetrige Säure.

Chlorsäure.

Unterechlorige Säure.

Specielle Reactionen der einzelnen Säuren.

Schwefelsäure unterscheidet sich von allen¹⁾ anderen Säuren durch die Unlöslichkeit des Baryumsalzes in Chlorwasserstoffsäure. Entsteht also in chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Chlorbaryum ein weisser Niederschlag, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure erwiesen²⁾.

Schwefelige Säure erkennt man an dem charakteristischen Geruche, den die Salze beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure entwickeln.

Kocht man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung eines Sulfit's oder wässrige schwefelige Säure mit *Zinnchlorür*, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches nach und nach gelbes Zinnsulfid abscheidet³⁾.

Auf Zusatz von *Zink* und *Chlorwasserstoffsäure* entwickeln schwefelige Säure und Sulfit ebenfalls Schwefelwasserstoffgas⁴⁾, welches Bleipapier oder mit Silbernitrat getränktes Papier braun bis schwarz färbt.

¹⁾ Bloss die Selensäure gibt ebenfalls mit Chlorbaryum einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Das Baryumselenat unterscheidet sich von dem Baryumsulfat dadurch, dass es beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt und schwefelige Säure aus dieser Flüssigkeit rothes Selen ausscheidet.

²⁾ Enthält die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, so wird auf Zusatz von Chlorbaryum dieses als pulveriger Niederschlag ausgeschieden, welches indess mit dem Baryumsulfat nicht verwechselt werden kann. Auf Zusatz von Wasser verschwindet dieser Niederschlag gänzlich.

³⁾ $3 \text{ SnCl}_2 + \text{SO}_2 + 6 \text{ HCl} = \text{H}_2\text{S} + 3 \text{ SnCl}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

⁴⁾ $\text{SO}_2 + 3 \text{ Zn} + 6 \text{ HCl} = \text{H}_2\text{S} + 3 \text{ ZnCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

In neutraler Lösung eines Sulfits entsteht auf Zusatz von möglichst neutralem *Eisenchlorid* eine braunrothe Färbung, welche beim Kochen verschwindet.

Versetzt man die Lösung eines Sulfits, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, mit *Schwefelwasserstoff*, so wird Schwefel ausgeschieden. Die Flüssigkeit enthält alsdann Pentathionsäure.

Der Niederschlag der schwefeligen Säure mit Silbernitrat wird erst beim Kochen geschwärzt, durch welches Verhalten sie sich von der unterschwefeligen Säure, Trithion-, Tetra- und Pentathionsäure unterscheidet.

Neutralisirt man die Lösung eines Sulfits mit Natriumhydrocarbonat und fügt dieselbe zu einer Lösung von *Zinksulfat*, zu welcher man einige Tropfen *Nitroprussidnatrium* gesetzt hat, so entsteht eine rothe Färbung. (Unterschied von der unterschwefeligen Säure.)

Thioschwefelsäure (Unterschwefelige Säure)¹⁾ charakterisirt und unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Schwefels durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure. Versetzt man die Lösung eines Thiosulfats mit Chlorwasserstoffsäure, so zerfällt die unterschwefelige Säure in Schwefel, welcher sich ausscheidet, und schwefelige Säure, an ihrem Geruch erkennbar.

Der Niederschlag mit *Silbernitrat* wird schon in der Kälte allmähig zersetzt, wobei das Silberthiosulfat in Schwefelsilber übergeht.

Fügt man zu der Lösung eines Thiosulfats eine Lösung von *Chromsäure* und kocht, so bildet sich ein brauner Niederschlag, oder (bei geringen Mengen) eine starkbraune Färbung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Thioschwefelsäure insbesondere von der Pentathionsäure, deren Lösung beim Kochen mit Chromsäure vollständig klar bleibt.

Fügt man zu der neutralen Lösung eines Thiosulfats eine

¹⁾ Die Polythionsäuren und die unterschwefelige Säure sind nur dann zu berücksichtigen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag entweder in der Kälte oder beim Erwärmen geschwärzt wird.

möglichst neutrale Lösung von *Eisenchlorid*, so entsteht eine violettrothe Färbung, welche rasch verschwindet.

Versetzt man die Lösung eines Thiosulfats mit *Zink* oder besser *Aluminium* und *verdünnter Schwefelsäure*, so entweicht ein Gemisch von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas, welches letzteres durch sein Verhalten gegen Bleipapier erkannt werden kann. Ist die Menge von unterschwefeliger Säure äusserst gering, so ist es nothwendig, das Gasmisch längere Zeit auf das Bleipapier einwirken zu lassen. Schwefelige Säure verhält sich ebenso.

Dithionsäure (Unterschwefelsäure) wird in ihrer Verbindung mit Baryum (Strontium, Calcium, oder Blei) durch Kochen mit *Chlorwasserstoffsäure* in Baryumsulfat (Strontiumsulfat etc.) zerlegt, unter Entwicklung von schwefeliger Säure.

Trithionsäure wird durch *Chlorwasserstoffsäure* in der Kälte nicht zersetzt, erst beim Kochen zerfällt dieselbe (auch ohne Zusatz von Säure) in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Das Silbersalz verhält sich wie das der unterschwefeligen Säure.

Tetrathionsäure verhält sich beim Kochen und gegen Silbernitrat wie die Trithionsäure. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt keine Fällung. (Unterschied von der Pentathionsäure.)

Pentathionsäure unterscheidet sich von der Trithion- und Tetrathionsäure dadurch, dass dieselbe aus ammoniakalischer Silbernitratlösung Schwefelsilber ausscheidet. Von allen anderen Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Schwefelsäure, kann sie noch dadurch unterschieden werden, dass sie durch verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Um schwefelige Säure und Thioschwefelsäure *neben löslichen Schwefelverbindungen* nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit Zinksulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt vom Schwefelzink ab. Ein Theil des Filtrates wird mit Nitroprussidnatrium auf schwefelige Säure (siehe oben) geprüft, während man den anderen Theil zur

Prüfung auf Thioschwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Chromsäure versetzt.

Schwefelwasserstoff¹⁾ ist vorzüglich durch sein Verhalten gegen Bleiacetat, Silbernitrat und durch seinen Geruch zu erkennen. Die Schwefelmetalle werden grösstentheils durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (welches Bleipapier bräunt) zersetzt. Die nicht durch diese Säuren zersetzbaren Sulfide lösen sich meist in Salpetersäure, unter Abscheidung von Schwefel. Mit Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen geben die Schwefelverbindungen Hepar.

Zur Erkennung ganz geringer Mengen von Schwefelwasserstoff oder einer in Wasser löslichen Schwefelverbindung versetzt man die Flüssigkeit mit *Natronlauge* und fügt *Nitroprussidnatrium* hinzu, wodurch eine violettrothe Färbung entsteht, welche nach einiger Zeit verschwindet.

Phosphorsäure (dreibasische) wird aus salpetersaurer Lösung durch *Ammoniummolybdat* als gelbes Ammoniummolybdatphosphat gefällt, in Ammoniak löslich (S. 53).

In einer mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung entsteht, bei Gegenwart von Chlorammonium, auf Zusatz von *Chlormagnesium* (*Magnesiumsulfat*) ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat²⁾. (Siehe Seite 54.)

Pyrophosphorsäure wird durch *Silbernitrat* weiss gefällt. Silberpyrophosphat ist in Salpetersäure und Ammoniak löslich.

Ammoniummolybdat bringt keine Fällung hervor. Kocht man die Lösung mit etwas Salpetersäure, so geht die Pyro-

¹⁾ Enthält eine Substanz freien Schwefel, so kann man denselben mit Schwefelkohlenstoff extrahiren. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt der Schwefel (oktaëdrisch) aus.

²⁾ Da Arsensäure ebenfalls durch Chlormagnesium gefällt wird (S. 31), so kann man zur Untersuchung auf Phosphorsäure neben Arsensäure nur diejenige Flüssigkeit verwenden, aus welcher das Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde.

phosphorsäure in die dreibasische über, welche durch Ammoniummolybdat und Silbernitrat gefällt wird. (Siehe oben.)

Zur Erkennung der Pyrophosphorsäure neben der gewöhnlichen Phosphorsäure versetzt man die Lösung mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Magnesiumsulfat, wodurch die dreibasische Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt wird. Nach sechsständigem Stehen filtrirt man vom Niederschlag ab, fügt zu dem Filtrat Silbernitrat und neutralisirt vorsichtig mit Salpetersäure. Bei Gegenwart von Pyrophosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Silberpyrophosphat.

Phosphorige Säure ¹⁾ erzeugt in *Quecksilberchloridlösung* einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Ist ein Ueberschuss an Säure vorhanden, so entsteht metallisches Quecksilber. Dieses Reagens kann auch angewendet werden, um die phosphorige Säure neben der Phosphorsäure nachzuweisen.

In Berührung mit *Zink* und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entwickeln die Phosphite ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Phosphorwasserstoff. Nimmt man diese Zersetzung in einem kleinen Kölbchen vor und zündet das getrocknete Gasgemisch an (am besten aus einer Platinspitze oder ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase ausströmend), so brennt das Phosphorwasserstoffgas mit schöner smaragdgrüner Flamme. Die Färbung der Flamme tritt noch schöner hervor, wenn man dieselbe durch Hineinhalten einer flachen Porzellanschale abkühlt.

Von der unterphosphorigen Säure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie Kaliumpermanganat und eine Lösung von Jod in Jodkalium nicht entfärbt.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die phosphorige Säure in Phosphorsäure über.

¹⁾ Auf phosphorige und unterphosphorige Säure ist nur dann zu prüfen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag bald schwarz wird. Die Schwärzung rührt von der Bildung metallischen Silbers her, während durch die Einwirkung der Polythionsäuren, so wie der unterschwefeligen Säure, schliesslich stets Schwefelsilber entsteht.

Bei Luftabschluss geglüht, werden die Phosphite zersetzt. Es entweicht ein Gemenge von Wasserstoffgas und (nicht selbst entzündlichem) Phosphorwasserstoff. Der Rückstand enthält alsdann ein pyrophosphorsaures Salz.

Unterphosphorige Säure ist vorzüglich durch ihre reducirende Wirkung auf *Silbernitrat* und *Goldchlorid* zu erkennen. *Kaliumpermanganat*, sowie eine Lösung von *Jod* in *Jodkalium*, werden durch dieselbe entfärbt.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht sie ebenfalls in Phosphorsäure über.

Durch Glühen bei Luftabschluss zersetzen sich die wasserstoffhaltigen Hypophosphite ähnlich wie die phosphorigsauren Verbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass hierbei ein Gemenge von Wasserstoffgas und selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff entweicht.

Salpetersäure kann durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydulsulfat erkannt werden (siehe Kaliumnitrat Seite 48)¹⁾.

Zur Erkennung geringer Spuren von Salpetersäure (oder Nitraten) eignen sich vorzüglich folgende Reactionen.

In einer kleinen Porzellanschale löst man eine minimale Quantität von *Brucein* in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt dann einige Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu. Ist die Menge der Salpetersäure nicht allzu gering, so entsteht eine hochroth oder rothgelb gefärbte Flüssigkeit.

Versetzt man Salpetersäure, oder die Lösung eines Nitrates, mit *Phenylschwefelsäure*, welche man durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und

¹⁾ Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Brom- oder Jodmetalle, so kann man die S. 48 angegebene Reaction auf Salpetersäure mit Eisenoxydulsulfat nicht direct benutzen, da durch die Schwefelsäure Jod oder Brom frei werden, welche ähnliche Farbenercheinungen hervorbringen. Man muss alsdann diese Verbindungen auf Zusatz von Chlorwasser zersetzen und das Jod oder Brom durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entfernen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann zum Nachweis der Salpetersäure dienen.

Hinzufügen von 2 Thln. Wasser erhält, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlichroth und wird auf Zusatz von Ammoniak gelb oder grün. Salpetrige Säure verhält sich ähnlich.

Giesst man ungefähr 1 ccm concentrirte Schwefelsäure in ein Uhrglas, fügt das halbe Volumen *Anilinsulfat* (durch Lösen von 1 Thl. Anilin in 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure [1 : 6] erhalten) hinzu, befeuchtet nun einen Glasstab mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung, fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Mischung und bläst einige Male über dieselbe, so erscheinen intensiv rothe Kreisbogen oder Striche; nach einiger Zeit nimmt die ganze Flüssigkeit eine rosenrothe Färbung an. Diese Farbenreaction tritt nur dann ein, wenn die Lösung ganz geringe Spuren von Salpetersäure enthält; ist mehr vorhanden, so färbt sich dieselbe carminroth, während bei Anwendung von einem Tropfen reiner Salpetersäure die Farbe zuerst in intensives Roth und darauf in Braunroth übergeht. Salpetrige Säure verhält sich ebenso. (Braun.)

Zur Erkennung von Salpetersäure neben salpetriger Säure erwärmt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis die salpetrige Säure ausgetrieben ist, und prüft dann auf Salpetersäure, wie oben angegeben.

Salpetrige Säure charakterisirt und unterscheidet sich von der Salpetersäure vorzüglich durch ihr Verhalten gegen Jodkalium und Stärkelösung, sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. (Siehe Kaliumnitrit S. 47.)

Zur Erkennung von minimalen Mengen von salpetriger Säure, so z. B. zum Nachweis von salpetriger Säure in Brunnenwasser, kann man auch eine grössere Menge der Flüssigkeit, etwa 500 ccm, auf Zusatz von Essigsäure destilliren und das Destillat in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumstärkelösung leiten. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird der Inhalt der Vorlage schon durch die ersten Tropfen des Destillates blau gefärbt.

Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich, auch neben Salpetersäure, mit einer Lösung von Fuchsin in Eisessig, nachweisen, welche zuerst eine tief violette, dann blaue und schliesslich gelbe Färbung hervorruft. Man löst in

100 ccm Eisessig circa 0,01 g Fuchsin auf und benutzt etwa 2 ccm der Lösung zur Ausführung der Reaction. Zur Erkennung sehr geringer Spuren von Nitriten verdünnt man die Fuchsinlösung vorher mit etwa dem 10fachen Volumen Eisessig, um die Färbung des Fuchsins zu vermindern. (Jorissen.)

Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle erzeugen in der Auflösung von *Silbernitrat* weisses, flockiges Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in verdünntem Ammoniak und Natriumhyposulfit. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Salpetersäure wieder Chlorsilber ausgeschieden.

Bleiacetat wird weiss gefällt; das entstandene Chlorblei ist in vielem, heissen Wasser löslich, aus welcher Lösung es beim Erkalten auskrystallisirt.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* zum festen Chlormetall entsteht Chlorwasserstoffgas, an seinem stechenden, sauren Geruch erkennbar. Beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes bilden sich dichte Salmiaknebel.

Mengt man ein Chlormetall mit *Kaliumbichromat* und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, so geht Chromoxychlorid über, welches, in Natronlauge aufgenommen, sich unter Bildung von Natriumchromat zersetzt. Das Gelbwerden der Natronlauge beweist demnach die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure. (Siehe Chlorkalium S. 42.)

Bromwasserstoffsäure oder Brommetalle werden durch Silbernitrat gelblichweiss gefällt. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, in verdünntem Ammoniak sehr wenig löslich.

Kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure lassen sich mittelst Chlorwasser und Chloroform nachweisen. (Siehe Bromkalium S. 50.)

Mengt man Brommetalle mit Braunstein und übergiesst mit *concentrirter Schwefelsäure*, so treten braunroth gefärbte Bromdämpfe auf.

Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle fallen aus Silbernitrat gelbliches Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Jodwasserstoffsäure versetzt man die Lösung mit Kaliumbichromat, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform und schüttelt. Das Jod geht hierdurch in das Chloroform über und färbt dieses violettroth. (Siehe Jodkalium S. 49.)

Concentrirte Schwefelsäure macht, nach vorherigem Zusatz von *Braunstein*, aus den Jodmetallen Jod frei, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit in Form violettrother Dämpfe verflüchtigt wird (S. 48).

Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure. Um ein Chlormetall neben Brommetall sicher nachzuweisen, mengt man mit Kaliumbichromat und destillirt mit concentrirter Schwefelsäure, wie oben angegeben. Brom wird wie gewöhnlich durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform nachgewiesen (S. 50).

Man kann auch die Lösung mit Essigsäure versetzen und auf Zusatz von Bleisuperoxyd kochen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht und nach dem Absitzen völlig farblos ist. Das Brom wird hierdurch vollständig verflüchtigt, so dass man in der filtrirten Lösung die Chlorwasserstoffsäure direct mit Silbernitrat nachweisen kann. (Vortmann.)

Chlor- neben Jodwasserstoffsäure lässt sich wie Chlor- neben Bromwasserstoffsäure mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure oder auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Essigsäure nachweisen. Man verfährt wie vorhin. Das Jod wird theils als solches verflüchtigt, theils in unlösliches Bleijodat umgesetzt.

Jodwasserstoffsäure weist man nach, indem man die ursprüngliche Lösung mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Zur Erkennung von *Jodwasserstoffsäure neben Brom- und Chlorwasserstoffsäure* fügt man rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt mit Chloroform. Das Jod gibt sich durch violette Färbung der Chloroformschicht zu erkennen.

Brom- neben Jodwasserstoffsäure. Man fügt zu der ver-

dünnten Lösung Chloroform ¹⁾ und dann so viel Chlorwasser, bis das ausgeschiedene und in Chloroform gelöste Jod in Jodsäure übergeführt ist. Die violette Farbe des Chloroforms verschwindet vollständig und geht, bei Gegenwart von Brom, in die gelbe oder orangerothe Färbung über (S. 50).

Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure ²⁾). Um erstere Säuren neben Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch das Cyansilber in metallisches Silber übergeführt wird, während die übrigen Silberverbindungen unzersetzt zurückbleiben. Man schmilzt den Rückstand mit Natriumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die wässrige Lösung kann alsdann auf Chlor, Brom und Jod geprüft werden.

Zur Erkennung von *Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff* bzw. *Sulfiden* versetzt man die Flüssigkeit mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd und erhitzt zum Kochen, wodurch aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Salpetersäure weist man *neben Brom- und Jodwasserstoffsäure* nach, indem man die Lösung mit schwefelsaurem Silber fällt und das Filtrat auf Salpetersäure prüft.

Fluorwasserstoffsäure kann vorzüglich durch das Verhalten der trockenen Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure, auf Zusatz von Kieselsäure erkannt werden. (Siehe Fluorcalcium S. 36.)

Chlorsäure zerfällt in ihren Verbindungen, auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in Wasser und Chlorgas. (Unterschied von der Ueberchlorsäure.) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus den Chloraten grünelbes Unterchlorsäuregas, wobei namentlich beim Erwärmen starke Verpuffungen eintreten können. Der Versuch darf daher nur mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden.

¹⁾ Reagirt die zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so versetzt man vorher mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction.

²⁾ Den Nachweis der Cyanwasserstoffsäure siehe S. 36.

Durch Glühen gehen die Chlorate, unter Sauerstoffentwicklung, in Chlormetalle über. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verpuffen dieselben.

Kaliumpermanganat wird durch Chlorate nicht entfärbt. (Unterschied von der chlorigen Säure und Ueberchlorsäure.)

Vermischt man auf einem Uhrglas einen Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte Anilinsulfat (durch Lösen von 1 Theil Anilin in 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure, 1 : 6, bereitet) und fügt nun eine Spur eines Chlorates hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich schön blau. (Böttger.) Unterchlorige Säure verhält sich ebenso.

Zum Nachweis von Salpetersäure neben Chlorsäure lässt sich die Reaction der ersteren mit Eisensulfat (S. 11) an wenden, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten (concentrirte Schwefelsäure, Eisensulfat etc.) so vorsichtig übereinander schichtet, zusammengesst, dass kein Vermischen stattfindet. Zur Erkennung der Chlorsäure kann man (bei Abwesenheit anderer Sauerstoffverbindungen des Chlors und bei Abwesenheit von Chlormetallen) die trockene Substanz mit Natriumcarbonat glühen, wodurch das Chlorat in Chlormetall übergeht, und letzteres (nach Neutralisation der wässerigen Lösung der Schmelze mit Salpetersäure) mit Silbernitrat nachweisen. Ist in der ursprünglichen Substanz neben dem Chlorat ein Chlormetall vorhanden, so fällt man dieses zuerst mit Silbernitrat, entfernt den Ueberschuss an Silber mit Schwefelwasserstoff, kocht das Filtrat zur Verjagung des letzteren, dampft auf Zusatz von Natriumcarbonat ein und verfährt wie vorhin.

Ueberchlorsäure charakterisirt sich in ihren Verbindungen vorzugsweise dadurch, dass sie durch Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Die Superchlorate hinterlassen nach dem Glühen Chlormetalle, welche durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat erkannt werden können.

Zur Erkennung der Ueberchlorsäure neben Chlorsäure kocht man die verdünnte wässerige Lösung mit einem Kupferzinklelement¹⁾. Hierdurch wird das Chlorat zu Chlorid, unter

¹⁾ Man erhält dasselbe durch Eintauchen von Zinkfolie in eine verdünnte Kupfersulfatlösung (ca. 1 Proc. enthaltend). Die mit einem

Abscheidung von Zinkhydroxyd reducirt, während die Ueberchlorsäure nicht zersetzt wird und in der vom Zinkhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann.

Chlorige Säure unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Chlors dadurch, dass sie mit Silbernitrat einen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag erzeugt.

Kaliumpermanganat wird durch die Lösung der chlorigen Säure sofort entfärbt, unter Abscheidung von Manganhydroxyd.

Schwefelwasserstoff führt die chlorige Säure, unter Abscheidung von Schwefel, in Chlorwasserstoffsäure über.

Versetzt man eine schwach saure und verdünnte Lösung von *Eisenoxydulsulfat* mit verdünnter chloriger Säure, so beobachtet man, bei durchfallendem Licht, eine amethystfarbige Nuance, die sehr bald in Gelb übergeht. In stark saurer oder concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung tritt die Reaction nicht ein.

Unterchlorige Säure wird in ihren Salzen durch verdünnte Salzsäure unter Chlorentwicklung zersetzt.

Auf Zusatz von Alkalien oxydirt sie eine *Manganoxydsalzlösung* zu Manganhydroxyd (brauner Niederschlag) und schlägt aus *Bleiacetatlösung* braunes Bleisuperoxyd nieder.

Kaliumpermanganat wird durch reine unterchlorige Säure nicht entfärbt.

Gegen Anilinsulfat verhält sich die unterchlorige Säure wie die Chlorsäure.

Bromsäure. Werden Bromate vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, so tritt Verpuffung ein. Durch concentrirte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure werden dieselben, unter Entwicklung brauner Bromdämpfe, zersetzt. Durch Glühen zerfallen sie, unter Sauerstoffentwicklung, in Brommetalle.

Jodsäure. Jodate verpuffen ebenfalls auf der Kohle, jedoch weniger heftig, als die Bromate und Chlorate. Der Rückstand enthält Jodmetall. Mit concentrirter Schwefelsäure

schwarzen Kupferüberzuge versehene Folie wird abgewaschen und getrocknet.

und Eisenvitriol erwärmt, geben sie violettrothe Joddämpfe. Durch Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, verdünnte Schwefelsäure und Zink werden die Jodate unter Ausscheidung von Jod zersetzt; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

Der gelblichweisse Niederschlag mit Silbernitrat ist in Ammoniak löslich und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure nicht wieder gefällt.

Um Jodate neben Jodmetallen nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Sind beide zugleich vorhanden, so wird die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jod gelb bis braun gefärbt¹⁾; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder durch Stärkelösung erkannt werden.

Ueberjodsäure. Die Superjodate verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle und zerfallen in Jodmetalle und Sauerstoff.

Auf Zusatz von Silbernitrat erhält man einen braunen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und durch Salpetersäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird.

Von den Jodaten unterscheiden sich die Superjodate dadurch, dass ihre Lösungen durch schwefelige Säure nicht zersetzt werden. Um Jodsäure von Ueberjodsäure zu trennen, scheidet man beide als Baryumsalze ab und übergießt den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak. Nach kurzer Zeit ist das Baryumjodat in Baryumcarbonat und lösliches Ammoniumjodat umgesetzt, während das Baryumsuperjodat nicht zersetzt wird. (Kämmerer.)

Kieselsäure. Silicate zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle aus. Bringt man eine kleine Menge der gepulverten Verbindung in die Perle und schmilzt, so gehen die Oxyde in Lösung, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. (Kieselskelet, siehe S. 58.)

Die in Wasser löslichen Silicate werden durch Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Kieselsäure, zersetzt. Dampft man die Flüssigkeit ab und erwärmt den scharf ge-

¹⁾ $5 \text{ KJ} + \text{KJO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 6 \text{ J} + 3 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}.$

trockneten Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt sämtliche Kieselsäure ungelöst zurück. Dasselbe geschieht, wenn die in Wasser unlöslichen, durch Chlorwasserstoffsäure aufschliessbaren Silicate auf gleiche Art behandelt werden. Fügt man zu der erwärmten wässrigen Lösung eines Silicats eine gleichfalls vorher erhitzte *Salmiaklösung*, so entsteht, auch bei sehr verdünnter Flüssigkeit, sogleich ein weisser Niederschlag von Kieselsäure.

Silicate, die nicht durch Säuren zerlegbar sind, können durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. (Siehe S. 84.) Löst man die erhaltene Schmelze in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt die Kieselsäure, nach dem Abdampfen zur Trockne und Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, ungelöst zurück.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Kieselsäure kann durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle noch näher geprüft werden ¹⁾. In Kalilauge ist die Kieselsäure vollständig löslich ²⁾. Durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoff-Fluorammonium (im Platintiegel auszuführen) wird die Kieselsäure vollständig als Fluorsilicium verflüchtigt ³⁾.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt, auf Zusatz von *Chlorbaryum*, einen weissen, durchscheinenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum.

Durch Erwärmen mit *concentrirter Schwefelsäure* zerfallen die Kieselfluormetalle in Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, welch' letzteres durch Annähern eines mit Wasser befeuchteten Glasstabes erkannt werden kann. (Siehe Fluorcalcium S. 36.)

Borsäure in Boraten färbt, auf Zusatz von Salzsäure,

¹⁾ Da die Silicate häufig Titansäure enthalten, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, so muss man, zur Auffindung ersterer, die Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure kochen und den Ueberschuss verjagen. Nach dem Erkalten löst man in Salzsäure und prüft mit Wasserstoffsperoxyd (siehe S. 113).

²⁾ Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kieselsäure von Quarz (Gangart) benutzt werden.

³⁾ $\text{SiO}_2 + 2\text{NH}_4\text{FHF} = \text{SiF}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Curcumapapier braun. Befeuchtet man die an einem Platindrahte befindliche Probe mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt im äusseren Rande des Schmelzraums der Gasflamme, so wird diese deutlich grün gefärbt.

Um kleine Mengen von Borsäure zu entdecken, mengt man die trockene Substanz mit Fluorcalcium und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt in einer Platinretorte. Wird das übergelassene Borfluorid in Alkohol aufgenommen, so erscheint, beim Anzünden desselben, der Saum der Flamme deutlich grün gefärbt. Man kann auch, nach Kämmerer, die mit Kieselsäure oder Glaspulver und Fluorcalcium gemengte Substanz in einem Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, die Gase durch eine am Ende verengte, rechtwinklig gebogene Glasröhre in eine nicht leuchtende Gasflamme leiten. Bei Gegenwart von Bor ertheilt das entstandene Fluorbor der Gasflamme eine deutlich grüne Färbung. Bei geringen Mengen von Bor empfiehlt es sich, ein Stückchen Marmor oder Kalkspath in das Reagensglas zu bringen, um mit der Kohlensäure alles Fluorbor in die Gasflamme überzuführen.

Kohlensäure wird aus ihren Verbindungen durch andere Säuren als farb- und geruchloses Gas (unter Aufbrausen) ausgetrieben. Leitet man dasselbe in Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher sich in überschüssiger Kohlensäure als Calciumhydrocarbonat löst und beim Kochen der Flüssigkeit wieder gefällt wird. (Siehe Natriumcarbonat S. 51.)

Organische Säuren¹⁾.

Durch Chlorbaryum werden aus neutraler Lösung gefällt:

Oxalsäure, weiss }
Weinsäure²⁾ " } in Chlorwasserstoffsäure löslich.

Durch Bleiacetat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure, weiss }
Cyansäure, " } in heissem Wasser löslich.
Oxalsäure, " }
Aepfelsäure, " } in Salpetersäure löslich.
Weinsäure, " }
Citronensäure, " }
Gerbsäure, gelblich }

Durch Silbernitrat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure, weiss }
Ferrocyanwasserstoffsäure, weiss }
Ferricyanwasserstoffsäure, orange }
Rhodanwasserstoffsäure, weiss }
Nitroprussidwasserstoffsäure, fleischfarben } in Salpetersäure unlöslich.
Cyansäure, weiss, in Salpetersäure löslich.
Essigsäure, weisse Schuppen, in heissem Wasser löslich.
Oxalsäure, weiss, in Salpetersäure löslich.

¹⁾ Ob überhaupt organische Säuren in der zu prüfenden Substanz vorhanden sind, kann in den meisten Fällen durch die Vorprüfung constatirt werden (siehe S. 82).

²⁾ Diese Säuren werden nur aus concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt.

Weinsäure, weiss, beim Kochen sich schwärzend.

Traubensäure, verhält sich wie Weinsäure.

Citronensäure, weiss, durch Einwirkung des Lichts sich schwärzend.

Aepfelsäure, weiss, wird durch Kochen reducirt.

Salicylsäure, weiss.

Gallussäure, Ausscheidung von metallischem Silber.

Pyrogallussäure desgleichen.

Durch Eisenchlorid werden aus neutraler Lösung gefällt:

Bernsteinsäure, bräunlichroth.

Benzoësäure, bräunlichroth.

Zimmtsäure, gelb.

Gerbsäure, blauschwarz (auch in essigsaurer Lösung).

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung wird gefällt:

Ferrocyanwasserstoffsäure, blau.

Durch Eisenchlorid entsteht eine Färbung:

a) In neutraler Lösung:

Essigsäure, braunroth.

Ameisensäure, braunroth.

Meconsäure, blutroth.

Gallussäure, blauschwarz.

Salicylsäure, violett.

b) Bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure:

Ferricyanwasserstoffsäure, bräunlichroth.

Rhodanwasserstoffsäure, blutroth.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure CNH.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet eine leicht flüchtige, farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit.

Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle fast alle unlöslich. Zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure in unlöslichen Cyanverbindungen erwärmt man auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge, filtrirt vom Niederschlage

ab und prüft das Filtrat, wie unten angegeben. Die wässerigen Lösungen der Cyanmetalle riechen nach Blausäure; dieselben werden auf Zusatz einer verdünnten Säure zerlegt. Dasselbe findet beim Glühen der Cyanmetalle statt, wobei sich entweder Metall und Cyangas (Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit den edlen Metallen), oder Stickstoffgas mit Kohlenmetall bildet.

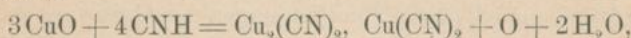
Durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden sämtliche Cyanmetalle zersetzt.

Zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure kann ihr Verhalten gegen *Eisenoxyduloxylösung* benutzt werden; oder man führt dieselbe durch Abdampfen mit *Schwefelammonium* in Rhodanwasserstoffsäure über und prüft auf diese mit Eisenchlorid. (Siehe Cyankalium S. 45.)

Empfindlicher als die Rhodanreaction ist die von Vortmann angegebene Nitroprussidreaction. Zur Ausführung versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, fügt ebensoviel Eisenchlorid und alsdann verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die gelbbraune Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb übergegangen ist. Man erhitzt nun zum Kochen und fällt in der abgekühlten Flüssigkeit den Ueberschuss an Eisen mit wenig Ammoniak. Die Gegenwart von Nitroprussidnatrium in der vom Eisenhydroxyd-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit documentirt sich nun durch die schön violette Färbung, welche auf Zusatz weniger Tropfen stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums entsteht. Nach einigen Minuten geht die Färbung in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb über. Bei sehr minimalen Mengen von Blausäure bildet sich nur eine bläulichgrüne Färbung, welche bald in Grünlichgelb übergeht.

Zur Erkennung geringer Mengen von Blausäure lässt sich auch die Guajakreaction verwenden. Um dieselbe auszuführen, extrahirt man etwa 5 g Guajakharz mit 100 ccm Alkohol und tränkt mit dieser Lösung kleine Streifen Filtrirpapier. Nach dem Verdunsten des Alkohols befeuchtet man die Streifen mit einigen Tropfen einer ganz verdünnten Kupfervitriollösung ($\frac{1}{4}$ Proc. Kupfervitriol enthaltend) und betupft die Streifen

mit der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche vorher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Ist Blausäure vorhanden, so entsteht, infolge activ ausgeschiedenem Sauerstoff



eine schöne, intensiv blaue Färbung. Wenn aus einer Flüssigkeit Blausäure entweicht, so genügt es, die Papierstreifen über der Flüssigkeit aufzuhängen, um die Reaction hervorzubringen.

Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 .

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet perlgänzende, an der Luft rasch blau werdende Blättchen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Aether wird die Ferrocyanwasserstoffsäure aus der alkoholischen und wässrigen Lösung wieder ausgeschieden.

Die Ferrocyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während die übrigen zum grössten Theil unlöslich sind. Die unlöslichen Ferrocyanmetalle werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Ausscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Ferrocyankalium oder -natrium, zerlegt. Um demnach die Ferrocyanwasserstoffsäure nachzuweisen, filtrirt man vom entstandenen Niederschlage ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verfärbt, wie unten (für die löslichen Ferrocyanverbindungen) angegeben.

Durch Glühen, sowie durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, werden die Salze zerstört.

Die löslichen Ferrocyanverbindungen charakterisiren sich vorzugsweise durch ihr Verhalten gegen *Eisenoxydsalze*, mit welchen sie einen blauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid erzeugen. (S. 12.)

Kupfersulfat fällt braunrothes Kupfer-Ferrocyanid.

Silbernitrat erzeugt weisses Silber-Ferrocyanid, unlöslich in Ammoniak. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure.)

Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6 .

Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet blaugrüne Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Die meisten Ferricyanmetalle sind in Wasser löslich, die unlöslichen Verbindungen werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Fällung der Hydroxyde und Bildung von Ferricyankalium, zerlegt. Zur Erkennung der Ferricyanwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen verfährt man, wie bei der Ferrocyanwasserstoffsäure angegeben.

Gegen concentrirte Schwefelsäure oder in der Glühhitze verhalten sich die Ferricyan-, wie die Ferrocyan-Verbindungen. Von den letzteren unterscheiden sich die Ferricyansalze durch ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Eisenoxydsulfat erzeugt blaues Ferro-Ferricyanid. (Siehe S. 12.)

Kupfersulfat: gelbgrünes Kupfer-Ferricyanid.

Silbernitrat: rothbraunes Silber-Ferricyanid, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Rhodanwasserstoffsäure. Sulfoeyanwasserstoffsäure CNSH.

Farbloses Oel, welches bei $-12,5^{\circ} C$. erstarrt, in Wasser leicht löslich.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während diejenigen der schweren Metalle grösserentheils unlöslich sind. Letztere werden durch Kochen mit Alkalien, unter Fällung der Metalloxyde und Bildung von Sulfoeyanalkalien, zerlegt. Die Rhodanwasserstoffsäure lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, nachweisen. Durch Glühen zerfallen die meisten Rhodanmetalle in Stickstoff, Cyan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall.

In der wässerigen Auflösung der Sulfoeyanverbindungen bringt *Eisenchlorid* eine blutrothe Färbung hervor (siehe S. 12), welche auf Zusatz von Alkalien, unter Abscheidung von Eisen-

hydroxyd, verschwindet, durch Chlorwasserstoffsäure jedoch nicht verändert wird. (Unterschied von der Essigsäure.)

Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure und Oxalsäure entfärben die rothe Lösung; dasselbe findet durch Natriumacetat statt. Fügt man zu letzterer Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, so tritt die Färbung wieder auf. (Unterschied von der Essigsäure.)

Silbernitrat erzeugt weisses, flockiges Sulfoeyansilber, in Ammoniak schwer löslich.

Nitroprussidwasserstoffsäure $H_4Fe_2Cy_{10}(NO)_2$.

Die Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanmetalle. Die gewöhnlichste derselben ist das Nitroprussidnatrium, ein in Wasser lösliches Salz von rother Farbe.

Durch Alkalien werden die Nitroprussidverbindungen, unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Stickstoffgas, in Ferrocyanmetall und Nitrite umgewandelt.

Die löslichen Nitroprusside erzeugen in der Auflösung von *Kalium-* oder *Natriumsulfid* eine purpurrothe Färbung, welche bald wieder verschwindet.

Silbernitrat fällt fleischfarbened Nitroprussidsilber, unlöslich in Salpetersäure.

Cyansäure CNOH.

Die Cyansäure bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem und stechem Geruch, welche sich durch Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Die Verbindungen der Cyansäure mit den Alkalien sind in Wasser löslich. Durch Glühen werden die Cyanate nicht zersetzt.

Uebergiesst man die trockene Substanz mit *verdünnter Schwefelsäure*, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Folge beigemengter unzersetzter Cyansäure, einen stechenden Geruch besitzt. Der Rückstand enthält Ammoniumsulfat.

Silbernitrat fällt weisses Silbercyanat, welches sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Feuererscheinung zersetzt. (Unterschied von Chlorsilber.) Der Niederschlag ist in Salpetersäure und Ammoniak auflöslich.

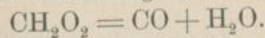
Bleiacetat erzeugt weisses, krystallinisches Bleicyanat, in heissem Wasser auflöslich. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure etc.)

Ameisensäure HCOOH.

Die Ameisensäure bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallisirt und bei 99° siedet.

Sämmtliche ameisen-saure Salze (Formiate) sind in Wasser löslich, einige Verbindungen, z. B. Bleiformiat, zeichnen sich durch Unlöslichkeit in Alkohol aus. Durch Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sämmtliche ameisen-saure Salze, unter Entwicklung von Kohlenoxyd-gas.



Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung der ameisen-sauren Salze eine tief dunkelrothe Färbung von Eisenformiat. Freie Ameisensäure bringt nur dann die Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit annähernd mit Ammoniak neutralisirt wird. Ist ameisen-saures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämmtliches Eisen als basisches Salz aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die rothe Lösung von Eisenformiat wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet alles Eisen aus derselben ab (Unterschied von der Citronen-säure, Weinsäure etc.).

Silbernitrat fällt, in concentrirter Lösung eines ameisen-sauren Salzes, weisses Silberformiat (HCOOAg), welches sich allmählich, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. (Unterschied von der Essigsäure.) Beim Erwärmen tritt die Reduction sofort, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein. In verdünnten Auflösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erhitzen der Flüssigkeit wird jedoch metallisches Silber

ausgeschieden. Freie Ameisensäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt in concentrirter Lösung eines Formiats weisses Quecksilberoxydulformiat $[(\text{CHOO})_2\text{Hg}_2]$, welches beim Erhitzen in Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. (Unterschied von der Essigsäure.) Verdünnte Lösungen verhalten sich gegen Quecksilberoxydulnitrat wie gegen Silbernitrat. Freie Ameisensäure wird durch das Reagens nicht gefällt.

Quecksilberchlorid wird auf Zusatz von freier Säure oder eines Formiats zuerst zu Quecksilberchlorür und alsdann zu Quecksilber reducirt. (Unterschied von der Essigsäure.) Wird die freie Säure mit etwas *Quecksilberoxyd* erwärmt, so tritt Anfangs Lösung desselben ein, bald beginnt aber die Ausscheidung von grauem, metallischem Quecksilber, unter Entwicklung von Kohlensäure.

Wässrige *Chromsäurelösung* wirkt auf die Ameisensäure oxydirend ein und zerlegt dieselbe in Kohlensäure und Wasser. (Unterschied von der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure.)

Neutralisirt man die freie Ameisensäure mit Natriumcarbonat, dampft die Flüssigkeit ab und fügt den Rückstand zu einer Mischung von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so tritt, beim Erwärmen, der charakteristische Geruch nach Ameisensäureäther auf.

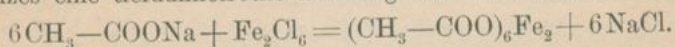
Essigsäure $\text{CH}_3\text{—COOH}$.

Die Essigsäure stellt eine farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,056 bei $15,5^\circ \text{C}$. dar. Der Siedepunkt liegt bei 119° . Mit Wasser ist dieselbe in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Alkohol.

Die meisten essigsauren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich, schwer löslich sind nur einige wenige, z. B. Quecksilberoxydul- und Silberacetat.

Durch Glühen werden dieselben zersetzt. (Alkaliacetate können ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden.) Der Rückstand enthält entweder Carbonat, so bei den Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, Oxyd oder Metall, bei den übrigen essigsauren Salzen, unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle.

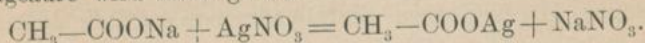
Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung eines essigsauren Salzes eine tiefdunkelrothe Färbung von Eisenacetat.



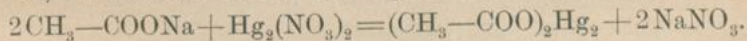
Freie Essigsäure bringt nur dann eine Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit annähernd mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak neutralisirt wird. Ist essigsaures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämtliches Eisen als basisches Eisenacetat aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Die rothe Eisenacetatlösung wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von der Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet aus derselben alles Eisen als Hydroxyd ab. (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure etc.)

Silbernitrat gibt in der Lösung eines neutralen Acetats einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Silberacetat, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in Form glänzender Blättchen ausgeschieden wird. Freie Essigsäure wird nicht gefällt.



Quecksilberoxydulnitrat bringt in der Lösung eines Acetats oder in freier Essigsäure einen weissen, schuppigen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberoxydulacetat hervor, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

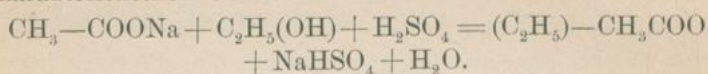


Das Quecksilberoxydulacetat ist in kochendem Wasser unter partieller Zersetzung löslich und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder krystallinisch aus. Der ausgeschiedene Niederschlag ist indess in Folge beigemengten metallischen Quecksilbers grau gefärbt.

Quecksilberchlorid erzeugt keine Fällung.

Auf Zusatz von *verdünnter Schwefelsäure* und Erwärmen der Flüssigkeit wird die Essigsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben und gibt sich leicht durch ihren Geruch zu erkennen.

Erwärmt man die Lösung eines Acetats mit einem Gemisch von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so bildet sich Essigäther, welcher sich durch einen sehr angenehmen, charakteristischen Geruch auszeichnet.



Wird ein essigsäures Salz mit *arseniger Säure* im Glasröhrchen erhitzt, so entsteht Kakodyloxyd, welches sich durch seinen widrigen Geruch charakterisirt. (Siehe Arsenigsäureanhydrid S. 30.)

Milchsäure $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$.

Farblose, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,215, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Bei der Destillation zerfällt dieselbe in Lactid, Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Aldehyd und Ameisensäure über; mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt dieselbe reines Kohlenoxydgas. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Milchsäure in Oxalsäure übergeführt.

Sämmtliche milchsäuren Salze (Lactate) sind in Wasser löslich und können bis auf 170° ohne Zersetzung erhitzt werden. Die milchsäuren Alkalien sind nicht krystallisirbar.

Die einzigen schwerlöslichen milchsäuren Salze sind das Calcium-, Zink- und Bleilactat.

Ersteres Salz wird durch Kochen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhalten und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in Form weisser, harter Körnchen aus. Calciumlactat ist in heissem Wasser und Alkohol löslich. Unter dem Mikroskop betrachtet, bildet dasselbe Büschel feiner Nadeln, von denen je zwei so an einander gelagert sind,

dass sie mit den kurzen Stielen in einander übergehenden Besen oder Pinseln gleichen. (Funke.)

Zinklactat entsteht durch Kochen der Milchsäure mit Zinkcarbonat. Beim Erkalten scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt war, das Salz in krystallinischen Krusten, sonst in feinen spiessigen Nadeln aus. Da das Zinklactat in Alkohol fast unlöslich ist, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung desselben aus verdünnten Lösungen benutzt werden.

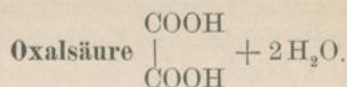
Lässt man einen Tropfen der Zinklactatlösung auf einem Objectivglas langsam verdunsten, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Ausscheidung tannen- und keulenförmiger Krystalle, welche Formen für dieses Salz charakteristisch sind.

Zum Nachweis der Milchsäure in thierischen Flüssigkeiten u. s. f. concentrirt man dieselben durch Eindampfen, fügt Barytwasser hinzu und filtrirt vom Niederschlage ab. Das Filtrat wird, zur Verjagung etwa vorhandener flüchtiger Säuren, mit Schwefelsäure destillirt, der Rückstand mit Alkohol übergossen und einige Tage stehen gelassen. Man dampft alsdann auf Zusatz von Kalkmilch zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt ab und leitet, zur Fällung des Kalks, Kohlensäure in das Filtrat. Das Calciumcarbonat wird, nach dem Kochen der Flüssigkeit, abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Lässt man diesen langsam verdunsten, so scheiden sich Krystalle von Calciumlactat aus, welche mikroskopisch untersucht werden können.

Ist nur wenig Milchsäure vorhanden und werden keine Krystalle ausgeschieden, so dampft man die alkoholische Lösung zur Syrupdicke ein, fügt absoluten Alkohol hinzu und lässt stehen, wodurch ein dunkler Niederschlag (Extractivstoff mit Kalk) ausgeschieden wird. Giesst man die Flüssigkeit ab und fügt etwas Aether hinzu, so werden selbst Spuren von Calciumlactat ausgeschieden, welche ebenfalls mikroskopisch zu untersuchen sind. (Scherer.)

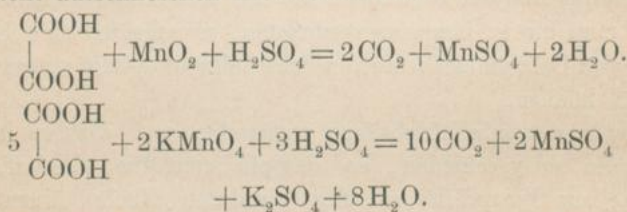
R. Palm benutzt zur Erkennung und Bestimmung der Milchsäure das Verhalten gegen basisches Bleiacetat bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak. Man fügt zu der zu fäl-

lenden Flüssigkeit zuerst basisches Bleiacetat und alsdann so lange alkoholisches Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Bleilactat ist dem Bleichlorid ähnlich, es ist amorph und setzt sich rasch zu Boden. In vielem Wasser, sowie in Essigsäure, Milchsäure und Kalilauge ist der Niederschlag löslich, unlöslich in Alkohol.



Farblose, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und beim Erwärmen ihr Krystallwasser vollständig verlieren. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 150—160° lässt sich die entwässerte Säure sublimiren, bei stärkerem Erhitzen schmilzt dieselbe und zersetzt sich schliesslich in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt die Oxalsäure, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxydgas; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von *Mangansuperoxyd* oder *Kaliumpermanganat* entsteht ausschliesslich Kohlensäure.



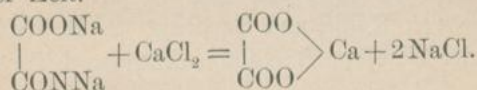
Dieselbe Zersetzung erleiden die oxalsäuren Salze (Oxalate), welche beim Glühen ebenfalls, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, zerlegt werden. Der Rückstand enthält entweder Carbonat, wie die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Ausnahme der Magnesia, Oxyd oder Metall, je nach der Reducirbarkeit des betreffenden Metall-oxyds.

Von den Oxalaten sind die der Alkalien (auch einige der

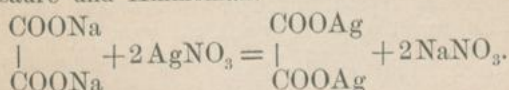
schweren Metalle) in Wasser löslich. Die unlöslichen oxalsauren Salze können sämtlich durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. Der Rückstand enthält Carbonat, während die Oxalsäure als Natriumoxalat in Lösung geht.

Oxalsäure oder lösliche Oxalate werden durch Kali nicht gefällt. (Unterschied von Weinsäure.)

Kalkwasser oder lösliche Kalksalze (Chlorcalcium, Calciumsulfat) fällen weisses Calciumoxalat, unlöslich in Essigsäure. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

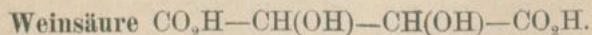


Silbernitrat erzeugt weisses Silberoxalat, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.



Zur Auffindung der Oxalsäure in thierischen Substanzen (Sedimenten etc.), in welchen sie meist als Calciumoxalat vorkommt, wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt, die filtrirte Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt und hierauf mit Essigsäure übersättigt. Um sicher zu sein, dass der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat nicht auch Calciumphosphat enthält, wird derselbe nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wieder mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt.

Im Harn lässt sich die Oxalsäure am einfachsten dadurch nachweisen, dass man mit etwas Essigsäure ansäuert und hierauf eine Lösung von Calciumacetat zusetzt, wodurch Calciumoxalat ausgeschieden wird. Die Flüssigkeit muss 24 Stunden stehen.



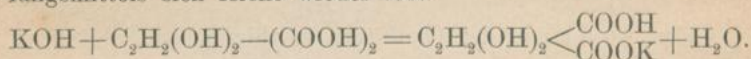
Krystallisirt in klaren, schiefen rhombischen Prismen von scharf saurem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich.

Beim Erhitzen bis auf 170° schmilzt dieselbe, stärker erhitzt tritt, unter Abscheidung von Kohle, Zersetzung ein, deren Producte den charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten.

Die neutralen weinsauren Salze (Tartrate) sind meist in Wasser löslich, die Hydrotartrate sind schwerer löslich; diese gehen indess durch Behandeln mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht in Auflösung. Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen ebenfalls alle in Wasser unlöslichen Tartrate leicht auf.

Beim Erhitzen schwärzen sich die Salze und hinterlassen ein Gemenge von Kohle und Carbonat (z. B. Kaliumtartrat) oder Oxyd oder Metall (z. B. Kalium-Antimonyl-Tartrat, Brechweinstein).

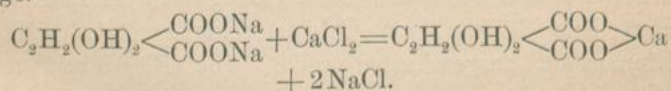
Kalilauge erzeugt in der Lösung der freien Weinsäure zuerst einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Kaliumhydrotartrat (Weinstein), welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht wieder löst.



In verdünnten Lösungen bildet sich derselbe erst bei längerem Stehen. Umrühren der Flüssigkeit, besonders aber Zusatz von Alkohol, befördert die Fällung.

Hat man Tartrate in Lösung, so versetzt man zur Prüfung auf Weinsäure mit *Kaliumacetat* und *Essigsäure*, worauf sich ebenfalls Kaliumhydrotartrat ausscheidet.

Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weisses Calciumtartrat, löslich in Kali- oder Natronlauge.

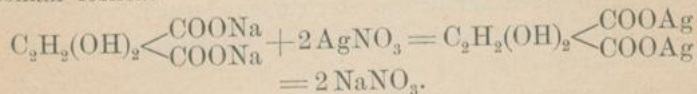


Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat ab und verschwindet beim Erkalten der Flüssigkeit wieder. (Unterschied von Calciumoxalat.) Enthält die Flüssigkeit Ammoniumsalze, so kann die Fällung durch Chlorcalcium verzögert oder vollständig verhindert werden.

Kalkwasser bewirkt in der Lösung neutraler Tartrate einen weissen Niederschlag von Calciumtartrat, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Frisch gefälltes Calciumtartrat ist sowohl in freier Weinsäure, als auch in Chlorammonium löslich. Die freie Säure wird nur dann gefällt, wenn man Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zufügt.

Calciumsulfat erzeugt in der Lösung der freien Weinsäure keine Fällung; in neutralen Tartraten entsteht erst nach längerer Zeit ein Niederschlag. (Unterschied von der Oxalsäure.)

Silbernitrat fällt aus der Lösung eines neutralen Salzes weisses, flockiges Silbertartrat, in Salpetersäure und Ammoniak löslich.



Beim Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag, in Folge ausgeschiedenen metallischen Silbers, geschwärzt. Löst man denselben in wenig Ammoniak, fügt etwas festes Silbernitrat hinzu und erwärmt gelinde, so scheidet sich das Silber als Spiegel an den Glaswänden ab.

Freie Weinsäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Versetzt man die Lösung von freier Weinsäure oder die eines Tartrats mit wenig Eisenvitriollösung, fügt einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd oder ein Körnchen Natriumsperoxyd und alsdann Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so entsteht eine violette Färbung. Hierdurch unterscheidet sich die Weinsäure von der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Tartrate, sowie die freie Weinsäure, unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefeliger Säure zersetzt.

Durch Schmelzen mit *Kaliumhydroxyd* wird die Weinsäure in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt.

Zur Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure versetzt man die Lösung mit Kalkwasser, wodurch beide Säuren

gefällt werden. Behandelt man den Niederschlag mit Chlorammonium, so geht das Calciumtartrat in Lösung.

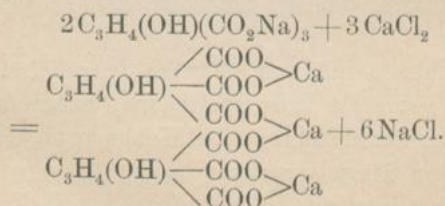
Citronensäure $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3 + H_2O$.

Die Citronensäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen von starkem, angenehm saurem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Dieselbe schmilzt bei 100° in ihrem Krystallwasser, stärker erhitzt, tritt unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton Zersetzung ein. Die auftretenden Dämpfe haben einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von dem bei der verkohlenden Weinsäure entstehenden sehr verschieden ist.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Citrate, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, zerlegt; Abscheidung von Kohle erfolgt jedoch erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit.

Die citronensauren Salze sind meist in Wasser löslich.

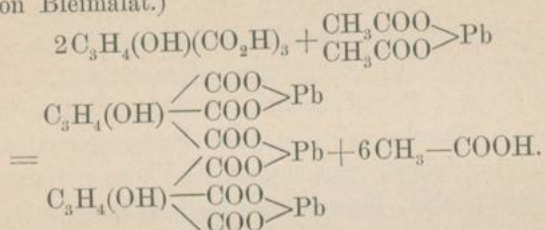
Chlorcalcium erzeugt in der Lösung der freien Säure keine Fällung. Lösliche Citrate werden als weisses Calciumcitrat gefällt, in Kali- oder Natronlauge unlöslich, in Chlorammonium löslich. Wird die Lösung des Calciumcitrats in Chlorammonium bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Salz wieder aus und ist alsdann in Salmiak unlöslich. (Unterschied von der Weinsäure.)



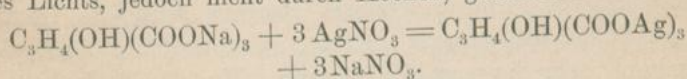
Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Säure, noch in der eines citronensauren Salzes eine Fällung hervor. Erhitzt man die Flüssigkeit längere Zeit zum Kochen, so

scheidet sich Calciumcitrat aus, welches sich beim Erkalten wieder löst.

Bleiacetat, im Ueberschuss zugefügt, fällt weisses Bleicitrat, nach dem Auswaschen in Ammoniak löslich. (Unterschied von Bleimalat.)



Silbernitrat fällt weisses, flockiges Silbercitrat, in kochendem Wasser löslich und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidend. Der Niederschlag wird durch Einwirkung des Lichts, jedoch nicht durch Kochen, geschwärzt.



Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Citronensäure gegen *Baryumacetat*. Fällt man ein lösliches Citrat, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, mit Baryumacetat, so entsteht ein amorpher Niederschlag von Baryumcitrat ($\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$). Fügt man nach der Fällung einen Ueberschuss von Baryumacetat hinzu und erhitzt in einem bedeckten Gefäss mehrere Stunden im Wasserbade, so sinkt der ursprünglich voluminöse Niederschlag zu einem kleinen Volumen zusammen und wird körnig ($\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$). Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint derselbe, bei 250facher Vergrößerung, als aus klinorhombischen Prismen bestehend. Ist die zu fällende Flüssigkeit sehr verdünnt, so muss dieselbe auf Zusatz von Baryumacetat durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt werden.

Dieses Verhalten der Citronensäure gestattet den Nachweis derselben neben allen anderen Fruchtsäuren (Weinsäure etc.), welche sich gegen Baryumacetat indifferent verhalten.

Zum Nachweis kleiner Mengen von Citronensäure verfährt man, nach Sarandinaki, wie folgt. In einer kleinen

Probirröhre übergiesst man die zu prüfende Substanz, welche nicht weniger als 0,005 g Citronensäure enthalten darf, mit der sechsfachen Menge Ammoniak, schmilzt das Röhrchen zu und legt es etwa 6 Stunden in einen auf 110—120° erhitzten Trockenkasten. Bei Gegenwart von Citronensäure färbt sich die Flüssigkeit gelblich und häufig schwimmen in derselben kleine Krystalle. Bringt man nach dem Erkalten den Inhalt der Röhre in eine Porzellanschale, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden blau, welche Farbe immer intensiver wird. Nach tagelangem Stehen geht die Farbe in Grün, dann in Schmutziggrün über, bis schliesslich die Lösung sich entfärbt. Diese Reaction ist auch anwendbar bei Gegenwart von Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure schlägt Cailletet das Verhalten der Weinsäure gegen Kaliumbichromat vor. Durch letzteres Reagens wird die Lösung purpurviolett bis schwarz gefärbt. Citronensäure färbt sich hierdurch sehr langsam kaffeebraun. Um die Probe auszuführen, giesst man in einen Reagirzylinder etwa 10 cem einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat, fügt etwa 1 g der zu prüfenden Säure hinzu und schüttelt. Ist die Citronensäure frei von Weinsäure, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten nicht verändert; bei Gegenwart von Weinsäure wird die Flüssigkeit schwarzbraun (wenn der Gehalt an Weinsäure etwa 5 Proc. beträgt) bis kaffeebraun (bei einem Gehalt von etwa 1 Proc.).

Aepfelsäure $\text{COOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Die Aepfelsäure ist schwer krystallisierbar und scheidet sich aus ihren Lösungen gewöhnlich in blumenkohlartigen Krystallen aus. In Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, bei 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid. Bewirkt man die Zersetzung im Glasröhrchen, so erhält man ein krystallinisches Sublimat von Maleinsäure.

Die meisten Salze der Aepfelsäure (Malate) sind in Wasser löslich, die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich, das saure äpfelsaure Kalium (Kaliumhydromalat) ist in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Weinsäure und Traubensäure.

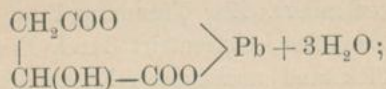
Beim Erhitzen auf 200° verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Chlorcalcium erzeugt weder in der Lösung der freien Säure, noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder Natronlauge eine Fällung. Kocht man indess die Flüssigkeit, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Calciummalat aus. Der Niederschlag mit Chlorcalcium entsteht sogleich, wenn man 1—2 Volume Alkohol zu der Flüssigkeit hinzusetzt.

Bernsteinsäure verhält sich ähnlich. Das aus alkoholischer Lösung gefällte Calciummalat hat indess die Eigenschaft, dass es beim vorsichtigen Erwärmen der Flüssigkeit sich harzartig zusammenballt und sich in Form von weichen Klümpchen an die Wandungen des Glases absetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhärten diese Klümpchen und lassen sich alsdann zu einem körnig krystallinischen Pulver zusammendrücken.

Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Aepfelsäure, noch in der eines Malats eine Fällung hervor.

Bleiacetat fällt weisses Bleimalat



der Niederschlag schmilzt in kochendem Wasser zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch wird. (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

Silbernitrat fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer

Alkalien weisses Silbermalat $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—COOAg} \\ | \\ \text{CH(OH)—COOAg} \end{array}$, welches,

sowohl durch Einwirkung des Lichts, als auch beim Kochen, allmählig grau wird.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Aepfelsäure zersetzt, indess tritt erst nach längerer Zeit Bräunung der Flüssigkeit ein.

Zur Trennung der Aepfelsäure von der Citronensäure versetzt man mit Kalkwasser und kocht. Es scheidet sich Calciumcitrat aus. In dem Filtrat schlägt sich nach Zusatz von Alkohol Calciummalat nieder. Zur weiteren Prüfung des Calciummalats wird dasselbe filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser, welchem man Ammoniumnitrat zugefügt hat, gelöst, Bleiacetat zugesetzt und filtrirt. Das Bleimalat wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Diese Flüssigkeit kann zur näheren Prüfung auf Aepfelsäure benutzt werden. Anstatt das Calciumcitrat durch Kochen zu fällen, versetzt man besser die Lösung beider Säuren mit Chlorcalcium und fügt, nach und nach, unter Umschütteln, Alkohol hinzu, bis eben ein Niederschlag von Calciumcitrat auftritt. Filtrirt man nun ab, so entsteht im Filtrat, nach dem Uebersättigen mit Alkohol, der Niederschlag von Calciummalat. (Barfoed.)

Ist neben der Aepfelsäure gleichzeitig Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure vorhanden, so können die beiden ersteren Säuren nicht gut durch Kalkwasser vorher ausgefällt werden, da die Citronensäure die vollständige Abscheidung dieser Säuren verhindert. Zur Trennung führt man dieselben in Ammoniumsalze über, concentrirt durch Eindampfen, neutralisirt den Rückstand nochmals mit Ammoniak und fügt 7—8 Volume starken Alkohol hinzu. Es werden hierdurch Ammoniumoxalat, -tartrat und -citrat ausgeschieden, während Ammoniummalat in Lösung bleibt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag von Bleimalat behandelt man, wie oben angegeben (Barfoed.)

Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich unzersetzt sublimiren lassen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat wird die Bernsteinsäure nicht zersetzt.

Die bernsteinsauren Salze (Succinate) sind in Wasser löslich; leicht löslich sind die bernsteinsauren Alkalien, schwer die Verbindungen mit den alkalischen Erden. Beim Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt; die Verbindungen mit den Alkalien oder alkalischen Erden gehen hierbei in Carbonate über.

Erhitzt man ein bernsteinsaures Salz auf Zusatz von Kaliumhydrosulfat im Glasröhrchen, so sublimirt Bernsteinsäure.

Eisenchlorid fällt aus der neutralen Lösung eines bernsteinsauren Salzes einen bräunlichrothen Niederschlag von basischem Eisensuccinat $[2Fe_2(C_4H_4O_4)_3 + Fe_2O_3]$, welcher in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Ammoniak zersetzt denselben und es geht bernsteinsaures Ammonium in Lösung. Eine Mischung von *Chlorbaryum*, *Ammoniak* und *Alkohol* erzeugt sowohl in der Lösung der freien Säure, als auch in der eines bernsteinsauren Salzes, einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryum. (Unterschied von der Benzoëssäure.)

Bleiacetat fällt aus der Lösung der freien Säure oder der bernsteinsauren Salze einen weissen, amorphen Niederschlag $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Pb$, in überschüssigem Reagens, sowie in Bernsteinsäure und bernsteinsauren Alkalien löslich. Heisse Lösungen bleiben auf Zusatz von Bleiacetat vorerst klar, nach einiger Zeit, besonders aber beim Schütteln, scheidet sich der Niederschlag krystallinisch aus.

Silbernitrat erzeugt weisses, amorphes Silbersuccinat, welches beim Kochen pulverig wird. (Unterschied von der Benzoëssäure.)

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Bernsteinsäure, unter Abscheidung von Kohle, zersetzt.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure versetzt man die concentrirte Lösung der Kalium- oder Natriumsalze mit dem sechsfachen Volumen starken Alkohols, wodurch Kalium- oder Natriummalat ausgeschieden wird.

Benzoësäure C_6H_5-COOH .

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von schwach saurem Geschmack, welche bei 120° schmelzen und sich alsdann verflüchtigen. Die hierbei auftretenden Dämpfe reizen stark zum Husten. In kaltem Wasser ist die Benzoësäure schwer löslich, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Säure in nadelförmigen Krystallen aus.

Die meisten benzoësauren Salze (Benzoate) sind in Wasser und Alkohol löslich (unlöslich ist z. B. das benzoësaure Eisen) und werden auf Zusatz einer stärkeren Säure, unter Abscheidung der Benzoësäure, welche die Flüssigkeit milchig trübt, zersetzt.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eines neutralen benzoësauren Salzes einen fleischfarbenen Niederschlag von basischem Eisenbenzoat [$Fe_2(C_7H_5O_2)_6 + Fe_2O_3 + 15H_2O$]. Gegen Ammoniak verhält sich derselbe wie das entsprechende bernsteinsaure Salz. Von diesem unterscheidet sich das Eisenbenzoat dadurch, dass es auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Benzoësäure, zersetzt wird.

Freie Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt.

Bleiacetat fällt aus der Lösung eines benzoësauren Alkalis weisses, krystallinisches Bleibenzoat [$Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$], im Ueberschuss löslich. Freie Benzoësäure wird nicht gefällt.

Silbernitrat fällt weisses Silberbenzoat, welches in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten dieser Lösung sich in Schuppen ausscheidet. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Durch eine Mischung von *Chlorbaryum*, *Ammoniak* und *Alkohol* wird die Benzoësäure nicht gefällt. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Benzoësäure gelöst und aus der bräunlich gefärbten Lösung auf Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Zum Nachweis der Benzoësäure neben der Bernsteinsäure versetzt man die Lösung der neutralen Salze mit Eisenchlorid, wodurch beide Säuren gefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak erwärmt. Einen Theil der ammoniakalischen Lösung prüft man mit Chlorwasserstoffsäure auf Benzoësäure, während man, zum Nachweis der Bernsteinsäure, den anderen Theil der Flüssigkeit mit Chlorbaryum, Alkohol und Ammoniak versetzt.

Meconsäure $C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$.

Die Meconsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Prismen, welche schwach sauren Geschmack besitzen, in kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind.

Bis auf 220° erhitzt oder durch längeres Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerfällt die Meconsäure in Kohlensäure und Comensäure, welch' letztere in harten, schwer löslichen Körnern krystallisirt.

Beim stärkeren Erhitzen bilden sich Kohlensäure und Pyrocomensäure, welche in glänzenden Blättchen sublimirt.

Eisenchlorid oder lösliche Eisenoxydsalze erzeugen selbst in verdünnter Lösung der Meconsäure eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Eine ähnliche Reaction bringen auch die löslichen Sulfo-cyanmetalle hervor, welche sich indess von der durch Meconsäure hervorgebrachten dadurch unterscheidet, dass erstere auf Zusatz von Goldchlorid verschwindet.

Hippursäure $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$.

Die Hippursäure krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Prismen von schwach saurem Geschmack. Dieselbe ist in 600 Theilen kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, auch in Alkohol. Die Säure ist ohne Zersetzung schmelzbar; stärker erhitzt, zerfällt sie in Cyanwasserstoffsäure, Benzoösäure, welche sublimirt, und Benzocnitril.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt sich die Hippursäure in Benzoösäure und Glycocoll. Kocht man die Lösung auf Zusatz von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so geht die Hippursäure, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, in Benzoösäure über. Durch salpetrige Säure geht dieselbe, unter Entwicklung von Stickstoffgas, in Benzoylglycolsäure über, welche in farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser schwer löslich ist.

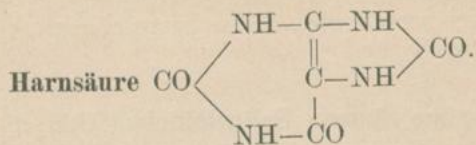
Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hippursäure gelöst, beim Erhitzen tritt Schwärzung ein und es sublimirt Benzoösäure.

Die meisten hippursäuren Salze sind in Wasser löslich und leicht krystallisirbar.

Stärkere Säuren scheiden die Hippursäure aus den Lösungen ihrer Salze als krystallinisches Pulver aus, ohne dass die Flüssigkeit hierdurch milchig getrübt wird. (Unterschied von der Benzoösäure.)

Zum Nachweis kleiner Mengen versetzt man die Lösung mit starker *Salpetersäure*, kocht und dampft alsdann zur Trockne ab. Wird der erhaltene Rückstand im Glasröhrchen erhitzt, so entwickelt sich der charakteristische bittermandelartige Geruch von Nitrobenzol.

Benzoösäure verhält sich ähnlich, unterscheidet sich aber von der Hippursäure vorzugsweise dadurch, dass dieselbe im Glasröhrchen erhitzt, sich unter Entwicklung dicker, weisser Dämpfe verflüchtigt, während die Hippursäure zersetzt wird und bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Blausäure erzeugt. Ferner ist die Hippursäure in Aether schwer löslich, wodurch sie sich von der Benzoösäure trennen lässt.



Die Harnsäure bildet ein leichtes, weisses, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. In verdünnten Alkalien löst sich die Säure leicht. Aus der Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten eine zerfliessliche Verbindung von Harnsäure mit Schwefelsäure. ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.)

Im Glasröhrchen erhitzt, wird die Säure zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind Harnstoff, Cyanursäure, Cyanammonium, welche sich als Sublimat ansetzen, und Cyanwasserstoffsäure, die sich durch den Geruch leicht zu erkennen gibt. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, entwickelt die Harnsäure Ammoniak; der Rückstand enthält Cyankalium und Kaliumcyanat.

Von *Salpetersäure* wird dieselbe leicht unter Zersetzung gelöst; die Lösung enthält hauptsächlich Alloxantin. Verdampft man diese vorsichtig zur Trockne, so geht das Alloxantin zum Theil in Alloxan über. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Anblasen mit *Ammoniak* wird derselbe purpurroth gefärbt (Murexid). Auf Zusatz von *Kalilauge* geht die Farbe des Murexids in Purpurblau über. (Sehr charakteristisch.) Anstatt Salpetersäure kann man auch Bromwasser anwenden. Man übergiesst das auf Harnsäure zu prüfende Sediment mit einigen Tropfen Bromwasser, lässt einige Zeit einwirken und verdunstet im Wasserbade. Bei Gegenwart von Harnsäure resultirt ein ziegelrother Rückstand, welcher mit einigen Tropfen Kalilauge schön blau wird und mit Ammoniak die Murexidreaction gibt.

Aus der Lösung eines harnsauren Salzes scheiden verdünnte Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure), Harnsäure krystallinisch aus. Löst man die Krystalle in Kalium- oder

Natriumcarbonat und fügt etwas Silbernitrat hinzu, so wird augenblicklich metallisches Silber ausgeschieden.

Salicylige Säure. Salicylaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$.

Farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,173, welches bei -20° erstarzt, bei 196° siedet, von angenehmem, bittermandelartigem Geruch.

Die salicylige Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst sie sich unter Bildung krystallisirender Salze.

In der wässerigen Lösung der Säure, sowie in der ihrer Salze, entsteht selbst bei starker Verdünnung, auf Zusatz von *Eisenchlorid*, eine intensiv violette Färbung. Die alkoholische Lösung der salicyligen Säure färbt sich auf Zusatz von *Kupferacetat* smaragdgrün und scheidet alsbald glänzende, grüne Krystalle der betreffenden Kupferverbindung aus.

Versetzt man eine Auflösung von salicyligsaurem Kalium mit *Silbernitrat*, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, welcher bald grau und schwarz wird. Verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt, sondern scheiden auf Zusatz von Silbernitrat beim Erwärmen metallisches Silber als Spiegel aus.

Salicylsäure. Ortho-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)-COOH$.

Die Salicylsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen vierseitigen Prismen, aus heisser wässriger Lösung in grossen Nadeln. Dieselbe ist geruchlos und hat einen süßlichsauren Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt 155° .

Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich die Säure unzeretzt sublimiren; erhitzt man rasch, so zerfällt sie etwa bei 230° in Kohlensäure und Phenol.

Chromsäure oxydirt die Verbindung leicht zu Kohlensäure und Wasser.

Gegen *Eisenoxydsalze* verhält sich die Salicylsäure, wie die salicylige Säure.

Silbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von Salicylsäure in Methylalkohol mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so entsteht der aromatisch riechende Salicylsäuremethyläther. Eine alkoholische Lösung von Salicylsäure in gleicher Weise behandelt, liefert den entsprechenden Aethyläther.

Zimmtsäure $C_6H_5-CH=CH-CO_2H$.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in feinen Krystallnadeln; aus der Lösung in Alkohol in grossen rhombischen Säulen. Dieselbe schmilzt bei 133° und ist unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure.

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen der zimmtsäuren Alkalien einen gelben Niederschlag.

Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit verdünnter *Salpetersäure* oder auf Zusatz von *Bleisuperoxyd*, oder auch *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure*, entsteht Benzaldehyd (Bittermandelöl), welcher leicht an seinem Geruche erkennbar ist.

Versetzt man die Lösung oder die feste Säure mit *Chlorwasserstoffsäure* und fügt *Kaliumpermanganat* hinzu (circa $\frac{1}{1000}$ g Salz enthaltend), so wird dieses entfärbt, und beim Erhitzen entsteht ebenfalls der Geruch nach Bittermandelöl.

Dieses Verhalten der Zimmtsäure gegen Oxydationsmittel kann auch dazu benutzt werden, um die Benzoësäure auf einen Gehalt an Zimmtsäure zu prüfen.

Pikrinsäure. Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die Pikrinsäure bildet gelbe, glänzende Prismen oder Blättchen von intensiv bitterem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $122,5^\circ$; durch vorsichtiges Erhitzen lässt sie sich sublimiren, während sie beim raschen Erhitzen verpufft.

Die Salze der Pikrinsäure sind gelb, sie explodiren beim Erhitzen, einige auch durch Stoss, äusserst heftig. Das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich.

Fügt man eine *ammoniakalische Kupferlösung* zu Pikrinsäure, so entsteht, selbst wenn letztere Lösung sehr verdünnt ist, ein grüner Niederschlag.

Durch Einwirkung von *Zink* und verdünnter *Schwefelsäure* auf eine Pikrinsäurelösung in der Wärme entsteht, wenn das Filtrat auf Zusatz von Kaliumhydrocarbonat erhitzt wird, eine tief blauviolette Färbung. Die Farbe geht allmählig in Braun über, und schliesslich scheidet sich ein schwarzer, in Alkalien unlöslicher Niederschlag ab.

Versetzt man eine Lösung von *Traubenzucker* mit etwas *Natronlauge* und erwärmt bis auf ungefähr 90° , fügt alsdann Pikrinsäurelösung hinzu, so erhält man eine blutroth gefärbte Flüssigkeit. (Braun; siehe auch Traubenzucker.)

Alkalische *Zinnchlorürlösung* verhält sich ebenso. Eine ähnliche Färbung entsteht auch, wenn man Pikrinsäure mit *Ferrocyankalium* erwärmt, den entstehenden Niederschlag von Kaliumpikrat in Ammoniak löst und alsdann kocht.

Cyankalium ruft eine rothe Färbung hervor; die Flüssigkeit enthält alsdann isopurpursaures Kalium. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Seide und Wolle intensiv gelb.

Gerbsäure. Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$.

Farbloses, amorphes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht bei Luftzutritt unter Bräunung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Gerbsäure in Gallussäure und Zucker. Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung, nur mit dem Unterschiede, dass bei längerer Einwirkung das Kali auch zersetzend auf den Zucker einwirkt.

Durch Erhitzen geht die Gerbsäure in Pyrogallussäure über, welche sublimirt.

Die Alkalisalze der Gerbsäure sind in Wasser löslich; die Lösungen werden ebenfalls durch Einwirkung der Luft zersetzt und färben sich rasch roth und braun.

In *Leimlösung* bewirkt Gerbsäure eine weisse Fällung. Der Niederschlag ist in überschüssiger Leimlösung beim Erwärmen löslich.

Alkaloide, *Stärke* und *Eiweiss* werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt.

Eisenoxydsalze (Eisenchlorid) erzeugen in der Lösung der Gerbsäure einen blauschwarzen Niederschlag.

Eisenoxydsalze verhalten sich indifferent; erst durch Einwirkung der Luft wird ein Niederschlag ausgeschieden.

Fügt man zu einem Tropfen Gerbsäurelösung einen Cubikcentimeter *Jodlösung*, wozu man etwa $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung oder noch verdünntere anwenden kann, und schüttelt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit. Wird diese mit einem Tropfen stark verdünnten *Ammoniak* versetzt, so entsteht sofort oder beim leisen Schütteln eine brillantrothe, im auffallenden Licht carmoisinroth gefärbte Flüssigkeit. (Griessmayer.)

Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$.

Krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen, seidenglänzenden Prismen, von schwach saurem, adstringirenden Geschmack. In kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Säure schmilzt bei 200° und spaltet sich bei 210 bis 220° in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

Die Salze der Gallussäure verändern sich weder im trockenen Zustande, noch in saurer Lösung durch Einwirkung der Luft,

während sie in alkalischer Lösung Sauerstoff aufnehmen und sich bräunen.

Gegen *Eisenoxydsalz* verhält sich die Gallussäure, wie die Gerbsäure.

Goldchlorid und *Silbernitrat* werden durch Gallussäure, unter Abscheidung der Metalle, reducirt.

Von der Gerbsäure unterscheidet sich die Gallussäure noch vorzugsweise dadurch, dass letztere die Lösungen der *Alkaloide*, sowie *Leimlösung* nicht fällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag von Rufigallussäure.

Pyrogallussäure. Pyrogallol $C_6H_6O_3$.

Die Pyrogallussäure bildet glänzende, farblose Blätter oder Nadeln von bitterem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die Säure schmilzt bei 115° und kann unzersetzt sublimirt werden. In saurer Lösung verändert sie sich nicht, bei Gegenwart von Alkalien nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf und wird rasch braun und schwarz.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Pyrogallussäure eine rothe Färbung. (Unterschied von der Gerbsäure und der Gallussäure.)

Eisenoxydulsulfat bringt eine blaue Färbung hervor. (Unterschied von der Gerbsäure und Gallussäure.)

Kalkmilch färbt die Lösung der Pyrogallussäure zuerst schön roth, nachher braun.

Gegen *Goldchlorid* und *Silbernitrat* verhält sich die Pyrogallussäure wie die Gallussäure.

Alkaloide.

Fast alle Alkaloide geben mit gewissen Reagentien, selbst in ganz verdünnten Lösungen, Niederschläge, welche geeignet sind zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit überhaupt ein Alkaloid enthalten ist oder nicht. Diese Niederschläge zeichnen sich indess nicht, was äussere Eigenschaften anbelangt, so aus, dass sie zur Erkennung eines bestimmten Alkaloids dienen können, weshalb die nachfolgenden Reagentien nur als allgemeine angesehen und angewendet werden können.

Zu diesen gehören:

Phosphormolybdänsäure, welche in den Lösungen der Alkaloide gelbliche (braungelb, ockergelb, weissgelb, citronengelb) Niederschläge erzeugt. Diese Niederschläge sind in verdünnten Säuren unlöslich und werden gewöhnlich in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung hervorgebracht. Auf Zusatz von Alkalien werden dieselben, meist unter Ausscheidung des Alkaloids, zersetzt.

Zur Darstellung der Phosphormolybdänsäure fällt man die salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus und suspendirt denselben in einer Lösung von Natriumcarbonat. Nach erfolgter Lösung wird die Flüssigkeit eingedampft und zur Verjagung der Ammoniumsalze geglüht. Tritt hierbei Reduction von Molybdänsäure ein, so befeuchtet man den Rückstand mit Salpetersäure und glüht wiederholt. Schliesslich wird derselbe

in Wasser, auf Zusatz von Salpetersäure gelöst und filtrirt. Die Concentration der Lösung wählt man derart, dass auf 1 Thl. Rückstand 10 Thl. Wasser kommen.

Metawolframsäure. Dieselbe bringt vorzugsweise weisse, flockige Niederschläge hervor, welche weniger beständig als die der Phosphormolybdänsäure und durchschnittlich leichter löslich sind. Chinin und Strychnin werden selbst aus ganz verdünnter Lösung ($\frac{1}{200000}$) noch gefällt.

Zur Darstellung der Metawolframsäure trägt man in die kochende Lösung eines wolframsauren Alkalis so lange Wolframsäure ein, bis keine Lösung mehr stattfindet. Die Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag von metawolframsaurem Baryum entsteht. Dieses Salz wird mit Schwefelsäure zersetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich die in Wasser leicht lösliche Metawolframsäure krystallinisch ausscheidet.

Phosphorantimonsäure erzeugt ebenfalls weisse Niederschläge (mit Ausnahme des Atropins).

Das Reagens wird erhalten, indem man Antimonchlorid in wässrige Phosphorsäure oder Natriumphosphatlösung tröpfelt.

Kaliumquecksilberjodid gibt mit den meisten Alkaloiden weisse oder gelbliche, theils amorphe, theils krystallinische Niederschläge. Dieses Reagens eignet sich besonders zum Nachweis von Nicotin und Coniin, welches zuerst amorphe Niederschläge hervorbringt, die nach längerem Stehen (24 Stunden) deutlich krystallinisch werden.

Man erhält dasselbe durch Lösen von 13,5 g Quecksilberjodid und 49,8 g Jodkalium in 1 Liter Wasser.

Kaliumwismuthjodid, welches in den mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloide orangerothe, amorphe Niederschläge erzeugt. Digitalin, Veratrin, Narcein und Solanin werden durch dieses Reagens nicht gefällt.

Zur Bereitung desselben löst man Wismuthjodid in concentrirter, warmer Lösung von Jodkalium und fügt ebensoviel Jodkaliumlösung hinzu, als zur Lösung des Wismuthjodids erforderlich war.

Kaliumcadmiumjodid, welches man wie das Wismuthdoppelsalz darstellen kann, bringt selbst in den ganz verdünnten wässrigen Lösungen Niederschläge hervor, die bei längerem Stehen meist krystallinisch werden.

Platinchlorid. Die Verbindungen sind entweder gelb, gelblichweiss oder grau.

Goldchlorid, welches sich dem Platinchlorid analog verhält.

Luchini hat als Reagens auf Alkaloide eine heiss bereitete Lösung von Kaliumbichromat in conc. Schwefelsäure, Wenzell eine Lösung von Kaliumpermanganat in conc. Schwefelsäure (1 Theil KMnO_4 in 200 Theilen H_2SO_4) vorgeschlagen. Luchini erhielt durch Zusammenbringen der Alkaloidlösungen mit 1—2 Tropfen der genannten Reagentien folgende Farbenreactionen:

Gehalt der Lösung:	Wenzell's Reagens:	Luchini's Reagens:
Chinin 1:10 000.	Amethystfarbe, hellroth werdend, nach 24 Stunden noch violett; auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure dunkler.	Strohgelb, klar bleibend.
Morphin 1:10 000 resp. 1:1000.	Rubinroth, beim Bewegen gelblich, nach 24 Stunden verschwindend, mit Salpetersäure unverändert.	Keine Reaction, nach 24 Stunden gelbgrün, später hellgrün.
Narceïn 1:5000.	Rubinroth, beim Bewegen strohgelb, 24 Stunden beständig.	Zuerst keine Reaction, alsdann gelbgrün, grün und nach 24 Stunden blau.
Aconitin 1:5000.	Amethystfarbe, dann blutroth, brauner Niederschlag, durch Salpetersäure unverändert.	Keine Reaction.
Veratrin 1:5000.	Hellroth, alsdann hefeartigen, schliesslich (nach 24 Stunden) orangefarbenen Niederschlag.	Kanariengelber auf der Oberfläche schwimmender Niederschlag.
Strychnin 1:5000.	Amethystfarbe, sich unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages entfärbend.	Zuerst keine Reaction, nach 24 Stunden orangegelb und Ausscheidung sternförmiger Krystalle.

Atropin 1 : 10 000.	Amethystfarbe, violett werdend, später Ausscheidung eines ziegelrothen Niederschlages.	Keine Reaction.
Brucein 1 : 5000 resp. 1 : 1000.	Aufeinanderfolgend, rosenamethyst-, rosen-, carminrothe Färbung, schliesslich farblos.	Hellroth, schliesslich flaschengrün.
Colchicin 1 : 5000.	Roth, dunkelroth, gelbgrün, orange gelb und schliesslich + farblos.	Nach 24 Stunden dunkelgelb.
Caffein 1 : 10 000.	Amethystfarbe, dunkelviolett, alsdann blutrother und nach 24 Stunden tabakbrauner Niederschlag.	Keine Reaction, nach 24 Stunden dunkelgrün.
Digitalin 1 : 15 000.	Rothbraune, alsdann hefeartige und schliesslich schmutziggelbe Fällung.	Gelbe Ausscheidung. Nach 24 Stunden weisser Niederschlag und grüngelbe Flüssigkeit.

Flüchtige Alkaloide.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.

Bestandtheil der Tabaksblätter. Es bildet eine durchsichtige, farblose, ölige Flüssigkeit, von starkem, dem Tabak ähnlichen Geruch, welche allmählig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, braun und dickflüssig wird. Das specifische Gewicht des reinen Nicotins beträgt bei 4° 1,033. In Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, sowie in verdünnten Säuren ist dasselbe leicht löslich; mit den letzteren bildet es nicht flüchtige, zum Theil krystallisirbare Salze.

In concentrirter Schwefelsäure ist Nicotin ohne Färbung löslich; Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine roth gefärbte Lösung.

Versetzt man die Lösung eines Nicotinsalzes mit *Kali-* oder *Natronlauge* und schüttelt mit *Aether* oder *Petroleumäther*, so wird das Nicotin frei und geht in denselben über. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Alkaloid als öliges Tropfen

zurück und wird beim Erwärmen mit einigen Tropfen *Chlorwasserstoffsäure* vom spec. Gewicht 1,12, braun bis braunroth gefärbt. Dampft man diese Lösung bis zur Syrupdicke ein, fügt nach dem Erkalten *Salpetersäure* vom spec. Gewicht 1,3 hinzu, so erhält man eine violettrothe Färbung, welche allmählig in Braun und Orange übergeht.

Aus einer ätherischen Nicotinlösung von 1:100 scheidet eine *ätherische Jodlösung* nach einigen Minuten lange Krystallnadeln aus. Ist die Flüssigkeit verdünnter (1:150), so entsteht Anfangs eine Trübung, alsdann ein brauner, amorpher Niederschlag, welcher sich nach mehreren Stunden in lange Krystallnadeln umwandelt. Sind die Lösungen noch verdünnter, so entsteht anfänglich gar keine Trübung; nach längerer Zeit scheiden sich indess deutlich nadelförmige Krystalle ab.

Platinchlorid fällt aus wässriger Nicotin- oder Nicotinsalzlösung einen weisslichgelben, flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich derselbe zwar auf, scheidet sich aber beim fortgesetzten Erwärmen als röthlichgelbes, krystallinisches Pulver wieder ab.

Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Nicotinlösungen bleiben auf Zusatz von Platinchlorid vorerst klar, bei einigem Stehen setzen sich deutliche Krystalle des Doppelsalzes ab.

Goldchlorid im Ueberschuss zugefügt, bringt in wässriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwer löslichen Niederschlag hervor.

Kaliumquecksilberjodid bewirkt in der Lösung Anfangs einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich bald harzig zusammenballt und fest an die Wandungen des Glases anlegt. Nach längerem Stehen (24—36 Stunden) hat eine Umlagerung des Niederschlages zu schön ausgebildeten, oft centimeterlangen Krystallen stattgefunden. (Charakteristisch für Nicotin und Coniin.)

Eine Lösung von *Jod* in *Jodkalium* erzeugt, in geringer Menge zugesetzt, einen gelben Niederschlag; welcher nach einiger Zeit verschwindet. Auf Zusatz von überschüssiger

Jodlösung entsteht eine braune Fällung, ebenfalls vorübergehend.

Gerbsäure fällt einen weissen Niederschlag, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich.

Die oben erwähnten allgemeinen Reagentien zeigen gegen Nicotin folgende Empfindlichkeit:

Platinchlorid: 1 : 5000, Jodchlorid: 1 : 10 000, Phosphormolybdänsäure: 1 : 40 000, Kaliumwismuthjodid: 1 : 40 000, Kaliumquecksilberchlorid: 1 : 15 000. (Dragendorff und Zalesky.)

Coniin $C_8H_{17}N$.

Bestandtheil des gefleckten Schierlings. Es bildet, wie das Nicotin, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von starkem widerlichen Geruch und Geschmack, welche durch Einwirkung der Luft bald braun wird. Das spec. Gewicht beträgt 0,89. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, sowie in verdünnten Säuren ist dasselbe leicht, in Wasser schwerer löslich, weshalb die alkoholische Lösung des Coniins auf Zusatz von Wasser getrübt wird. (Unterschied von Nicotin.)

Wird die wässerige Lösung mit *Natronlauge* versetzt und mit *Aether* oder *Petroleumäther* geschüttelt, so geht das Coniin in denselben über und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als öliger Tropfen aus.

Durch Einwirkung von verdünnter *Chlorwasserstoffsäure* erhält man chlorwasserstoffsaures Coniin, welches leicht krystallisirbar ist und sich nach kurzer Zeit in rhombischen Krystallen ausscheidet. Lässt man trocknes *Chlorwasserstoffgas* auf das Alkaloid einwirken, so wird letzteres zuerst purpurroth, und alsdann indigoblau gefärbt.

Platinchlorid erzeugt selbst in concentrirten Lösungen von salzsaurem Coniin keine Fällung, eine solche entsteht auch nicht auf Zusatz von Alkohol. (Unterschied von Nicotin.)

Goldchlorid bringt einen gelblichweissen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag hervor.

Gegen *Kaliumquecksilberjodid*, sowie gegen eine Lö-

sung von *Jod* in *Jodkalium*, verhält sich das Coniin wie das Nicotin.

Versetzt man die wässerige Lösung des Alkaloids mit *Chlorwasser*, so entsteht eine starke, weisse Trübung. (Unterschied von Nicotin.)

Von Nicotin unterscheidet sich das Coniin vorzugsweise durch seinen Geruch, durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, sowie seinem Verhalten gegen Chlorwasser.

Dragendorff und Zalesky ermittelten bei Anwendung der allgemeinen Reagentien folgende Empfindlichkeit:

Phosphormolybdänsäure: 1 : 5000, Kaliumwismuthjodid: 1 : 6000, Kaliumquecksilberjodid: 1 : 1000.

Nicht flüchtige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$.

Das Morphin bildet entweder feine, seidenglänzende Nadeln, oder, wenn aus alkoholischer Lösung erhalten, farblose, sechseckige, klinorhombische Säulen. In kaltem Wasser ist dasselbe schwer (1 Thl. Morphin in 1000 Thln. Wasser), in kochendem Wasser leichter löslich (1 Thl. in 4—500 Thl. Wasser). Die wässerigen Lösungen haben einen stark bitteren Geschmack und zeigen eine deutliche alkalische Reaction. Aether und Chloroform lösen es schwer, Benzol gar nicht auf. Kalter Amylalkohol löst nur 0,3 Proc., heisser Amylalkohol mehr.

Das Morphin löst sich in Säuren, damit krystallisirbare Salze von bitterem Geschmack bildend, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Amylalkohol nicht löslich sind.

Löst man Morphin oder eine Morphinverbindung in *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt die Lösung eine halbe Stunde lang auf etwa 100° , so wird dieselbe nach dem Erkalten, auf Zusatz einer geringen Menge verdünnter *Salpetersäure*, schön blauviolett. Diese Färbung geht bald in Blut-

roth und Orange über. Bei Anwendung von Schwefelsäure, welche, pro Cubikcentimeter, 1 Milligramm *Natriummolybdat* gelöst enthält, entsteht sofort eine schön violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche nach und nach in Grün, Braungrün und Gelb übergeht; nach 24stündigem Stehen ist dieselbe blauviolett.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst Morphin mit orangegelber Farbe, welche allmählig in Hellgelb übergeht.

Versetzt man die Lösung eines Morphinsalzes mit *Kali-* oder *Natronlauge*, so wird das Morphin ausgeschieden. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit *Aether* oder *Petroleumäther* geht nur wenig Morphin in diesen über; wendet man warmen *Amylalkohol* an, so kann man der Lösung sämmtliches Morphin entziehen.

Durch Vermischen einer heissen Lösung von Morphinacetat mit wenigen Tropfen *Silbernitrat* wird metallisches Silber ausgeschieden. Filtrirt man von diesem ab, so entsteht in dem Filtrat auf Zusatz von *Salpetersäure* eine blutrothe Färbung.

Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen der Morphinsalze eine schön dunkelblaue Färbung. Beim Schütteln mit Chloroform geht die Färbung nicht in dasselbe über. Enthält das Eisenchlorid oder das Morphinsalz freie Säure, so tritt die Reaction nicht ein.

Kaliumcadmiumjodid fällt zuerst einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen in seideglänzende Nadeln umgewandelt wird.

Goldchlorid bringt selbst in verdünnten Lösungen eines Morphinsalzes eine gelbliche, später braungrün werdende Trübung hervor. Versetzt man die Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes mit *Jodsäure*, so wird Jod ausgeschieden. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Jod in braunen Flocken aus. Verdünnte Lösungen werden von ausgeschiedenem Jod gelb bis gelbbraun gefärbt, und man kann in diesem Falle letzteres durch Schütteln der Flüssigkeit mit *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform* nachweisen.

Versetzt man die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt dann Kupferoxydammoniumlösung tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit lichtblau gefärbt ist, kocht ein- bis zweimal auf, so ist bei Gegenwart von Morphin die Lösung grünblau gefärbt. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich noch 1 mg Morphin in 1000-facher Verdünnung nachweisen. Die Gegenwart von Strychnin, Narceïn, Chinin, Cinchonin, Narcotin, Codeïn, Veratrin, Atropin und Aconitin beeinträchtigt diese Reaction nicht. Bei Gegenwart dieser Körper können gleichzeitig Fällungen entstehen, ohne dass indess die grünblaue Färbung der Flüssigkeit beeinflusst wird (Nadler).

Zur Erkennung von sehr geringen Mengen Morphin kann man auch folgendermassen verfahren. Die auf Morphin zu prüfende trockene Substanz löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und dampft auf Zusatz einer geringen Menge von concentrirter Schwefelsäure bei 100—120° ein. Die Flüssigkeit färbt sich hierdurch purpurroth. Fügt man nun eine neue Menge Chlorwasserstoffsäure hinzu und neutralisirt mit Natriumhydrocarbonat, so entsteht eine violette Färbung, welche beständig ist. Durch Schütteln dieser Flüssigkeit mit Aether lässt sich der violette Farbstoff nicht in denselben überführen. Versetzt man die violett gefärbte Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, so geht das Violett in Grün über. Schüttelt man die grüne Flüssigkeit mit Aether, so entsteht eine purpurgefärbte ätherische Lösung. Codeïn verhält sich wie Morphin; ersteres lässt sich aber durch Aether von Morphin trennen (Pellagri).

Nach den Ermittlungen von Dragendorff und Zalesky sind von den „allgemeinen Reagentien“ Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid die empfindlichsten.

Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$.

Codeïn scheidet sich aus der ätherischen Lösung in rhombischen Krystallen aus. In Wasser ist dasselbe leichter löslich als das Morphin. Alkohol und Aether lösen es ebenfalls leicht. Mit Säuren bildet das Codeïn leicht krystallisirbare Salze.

Versetzt man die Lösung eines Codeïnsalzes mit Kalilauge, so wird ein Theil des Alkaloids ausgeschieden.

Löst man dasselbe in *concentrirter Schwefelsäure* und erhitzt bis 150° , so entsteht eine dunkel braungrün gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten röthlich erscheint. Schwefelsäure, welcher man etwas Salpetersäure zugesetzt hat¹⁾, bewirkt eine blaue Lösung. Concentrirte Schwefelsäure, welche Natriummolybdat gelöst enthält (siehe Morphin), erzeugt zuerst eine schmutzig grüne, dann eine dunkelblaue Färbung, die nach langem Stehen in Gelb übergeht.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst das Codeïn mit gelber Farbe auf.

Palladiumchlorür erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher durch Kochen der Lösung, unter Abscheidung von Palladium, zersetzt wird.

Gerbsäure bringt selbst in stark verdünnten Lösungen eine weisse Trübung hervor, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwindet.

Von Morphin unterscheidet sich Codeïn noch dadurch, dass dasselbe *Jodsäure* nicht reducirt und mit *Eisenchlorid* keine Färbung hervorbringt.

Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$.

Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen, durchsichtigen Säulen, welche bei 98° C. schmelzen und zu einer

¹⁾ Nach Erdmann, welcher diese Mischung als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen hat, wird dieselbe bereitet, indem man zu 100 ccm Wasser 5 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht zufügt. 10 Tropfen Säure versetzt man mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure.

durchsichtigen, amorphen Masse erstarren. Cocaïn löst sich in 704 Theilen kaltem Wasser und ist leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders in letzterem. Die Lösungen, welche bitteren, kühlenden Geschmack zeigen, reagiren alkalisch. In Säuren löst sich das Cocaïn leicht, unter Bildung entsprechender Salze. Das chlorwasserstoffsäure Cocaïn reagirt neutral und ist in Wasser und Alkohol löslich, durch Schütteln der Lösung mit Amylalkohol geht dasselbe in letzteren über; Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther entziehen der Lösung kein Cocaïn.

Kalilauge erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, *Ammoniak* verhält sich ähnlich. Aus der ammoniakalischen Lösung des Niederschlages kann das Cocaïn durch Schütteln mit Petroleumäther extrahirt werden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cocaïn zu einer farblosen Flüssigkeit. In dieser Lösung bringen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Molybdänsäure) keine charakteristische Färbung hervor. Löst man das Cocaïn in etwa 0,5—1 ccm conc. Schwefelsäure auf, fügt die dreifache Menge des vorhandenen Cocaïns an Natriumjodat hinzu und erwärmt schwach, so färbt sich die Lösung gelb; bei fortgesetztem Erwärmen entstehen hellgrüne Streifen, bis schliesslich die Flüssigkeit hellgrün erscheint.

Von den allgemeinen Reagentien sind am empfindlichsten: Phosphormolybdänsäure und Kaliumquecksilberchlorid.

Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$.

Thebaïn krystallisirt in weissen, quadratischen Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Benzol, Amylalkohol, Chloroform schwer und in Alkohol, Aether, sowie in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch.

Kalilauge fällt das Thebaïn aus den Lösungen seiner Salze wieder aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit schön blutrother Farbe auf, welche allmählig gelbroth wird. Gegen *molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* (siehe Morphin) verhält sich das Alkaloid wie gegen reine Schwefelsäure. (Unterschied von Morphin.) Durch *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht erfolgt die Lösung mit gelber Farbe.

Gegen *Eisenchloridlösung* verhält sich das Thebain indifferent. (Unterschied von Morphin.)

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Aus der Lösung in Alkohol oder Benzol krystallisirt das Papaverin in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen. In Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether oder Amylalkohol schwer, in kochendem Alkohol, Benzol und Essigsäure leicht löslich.

Durch *Kalilauge* wird die Base aus ihren Lösungen ausgeschieden.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* entsteht keine Färbung; beim Erwärmen wird das Papaverin tief violettblau, bei überschüssiger Schwefelsäure entsteht eine violettrothe Flüssigkeit, welche sich sehr langsam entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure, welche *Natriummolybdat* gelöst enthält, erzeugt eine violettrothe Flüssigkeit, welche nach und nach blau, gelblich und schliesslich farblos wird.

Kaliumcadmiumjodid erzeugt einen weissen, atlasglänzenden, schuppigen Niederschlag. (Unterschied von Morphin, welches selbst bei 1000facher Verdünnung einen aus schönen nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag liefert.)

Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

Krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 170° und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist das Narcotin unlöslich, in kaltem Alkohol,

Aether und Amylalkohol schwer, in Benzol und Chloroform, besonders in letzterem, leicht löslich. Mit Säuren bildet die Base wenig beständige Salze, welche grösserentheils in Alkohol und Aether löslich sind. Die Auflösungen zeigen entschieden saure Reaction.

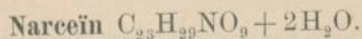
In den Lösungen der Narcotinsalze entsteht auf Zusatz von *Kalilauge* ein weisser, pulveriger Niederschlag von Narcotin, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche bald hellgelb, alsdann röthlichgelb und bei langem Stehen roth wird. *Salpetersäurehaltige Schwefelsäure* (siehe Codein) erzeugt beim Erwärmen eine orangegelbe, dann mehr rothe Lösung; erhitzt man stärker, so entstehen vom Rande der Flüssigkeit aus blauviolette Streifen; beim beginnenden Verdampfen der Säure erscheint die Lösung intensiv violettroth. *Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* löst das Narcotin grün, die Flüssigkeit wird rasch braungrün, gelb und zuletzt röthlichgelb.

Chlorwasser färbt die Lösung eines Narcotinsalzes gelblichgrün; auf Zusatz von Ammoniak wird diese Flüssigkeit gelbroth.

Jodsäure wird durch Narcotin nicht reducirt; durch *Eisenchlorid* entsteht keine Färbung.

Nach den Untersuchungen von Dragendorff sind von den allgemeinen Reagentien: Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid die empfindlichsten.



Das Narcein bildet lange, seidenglänzende Krystallnadeln, welche bei 145° schmelzen und krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem leicht löslich. Dasselbe gilt von seiner Löslichkeit in Alkohol. In Aether ist das Alkaloid unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Narcein sofort braun, in einem Ueberschuss von Säure löst es sich zu einer hellgelben

Flüssigkeit. Auf Zusatz von *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht entsteht eine gelbe Lösung.

Erwärmt man Narceïn, bis ammoniakalische Dämpfe auftreten, und löst den Rückstand in Wasser, so entsteht auf Zusatz von *Eisenchlorid* eine schön blaue Färbung.

Jodlösung erzeugt zuerst einen braunen Niederschlag, welcher sich allmählig heller färbt und krystallinisch wird. Bringt man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht mit Wasser aus, oder entfernt das freie Jod vorsichtig mit *Ammoniak*, so wird derselbe blau.

Eine verdünnte Lösung von *Jod* in *Jodkalium* färbt das feste Narceïn blau, durch welches Verhalten sich dasselbe von allen andern Opiumalkaloiden unterscheidet. Ist das Narceïn in Lösung, so versetzt man zuerst mit *Kaliumzinkjodid* und fügt alsdann einen Tropfen *Jodlösung* hinzu. Auf diese Art lässt sich noch ein Theil in 2500 Theilen Wasser nachweisen.

Uebergießt man Narceïn mit *Chlorwasser* und fügt, unter Umrühren, einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht eine tief blutrothe Färbung, welche auf erneutem Zusatz von Ammoniak oder durch Erwärmen nicht verschwindet (Vogel). Tannin verhält sich ebenso (Neubauer).

Kaliumbichromat bringt in der sauren Lösung des Narceïns zuerst keine Veränderung hervor; nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag von deutlich krystallinischer Beschaffenheit.

Alkaloide der Strychnosarten.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Das Strychnin krystallisirt aus den Lösungen in Chloroform, Benzol oder Amylalkohol als weisse, glänzende rhombische Säulen. Wasser, absoluter Alkohol und Aether lösen es kaum, während Weingeist von 0,863 spec. Gewicht in der Siedhitze 10 Proc. aufnimmt. Verdünnte Säuren lösen das

Alkaloid leicht, damit krystallisirbare Salze bildend, welche in Wasser löslich sind. Die wässerigen Salzlösungen reagiren stark alkalisch und besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Auf Zusatz von *Kalilauge* entsteht in den Lösungen derselben ein weisser Niederschlag von Strychnin, im Ueberschuss unlöslich. Das Alkaloid lässt sich unzersetzt sublimiren.

Löst man eine geringe Menge von Strychnin in *concentrirter Schwefelsäure*, setzt *Ceroxyduloxyd* hinzu¹⁾ und rührt mit einem Glasstabe um, so entsteht eine schön blaue Lösung, welche allmählich in's Violette übergeht und schliesslich dauernd kirschroth wird. (Sonnenschein.)

Bringt man in die Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure einen kleinen Krystall von *Kaliumbichromat* (oder andere Oxydationsmittel: Kaliumpermanganat, Ferridcyankalium, Bleisuperoxyd), so bilden sich beim Neigen der Flüssigkeit, von dem Krystall aus, blauviolette Streifen; die blaue Lösung geht allmählich durch Violett in Kirschroth über und wird schliesslich wieder farblos. Morphin beeinträchtigt oder verhindert die Reaction.

Nach Flückiger bleibt die ursprüngliche Färbung längere Zeit bestehen, wenn man 0,01 g Kaliumbichromat in 5 ccm Wasser löst und 8 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 hinzufügt. Nach Abkühlen der Mischung befeuchtet man die auf Strychnin zu prüfende Substanz mit einem Tropfen dieser Mischung, oder man gibt die concentrirte Lösung des Strychninsalzes zu der Chromatlösung hinzu, in der Art, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen.

Zum Nachweis von Strychnin neben Morphin fällt man die Lösung mit *Ferridcyankalium*, filtrirt den Niederschlag von ferridcyanwasserstoffsäurem Strychnin ab, wäscht aus, löst denselben, nach dem Trocknen, in concentrirter Schwefelsäure und prüft auf Strychnin.

¹⁾ Zur Darstellung von Ceroxyduloxyd suspendirt man frischgefälltes Cerhydroxydal in Kalilauge und leitet, unter Umrühren der Flüssigkeit, so lange Chlorgas ein, bis das weisse Hydroxyd in das braungelbe Oxyduloxyd übergegangen ist. Dieses wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

In einer Lösung von Strychnin in verdünnter Schwefelsäure erzeugt:

Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

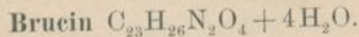
Nitroprussidnatrium eine lichtbraune, krystallinische Fällung.

Ferridcyankalium einen grünlichgelben, krystallinischen Niederschlag.

Chlorwasser, selbst in sehr verdünnten Lösungen, eine weisse Fällung, in Ammoniak löslich.

Gerbsäure einen weissen, dichten Niederschlag, in Chlorwasserstoffsäure löslich.

Von den allgemeinen Reagentien zeichnen sich Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid besonders durch Empfindlichkeit aus.



Brucin krystallisirt in schiefen, vierseitigen, durchsichtigen Säulen. Aus der Lösung in Benzol, Alkohol und Amylalkohol scheidet sich dasselbe amorph aus. In kaltem Wasser ist es schwer (1 Theil Brucin erfordert 850 Theile Wasser), in kochendem Wasser leichter löslich (1 : 500). Alkohol und Amylalkohol lösen es leicht, während es in Aether unlöslich ist.

In verdünnten Säuren ist das Alkaloid leicht löslich, es bildet damit krystallisirbare Salze, welche von Wasser aufgenommen werden. *Kalilauge* fällt aus den Lösungen derselben einen weissen Niederschlag von Brucin, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Brucin lässt sich, wie das Strychnin, unzersetzt sublimiren.

Durch Lösen der Base in *salpetersäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure* (siehe S. 174), erhält man eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit. Löst man Brucin in reiner *concentrirter Schwefelsäure* und fügt *Ceroxyduloxyd* hinzu, so entsteht sofort eine orangegelbe Flüssigkeit, welche nach und nach hellgelb wird.

Wird die schwefelsaure Lösung der Base unter einer Glasglocke der Einwirkung von *Bromdampf* ausgesetzt, so färbt sich dieselbe am Rande braun und nach 24 Stunden gelbbraun.

Versetzt man eine farblose Brucinlösung mit *verdünnter Schwefelsäure*, fügt gepulverten *Braunstein* hinzu, lässt diesen unter Umrühren der Flüssigkeit mehrere Stunden einwirken und filtrirt, so ist das Filtrat, je nach der Menge von Brucin gelblichroth bis blutroth gefärbt. *Pikrinsäure* erzeugt in der filtrirten Lösung eine gelbliche, amorphe Fällung; *Kaliumbichromat* (bei Abwesenheit von Strychnin) keine Fällung. Kocht man das Filtrat mit *concentrirter Salpetersäure* und fügt zu der erhaltenen gelben Flüssigkeit Zinnchlorür, so färbt sich dieselbe violettroth.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 löst das Brucin oder seine Verbindungen zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche bald gelbroth und beim Erwärmen gelb wird. Versetzt man dieselbe mit *Zinnchlorid* oder *Schwefelammonium*, so geht die gelbe Farbe der Lösung in eine intensiv rothviolette über.

Wird eine kleine Menge Brucin auf ein Objectivglas mit verdünnter Lösung von *Kaliumbichromat* zusammengebracht, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Entstehung hochgelber, säulenförmiger Krystalle, welche oft sternförmig über einander gelagert auftreten.

Versetzt man die Lösung von Brucin mit *Chlorwasser*, oder leitet man *Chlorgas* ein, so entsteht eine schön rosenroth gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von *Ammoniak* gelbbraun wird.

Ferridcyankalium fällt aus Brucinsalzlösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Zur Trennung des Strychnins von Brucin behandelt man die Alkaloide mit *absolutem Alkohol*, worin sich das letztere löst, während das Strychnin ungelöst zurückbleibt.

Von den allgemeinen Reagentien sind Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid die empfindlichsten.

Alkaloide der Chinaarten.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Das Chinin scheidet sich aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Amylalkohol amorph, aus der Lösung in Petroleumäther dagegen krystallinisch ab. Kaltes Wasser löst dasselbe schwer, in der Siedhitze ist es leichter löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und haben stark bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet das Alkaloid Salze, von denen die neutralen krystallisirbar und in Wasser schwer löslich sind, während die sauren Salze leicht löslich sind.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Chininsalze die Base als weisses Pulver aus, im Ueberschuss des Fällungsmittels sehr schwer löslich. In verdünnten Lösungen entsteht keine Fällung.

Versetzt man die Lösung eines Chininsalzes mit *Chlorwasser* und alsdann mit *Ammoniak*, so entsteht ein grüner, flockiger Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Ammoniak smaragdgrün löst. Neutralisirt man diese Flüssigkeit mit einer Säure, so wird dieselbe blau, durch einen Ueberschuss violett oder roth. Ammoniak stellt die ursprüngliche Färbung wieder her.

Wird zu der mit Chlorwasser versetzten Chininlösung *Ferrocyankalium* und *Ammoniak* zugesetzt, so entsteht eine dunkelroth gefärbte Lösung.

Chinin scheidet aus der *Ueberjodsäure* Jod aus, welches letzteres durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nachgewiesen werden kann.

Gerbsäure fällt aus den wässerigen Lösungen der Chininsalze einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenballt.

Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid sind von den allgemeinen Reagentien die empfindlichsten.

Conchinin (Chinidin) $C_{20}H_{34}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das Conchinin krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in glänzenden, vierseitigen Prismen. In Wasser ist dasselbe schwer löslich (1 Theil in 2000 Theilen Wasser), absoluter Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Lösungen reagiren schwach alkalisch und besitzen einen bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet das Conchinin neutrale und saure Salze, welche grösstentheils gut krystallisiren.

Gegen Reagentien verhält sich das Conchinin wie das Chinin. Von diesem, sowie von allen anderen Chinaalkaloiden, unterscheidet es sich dadurch, dass in seinen neutralen Lösungen, auf Zusatz von *Jodkalium*, ein weisser, pulveriger Niederschlag entsteht.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$.

Das Cinchonin bildet entweder wasserhelle, glänzende Prismen, oder feine, weisse Nadeln, oder durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten, ein lockeres weisses Pulver. In Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht, in Aether bedeutend schwerer löslich als Chinin, in Wasser kaum löslich. Aus der Lösung in heissem Benzol scheidet sich das Alkaloid beim Erkalten wieder aus. Mit Säuren bildet dasselbe gut krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether unlöslich sind.

Kalilauge fällt aus den Lösungen derselben das Cinchonin als lockeres weisses Pulver aus. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Bringt man eine neutrale Cinchoninlösung auf ein Objectivglas und fügt *Ferrocyankalium* hinzu, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst. Wird alsdann diese Flüssigkeit unter dem Mikroskop beobachtet, so nimmt man beim Erkalten derselben die Ausscheidung goldgelber Schüppchen oder Nadeln wahr.

Von Chinin und Conchinin unterscheidet sich das Cinchonin dadurch, dass durch Zusatz von *Chlorwasser* und *Ammoniak* ein weisser, in letzterem Reagens unlöslicher Niederschlag entsteht.

Die Reaction mit *Chlorwasser*, *Ferrocyankalium* und *Ammoniak* tritt ebenfalls nicht ein.

Zur Trennung des Cinchonins von Chinin und Conchinin behandelt man die Alkaloide mit Aether, in welchem ersteres sehr schwer löslich ist.

Von den allgemeinen Reagentien zeichnen sich Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid durch Empfindlichkeit aus.

Aconitin $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Alkaloid des Eisenhuts. Das Aconitin bildet ein farb- und geruchloses Pulver oder eine glasglänzende, amorphe Masse, von stark bitterem Geschmack. Bei 80° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten glasartig. In Wasser und Petroleumäther ist es kaum löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Säuren entstehen Salze, welche grösstentheils schwer krystallisiren und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit gelbbrauner Farbe, auf Zusatz von *Salpetersäure* wird die Lösung hellgelb.

Löst man Aconitin in wässriger *Phosphorsäure* und dampft diese Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig ein, so entsteht eine violette Färbung. Diese Reaction hat das Aconitin mit dem Digitalin gemein; von diesem unterscheidet es sich dadurch, dass wenn man auf die schwefelsaure Digitalinlösung *Bromdämpfe* einwirken lässt, dieselbe schön violettroth gefärbt wird, während ersteres, auf gleiche Art behandelt, rothbraun wird.

Veratrin $C_{37}H_{35}NO_{11}$.

Alkaloid der weissen Niesswurzel. Das Veratrin ist weiss, krystallisirt aus den Lösungen in Alkohol und Aether in farblosen Prismen, welche an der Luft porzellanartig werden. In Wasser ist dasselbe gar nicht löslich, schwer löslich in Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Aether, in Alkohol leicht löslich. Bei 115° schmilzt es zu einer harzartigen Masse, stärker erhitzt sublimirt es unzersetzt und theilweise krystallinisch. Die Salze des Veratrin sind in Wasser löslich und grösserentheils schwer krystallisirbar. *Kalilauge* scheidet aus diesen Lösungen das Alkaloid als weissen, flockigen Niederschlag aus, im Ueberschuss unlöslich.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich dasselbe mit schön gelber Farbe auf, welche Färbung nach mehreren Minuten durch Rothgelb in Blutroth und schliesslich in Carminroth übergeht. Letztere Nuance hält mehrere Stunden an und verschwindet dann allmählich. Fügt man zu der frischen schwefelsauren Lösung einige Tropfen *Bromwasser*, so tritt die Purpurfarbe sofort ein.

Concentrirte Schwefelsäure, welche *Natriummolybdat* gelöst enthält (S. 171), erzeugt zuerst eine gelbe Lösung, welche bald dauernd kirschroth wird.

Vermischt man eine Spur Veratrin mit einer geringen Menge *Rohrzucker* (die vierfache Menge der angewandten Substanz ist ausreichend), fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und verreibt das Gemenge, so entsteht nach und nach eine dunkelgrüne Färbung, welche schliesslich in tiefes Blau übergeht.

Die Reaction gelingt besonders schön, wenn man die auf einem Uhrglase befindliche Mischung hin- und herbewegt, so dass das Glas in möglichst dünner Schicht mit Flüssigkeit überzogen ist. Die blaue Färbung bleibt einige Stunden constant und geht dann durch Röthlich in schmutzig Braun über. (Weppen.)

Löst man Veratrin in *concentrirter Chlorwasserstoffsäure*

und erwärmt die Flüssigkeit einige Zeit, so geht die ursprünglich farblose Lösung allmählich in eine intensiv rothe über.

Auf Zusatz von *Ceroxyduloxyd* zu der schwefelsauren Lösung entsteht eine röthlichbraune Färbung.

Kaliumquecksilberjodid und Phosphormolybdänsäure sind von den allgemeinen Reagentien die empfindlichsten.

Colchicin $C_{22}H_{26}NO_6$.

Alkaloid der Herbstzeitlose. Das Colchicin bildet eine gelblichweisse, gummiartige Masse, welche sich beim Reiben harzartig zusammenballt. Bei 130° erweicht dasselbe und schmilzt bei 140° zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasartig erstarrt. In Wasser ist es langsam, jedoch in jedem Verhältniss löslich; Alkohol, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen es leicht.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Colchicin, unter Abscheidung eines grünlichbraunen Harzes, in krystallisirbares Colchicin übergeführt.

Concentrirte Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht färbt das Colchicin violett; rauchende Salpetersäure bewirkt eine blauviolette Färbung, welche in Braungrün und schliesslich in Gelb übergeht. Verdünnt man die violette Lösung mit Wasser, so wird dieselbe gelb und geht, beim Uebersättigen mit Natronlauge, in Orangeroth oder Orangegelb über.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit intensiv gelber Farbe auf, beim Erhitzen roth werdend. Schwefelsäure, welche eine Spur Salpetersäure enthält, löst das Colchicin mit gelbgrüner Farbe, die durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett, Weinroth in Gelb übergeht. Auf Zusatz von Natronlauge zu der gelben Lösung entsteht eine rothe Färbung, welche nicht verschwindet.

Goldchlorid erzeugt in concentrirten Colchicinlösungen einen weisslichgelben Niederschlag. In verdünnten Lösungen entsteht allmählich eine Trübung, nach einiger Zeit erfolgt Ausscheidung gelber Flocken, und nach längerem Stehen wird metallisches Gold abgeschieden.

Quecksilberchlorid bringt eine Trübung hervor; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein citronengelber Niederschlag.

Pikrinsäure, *Kaliumcadmium-* und *Kaliumquecksilberjodid* erzeugen keine Fällung.

Chlorwasser bringt eine gelbe Fällung hervor, welche sich in Ammoniak mit orange gelber Farbe löst.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$.

Alkaloid der Tollkirsche. Das Atropin bildet glänzende, spiessige Krystalle, welche bei $115-115,5^{\circ}$ schmelzen und beim langsamen Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Erhitzt man dasselbe bis 140° , so wird es unzersetzt verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 300 Thln.), kochendes Wasser löst es leichter (1 : 60). Alkohol, Chloroform, Amylalkohol lösen das Atropin leicht, während es von Aether schwerer aufgenommen wird. Die Lösungen reagiren alkalisch und haben einen stark bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet dasselbe Salze, welche meist schwer krystallisirbar sind. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Aus concentrirten Lösungen wird das Atropin auf Zusatz von *Kalilauge* theilweise ausgeschieden. Der Niederschlag ist im überschüssigen Fällungsmittel, sowie in Wasser löslich.

Besondere charakteristische Reactionen existiren für das Atropin nicht. Eigenthümlich ist die Eigenschaft desselben, die Pupille für einige Zeit stark zu erweitern. Dieselbe Erscheinung ruft auch das *Hyoscyamin* hervor, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei letzterem die Wirkung später eintritt und nachhaltiger ist.

Beim Erwärmen von Atropin mit *concentrirter Schwefelsäure* entwickelt sich der Geruch nach Orangeblüthen. Erhitzt man einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* auf Zusatz einiger kleinen Krystalle von *Ammoniummolybdat* und fügt alsdann Atropin zu der Mischung, so entwickelt sich ein angenehmer Geruch, welcher an Bittermandelöl erinnert.

Goldchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eines Atropinsalzes einen gelben Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Leitet man in eine concentrirte, alkoholische Atropinlösung *Cyngas*, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun.

Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$.

Alkaloid des schwarzen und weissen Pfeffers. Das Piperin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, vierseitigen Prismen. Im reinen Zustande ist dasselbe fast geschmacklos und zeigt keine alkalische Reaction. Bei 100° schmilzt es zu einem gelblichen Oel und erstarrt beim Erkalten harzig; bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In Alkohol ist es ziemlich leicht, in Aether schwer und in Wasser gar nicht löslich. Das Piperin ist eine schwache Base, welche von verdünnten Säuren kaum gelöst wird.

Piperin wird von *concentrirter Schwefelsäure* mit gelber Farbe gelöst, welche bald in Dunkelbraun und nach 20 Stunden in Grünbraun übergeht. (Dragendorff.) Nach anderen Angaben (Sonnenschein) färbt dasselbe die Schwefelsäure blutroth, welche Lösung auf Zusatz von *Ceroxyduloxyd* dunkelbraun bis schwarz wird.

A n h a n g.

Digitalin.

Das Digitalin, welches, streng genommen, nicht zu den Alkaloiden gehört, bezüglich seiner Eigenschaften indess diesen nahe steht, bildet den wirksamen Bestandtheil des rothen Fingerhuts. Gewöhnlich stellt es eine weisse, amorphe Masse dar, kann aber auch als feine, seideglänzende Nadeln krystallinisch erhalten werden. Dasselbe zeigt vollständig neutrale

Reaction und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack, welcher sich indess, seiner Schwerlöslichkeit wegen, nur langsam entwickelt. Bei 180° färbt es sich ohne zu schmelzen und wird bei 200° zersetzt. In Chloroform und Alkohol ist dasselbe leicht, in Wasser und besonders in Aether schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Digitalin langsam zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf, welche bald röthlich-braun, nach einigen Stunden dunkelbraun und nach langem Stehen (etwa 15 Stunden) dunkelkirschroth wird. Setzt man die schwefelsaure Lösung unter einer Glasglocke *Bromdämpfen* aus, so wird dieselbe schön violettroth, welche Färbung lange anhält. (Siehe Brucin.)

Die Reaction tritt noch schöner ein, wenn man die schwefelsaure Lösung nach und nach mit *Bromwasser* versetzt. Die helle Purpurfarbe nimmt erst nach langer Zeit (etwa 24 Stunden) wieder ab. (Unterschied von Brucin.)

Wird Digitalin mit *verdünnter Schwefelsäure* gekocht, so zerfällt dasselbe in Digitaliretin und Zucker, welch' letzterer mittelst einer alkalischen *Kupferlösung* nachgewiesen werden kann.

Solanin $C_{42}H_{73}NO_{15}$.

Solanin bildet den giftigen Bestandtheil der Solanumarten. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt es in kleinen, perlmutterartig glänzenden, vierseitigen Prismen. Es schmilzt bei 235° und erstarrt amorph; stärker erhitzt lässt es sich sublimiren. In Wasser, Aether und Benzol ist es fast gar nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und heissem Amylalkohol. Die Lösungen haben alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack.

Mit Säuren bildet dasselbe neutrale und saure Salze, von denen die neutralen Salze schwach sauer reagiren und in Wasser, sowie in Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit röthlichgelber Farbe, welche bei langem Stehen hellbraun wird. Setzt man die schwefelsaure Lösung *Bromdämpfen* aus, so wird dieselbe

braun. Beim Hinzufügen von *Bromwasser* zu der schwefelsauren Lösung entstehen rothe Streifen, die Flüssigkeit bleibt längere Zeit röthlich und wird schliesslich durch Abscheidung brauner Flocken getrübt.

Eine Lösung von *Jod* in *Wasser* wird auf Zusatz von Solaninlösung dunkel gefärbt.

Caffein $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Im Kaffee und Thee. Dasselbe krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche sehr biegsam und nur schwer pulverisirbar sind. Bei 120° verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei $177,8^\circ$ und sublimirt bei $184,7^\circ$ unzersetzt. In Wasser, Benzol, Chloroform und Amylalkohol ist dasselbe leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken schwach bitter. Mit Säuren verbindet sich das Caffein zu sauer reagirenden Salzen.

Verdampft man Caffein mit *Chlorwasser* zur Trockne, so entsteht eine rothbraune Masse, welche mit *Ammoniak* befeuchtet (am besten mit Ammoniak angeblasen) purpurviolett wird. *Rauchende Salpetersäure* oder *Chlorwasserstoffsäure* auf Zusatz von *Kaliumchlorat* wirken wie Chlorwasser.

Fügt man zu einer Caffeinlösung *Quecksilberchlorid*, so bleibt die Flüssigkeit zuerst klar; nach einigem Stehen scheiden sich grosse, nadelförmige Krystalle aus, welche sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure lösen.

Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$.

Giftiger Bestandtheil der Kokkelskörner. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, vierseitigen Säulchen oder Nadeln; aus gefärbten Flüssigkeiten schießt es in verfilzten Fäden an, welche sich allmählich in Nadeln verwandeln. Dasselbe ist geruchlos, besitzt bitteren Geschmack und zeigt neutrale Reaction. In heissem Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether

schwer löslich. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es ebenfalls, aus welchen Lösungen es auf Zusatz einer verdünnten Säure wieder unzersetzt ausgeschieden wird.

Kalte *concentrirte Schwefelsäure* löst das Pikrotoxin mit schön goldgelber Farbe auf, welche Lösung durch eine Spur von *Kaliumbichromat* in Violett und schliesslich in Apfelgrün, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure in Braun übergeht.

Mischt man Pikrotoxin mit dem dreifachen Gewichte an *Kaliumnitrat*, befeuchtet das Gemenge mit einigen Tropfen *concentrirter Schwefelsäure* und versetzt alsdann mit einem Ueberschuss an *Natronlauge*, so entsteht eine ziegelroth gefärbte Flüssigkeit.

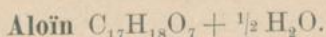
Beim Erwärmen einer Lösung des Pikrotoxins mit *alkalischer Kupferlösung* (Fehling'sche Lösung) wird Kupferoxydul ausgeschieden.

Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid, sowie *Ferridcyankalium*, *Pikrin-*, *Phosphormolybdän-* und *Gerbsäure* fällen Pikrotoxinlösungen nicht.

Zum Nachweis des Pikrotoxins in Bier (welches bisweilen durch Zusatz von Kokkelskörnern künstlich bitter gemacht wird), versetzt man dasselbe mit *Ammoniak* bis zur alkalischen Reaction, lässt den Niederschlag sich setzen und vermischt die klar abgossene Flüssigkeit mit so viel *concentrirter Bleizuckerlösung*, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierdurch werden Dextrin, Zucker, Gummi etc. gefällt, während das Pikrotoxin gelöst bleibt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht denselben kurze Zeit mit heissem Alkohol aus und entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelblei wird filtrirt, das Filtrat bis zur Syrupdicke auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit *Aether* extrahirt. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man einen Rückstand, welcher die oben angeführten charakteristischen Reactionen des Pikrotoxins liefert.

Bezüglich der Auffindung des Pikrotoxins in organischen Gemengen ist zu beachten, dass es durch Schütteln der

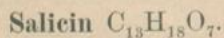
sauren Lösungen mit Alkohol oder Amylalkohol in diese übergeht.



Das Aloïn, der Bitterstoff der Aloë, krystallisirt aus wässriger Lösung in schwefelgelben Körnern, aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 100° erweichen. Es besitzt einen zuerst süsslichen und nachher bitteren Geschmack.

In kaltem Wasser ist dasselbe schwer, in kochendem Wasser leicht, sowie in Alkohol und Aether löslich. Aetzende und kohlen saure Alkalien lösen es leicht mit orangegelber Farbe.

Zum Nachweis der Aloë in Liqueuren etc. benutzt man das Verhalten der in derselben vorkommenden Paracumarsäure gegen *Eisenchlorid*. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in ammoniakhaltigem Wasser und kocht. Nach dem Erkalten wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei der Geruch nach Aloë deutlich hervortritt. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, fällt das Filtrat heiss mit Bleiacetat, filtrirt, fällt den Ueberschuss an Blei durch verdünnte Schwefelsäure, filtrirt vom Bleisulfat ab und kocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand, welcher nunmehr die Paracumarsäure enthält, kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt werden. Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung von Eisenchlorid, so entsteht die der Paracumarsäure eigenthümliche dunkelgoldgelbe Färbung.



Salicin ist der Bestandtheil der Rinden der Weiden- und Pappelarten, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln oder Blätt-

chen von bitterem Geschmack. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Salicin blutroth, wobei es sich harzartig zusammenballt und nicht gelöst wird.

Säuert man die wässerige Lösung von Salicin mit *Chlorwasserstoffsäure* an und kocht, so wird dasselbe zersetzt; es bildet sich Zucker, und die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung von Saliretin. Versetzt man diese mit einigen Tropfen *Kaliumbichromat* und kocht, so färbt sich das Saliretin rosenroth, und es tritt gleichzeitig der Geruch nach salicyliger Säure auf.

Salpetersäure löst das Salicin ohne Färbung auf; beim Erhitzen entwickelt sich Untersalpetersäure, und die Flüssigkeit wird gelb gefärbt. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten, und fügt diese Flüssigkeit zu einer concentrirten Lösung von *Natriumacetat*, so wird dieselbe orangegelb gefärbt. Die Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft, Wollfaser dauernd gelb zu färben.

Systematischer Gang zur Untersuchung von Lösungen, welche nur ein Alkaloid enthalten, mit Berücksichtigung von Digitalin, Pikrotoxin und Salicin.

Methode von Fresenius.

Man versetzt einen Theil der angesäuerten Lösung mit *Phosphormolybdänsäure*.

a) Es entsteht kein Niederschlag. (Digitalin, Pikrotoxin und Salicin.)

Man fügt zu einem Theil der ursprünglichen Lösung *Natronlauge* bis zur alkalischen Reaction, versetzt mit *alkalischer Kupferlösung* (Fehling'sche Lösung) und erwärmt.

α. Es wird Kupferoxydul ausgeschieden. Man prüft nach S. 187 auf Pikrotoxin.

β. Es wird kein Kupferoxydul ausgeschieden. Man prüft wie oben auf Salicin.

Zu einem anderen Theil der ursprünglichen Lösung fügt man *Gerbsäure*.

Es entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag. Prüfung auf Digitalin nach S. 188.

b) Es entsteht durch Phosphormolybdänsäure ein Niederschlag.

Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit *Kalilauge*, bis dieselbe eben alkalisch reagirt, und lässt eine Zeit lang stehen.

Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so kann nur Atropin zugegen sein, welches nur aus concentrirten Lösungen durch Kalilauge gefällt wird. Man prüft daher nach S. 187 auf Atropin. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt so viel Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

α. Der Niederschlag verschwindet:

Morphin oder
Atropin.

Man prüft einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit *Jodsäure*.

αα. Es erfolgt Jodausscheidung. Prüfung auf Morphin (S. 170).

ββ. Es erfolgt keine Jodausscheidung. Prüfung auf Atropin (S. 187).

β. Der Niederschlag verschwindet durch Kalilauge nicht:

Narcotin,
Chinin,
Cinchonin (Conchinin),
Strychnin,
Brucin,
Veratrin.

Man säuert die ursprüngliche Lösung mit einigen Tropfen *verdünnter Schwefelsäure* an, fügt eine gesättigte Lösung von *Natriumhydrocarbonat* hinzu, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, schüttelt stark und lässt dieselbe eine halbe Stunde lang stehen.

a) Es entsteht ein Niederschlag:

Narcotin,
Cinchonin (Chinin).

Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit *Ammoniak* im Ueberschuss, fügt ein gleiches Volumen der Flüssigkeit an *Aether* hinzu und schüttelt.

- α. Der entstandene Niederschlag ist in *Aether* löslich:
Narcotin oder
Chinin.

Auf Narcotin prüft man mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (S. 177), auf Chinin mit Chlorwasser (S. 182).

- β. Der entstandene Niederschlag ist in *Aether* unlöslich:
Cinchonin.

Prüfung mit Ferrocyankalium nach S. 182.

b) Es entsteht durch Natriumhydrocarbonat kein Niederschlag:

- Strychnin,
Brucin,
Veratrin (Chinin).

Man befeuchtet die ursprüngliche, feste Substanz mit *concentrirter Schwefelsäure*.

α. Es entsteht eine rosaroth Lösung, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure blutroth wird:

Brucin.

Weitere Prüfung nach S. 180.

β. Die schwefelsaure Lösung ist gelb und wird allmählich gelbroth, blutroth und schliesslich carminroth:

Veratrin.

Nähere Prüfung nach S. 185.

γ. Die schwefelsaure Lösung ist farblos. Man fügt zu derselben einen kleinen Krystall von Kaliumbichromat. Blaue Färbung:

Strychnin.

Nähere Prüfung nach S. 178. Bleibt die schwefelsaure Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat unverändert, so ist noch auf Chinin zu prüfen (S. 182).

Allgemeiner Untersuchungsgang zum Nachweis von Alkaloiden in organischen Massen.

Methode von Stas.

Liegen Organe zur Untersuchung vor, so werden dieselben zuerst möglichst zerkleinert; ist das Untersuchungsobject flüssig, so concentrirt man auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. In beiden Fällen übergiesst man das Object mit etwa dem doppelten Gewicht an reinem Alkohol von etwa 95 Proc., fügt reine Weinsäure oder Oxalsäure hinzu bis zur stark sauren Reaction der Flüssigkeit (circa 0,5—2 g) und erwärmt die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Diese Operation nimmt man zweckmässig in einem weithalsigen Kolben vor, welchen man mit einem Rückflusskühler versieht, so dass die entweichenden Dämpfe condensirt werden und wieder in den Kolben zurückfliessen. Nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit wird filtrirt, der Rückstand mit starkem Alkohol gut ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Hat man auf flüchtige Alkaloide Rücksicht zu nehmen, so nimmt man das Eindampfen in einer Porzellanschale vor und trägt Sorge, dass die Temperatur der einzudampfenden Flüssigkeit 30—35° C. nicht übersteigt. Sind flüchtige Alkaloide von der Untersuchung ausgeschlossen, so kann man die grösste Menge des Alkohols durch Destillation, unter Anwendung eines Kühlers, entfernen und den Rest der Flüssigkeit in einer Porzellanschale verdunsten. Den wässerigen Rückstand trennt man durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett etc., wäscht

letzteres mit kaltem Wasser aus und dampft das Filtrat fast vollständig auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand extrahirt man mit absolutem Alkohol, und zwar fügt man nach und nach und unter Umrühren davon hinzu, so lange noch ein Niederschlag erfolgt.

Die filtrirte alkoholische Lösung wird wiederum verdunstet, der bleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst und nach und nach gepulvertes Natriumhydrocarbonat zugefügt, bis kein Aufbrausen von Kohlensäure mehr stattfindet. Diese Flüssigkeit bringt man in einen geeigneten engen, mit eingeschlifftem Glasstopfen versehenen Glascylinder, fügt das vier- bis sechsfache Volumen reinen Aether hinzu und schüttelt wiederholt. Bei Gegenwart von Alkaloiden gehen dieselben in den Aether über; man trennt mit Hülfe eines Scheidetrichters die ätherische Lösung von der wässerigen, bringt letztere wiederum in den Glascylinder und wiederholt die Extraction mit einer neuen Menge Aether. Die ätherische Lösung überlässt man in einem Uhrglase oder einer kleinen Glasschale der freiwilligen Verdunstung, wodurch die Alkaloide sich ausscheiden und nun der speciellen Prüfung unterworfen werden können. Ist der erhaltene Rückstand zur näheren Untersuchung nicht genügend rein, so lassen sich die vorhandenen färbenden Substanzen durch wiederholtes Schütteln der wässerigen, mit Oxal- oder Weinsäure angesäuerten Lösung mit Aether entfernen. Die ätherischen Auszüge werden wiederum mit dem Scheidetrichter von der wässerigen, sauren Lösung getrennt und das Extrahiren der letzteren mit Aether so lange wiederholt, als noch färbende Substanzen in denselben übergehen. Dann versetzt man die wässerige Lösung mit Natriumhydrocarbonat bis zur alkalischen Reaction und führt aus dieser Lösung die Alkaloide wieder in Aether über.

Bei Gegenwart von Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin können, beim Behandeln der sauren wässerigen Lösung mit Aether, geringe Mengen dieser Körper in den Aether übergehen.

Methode von Dragendorff.

Das zu untersuchende Object wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ¹⁾ bei einer Temperatur zwischen 40—50 ° mehrfach extrahirt und die Auszüge filtrirt. Bei Gegenwart von Solanin, Colchicin und Digitalin ist zu beachten, dass diese durch Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme zerlegt werden können; in diesem Falle muss die Masse kalt extrahirt werden. In dem Filtrat wird die freie Säure theilweise durch Magnesia neutralisirt (die Flüssigkeit muss indess noch deutlich sauer reagiren) und alsdann die Lösung bis zur beginnenden Syrupdicke auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit dem vierfachen Volumen Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure und digerirt 24 Stunden lang bei 30—40 °. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, der wässrige Rückstand in eine Flasche gebracht und mit Petroleumäther bei 30—40 ° digerirt, indem der Inhalt der Flasche oftmals geschüttelt wird. Das Extrahiren mit Petroleumäther, welches so lange wiederholt wird, als derselbe noch etwas aufnimmt, hat den Zweck, färbende organische Stoffe möglichst zu entfernen. Bei Gegenwart von Piperin ist indess zu berücksichtigen, dass dieser in Aether übergeht. Zur Auffindung desselben trennt man den Aether mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Flüssigkeit und verdunstet die ätherische Lösung.

Die mit Petroleumäther gereinigte, wässrige Lösung der Alkaloide wird mit *Benzol* versetzt und längere Zeit bei 40 ° digerirt. Hinterlässt dieses beim Verdunsten einen Rückstand, welcher auf Anwesenheit eines Alkaloids schliessen lässt, so behandelt man die wässrige Lösung so lange mit *Benzol*, als noch etwas aufgenommen wird. Die Auszüge werden vereinigt und langsam verdunstet. Der Rückstand kann ent-

¹⁾ Man versetzt 100 ccm Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5).

halten: Colchicin, Digitalin, Caffein und Spuren von Veratrin.

Ein krystallinischer Rückstand (farblose Nadeln) deutet auf Caffein, welches durch sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak erkannt werden kann. Ist der Rückstand gelb gefärbt, so ist vorzüglich auf Colchicin Rücksicht zu nehmen. Dieses, sowie die anderen Alkaloide sind durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure resp. Schwefelsäure und Bromwasser (Digitalin) leicht zu erkennen.

Hat man Pikrotoxin und Salicin zu berücksichtigen, so wird nunmehr die wässerige Lösung der Alkaloide, nach der oben angegebenen Art, mit *Amylalkohol* ausgeschüttelt, wodurch diese, sowie ein Theil etwa vorhandenen Narcotins, in Lösung gehen. Die Auszüge werden verdunstet und der Rückstand, wie früher angegeben, auf diese Körper geprüft. Narcotin ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich und kann durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure leicht erkannt werden (S. 177).

Hat man bei der Untersuchung auf Opiumalkaloide Rücksicht zu nehmen, so wird nach dem Behandeln mit *Amylalkohol* die saure, wässerige Lösung mit *Chloroform* ausgeschüttelt. In Lösung gehen: Papaverin, Thebain, nebst kleinen Mengen von Narcein und Brucin. Wird die Lösung nicht vorher mit *Amylalkohol* behandelt, so ist auch noch auf Narcotin und Veratrin Rücksicht zu nehmen. Hinterlässt die Lösung in *Chloroform* beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, so kann dieser aus Papaverin und Brucin bestehen. Amorph scheiden sich aus: Narcotin, Thebain, Narcein, Veratrin.

Nach dem Extrahiren mit *Chloroform* wird die wässerige Lösung auf 40° erwärmt, mit *Petroleumäther* überschichtet, alsdann mit *Ammoniak* stark alkalisch gemacht und geschüttelt¹⁾. Nach dem Verdunsten bleiben zurück: Strychnin,

¹⁾ Es versteht sich von selbst, dass man zur vollständigen Entziehung eines Alkaloids aus den wässerigen Lösungen die Extraction mit *Petroleumäther* etc. mehrfach wiederholen muss.

Brucin, Chinin, Coniin, Nicotin, Papaverin (Veratrin).

Von diesen Alkaloiden sind flüssig und besitzen einen charakteristischen Geruch: Nicotin und Coniin. Durch Behandeln des Rückstandes mit destillirtem Wasser gehen dieselben in Lösung.

Beim Erkalten der warmen Petroleumätherlösung scheidet sich Chinin krystallinisch aus. Strychnin und Papaverin scheiden sich nur dann krystallinisch aus, wenn grössere Mengen dieser Körper gelöst waren.

Amorph bleiben nach dem Verdunsten zurück: Brucin und Veratrin.

Behandelt man den trockenen Alkaloidrückstand mit wasserfreiem Aether, so gehen Chinin, Papaverin und Veratrin in Lösung. Strychnin und Brucin können durch Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt werden, in welchem Strychnin schwer löslich ist.

Die ammoniakalische, wässrige Alkaloidlösung wird bei derselben Temperatur (40—50 °) mit *Benzol* behandelt. In Auflösung gehen: Chinidin, Cinchonin, Atropin, Aconitin, Codein.

Beim Verdunsten der Lösung in Benzol scheiden sich krystallinisch aus: Cinchonin, Atropin, Chinidin, Codein, amorph wird ausgeschieden: Aconitin.

Nach der Extraction mit Benzol wird die ammoniakalische, wässrige Lösung der Alkaloide mit *verdünnter Schwefelsäure* angesäuert, auf 50—60 ° erwärmt, mit *Amylalkohol* überschichtet, alsdann mit *Ammoniak* auf's Neue alkalisch gemacht und die Flüssigkeit warm mit Amylalkohol geschüttelt. Gelöst werden: Morphin, Solanin und ein Theil des Narceins. Lässt man die Lösung verdunsten, so wird das Morphin krystallinisch ausgeschieden, während sich Solanin beim Erkalten der Lösung gelatinös absetzt.

Die wässrige Lösung der Alkaloide kann nun noch den Rest von Narcein, und wenn die Behandlung der wässrigen, sauren Lösung mit Benzol unterblieb, noch Digitalin enthalten. Man erhält diese Alkaloide durch Verdunsten der

Lösung bis zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit *Alkohol*. Sollte nach dem Verdunsten des letzteren das Alkaloid nicht rein genug zurückbleiben, so ist dasselbe aus wässriger oder alkoholischer Lösung umzukrystallisiren.

Weitere organische Substanzen.

Schwefelkohlenstoff CS_2 .

Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ätherartigen Geruch, welche bei 47° siedet. Spec. Gewicht 1,271 bei 15° . Derselbe ist leicht entzündbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefeliger Säure. In Wasser ist er unlöslich, leicht mischbar mit Alkohol und Aether. Versetzt man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von *Kaliumhydroxyd* in absolutem Alkohol, so bildet sich xanthogensaures Kalium, welches in farblosen Nadeln krystallisirt. Säuert man die Lösung dieses Salzes schwach mit Essigsäure an und fügt einige Tropfen *Kupfersulfatlösung* hinzu, so entsteht zuerst ein schwarzbraunes Oxydsalz, welches sich bald in citrongelbes xanthogensaures Kupferoxydul umwandelt.

Diese Reaction kann sehr gut zur Erkennung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff dienen.

Lässt man eine ätherische oder alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff auf eine ätherische Lösung von *Triäthylphosphin* einwirken, so scheiden sich alsbald schön rothe, prismatische Krystalle von Schwefelkohlenstofftriäthylphosphin aus. Ist die Schwefelkohlenstofflösung sehr verdünnt, so findet die Ausscheidung erst beim Verdunsten derselben statt.

Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Erkennung von Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen. Leitet man z. B. Leuchtgas in eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, so werden beim Verdunsten der Lösung die oben erwähnten charakteristischen rothen Krystalle erhalten.

Harnstoff CON_2H_4 .

Der Harnstoff krystallisirt in weissen, seideglänzenden, vierseitigen Prismen, oder bei gestörter oder zu schneller Krystallisation, in feinen, weissen Nadeln. Derselbe besitzt einen bitterlich kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Beim Erhitzen mit *Wasser* in zugeschmolzenen Röhren, sowie beim Kochen mit stärkeren Säuren oder Alkalien, zerfällt derselbe in Kohlensäure und Ammoniak. Erhitzt man eine alkoholische Harnstofflösung mit *Schwefelkohlenstoff*, so bildet sich Rhodanammonium und Kohlensäure.

Versetzt man eine Lösung von Harnstoff mit *salpetriger Säure* oder mit einer Lösung von *Quecksilberoxydnitrat* in *Salpetersäure*, so zerfällt derselbe in Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und Ammoniak.

Kaliumpermanganat wirkt auf eine alkalische Harnstofflösung nicht ein; die chlorwasserstoffsäure Lösung wird, besonders beim Erwärmen, unter [Bildung von] Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Harnstoff *Salpetersäure*, welche keine salpetrige Säure enthalten darf, so bildet sich Harnstoffnitrat, welche sich allmählich in weissen, glänzenden Blättchen oder Schuppen ausscheidet. *Oxalsäure* verhält sich ähnlich wie die Salpetersäure. Aus der concentrirten Lösung fällt das Harnstoffoxalat in dünnen Blättchen oder Prismen.

Wird eine alkalisch gemachte Harnstofflösung mit einer Lösung von *Quecksilberoxydnitrat* versetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag von Quecksilberoxyd-Harnstoff ($2\text{HgO}, \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).

Zum Nachweis des Harnstoffs im Harn dampft man denselben im Wasserbade zur Syrupdicke ein und extrahirt den Rückstand mehrmals mit Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt der Harnstoff gewöhnlich mehr oder weniger gefärbt zurück. Durch Behandeln mit Salpetersäure oder

Oxalsäure kann man denselben alsdann in die oben beschriebenen Verbindungen überführen. Ist nur wenig Harnstoff vorhanden, so beobachtet man die Krystallbildung am besten unter dem Mikroskop. Das Harnstoffnitrat scheidet sich meist in sechsseitigen Tafeln aus, welche dachziegelförmig über einander gelagert sind.

Ist die auf Harnstoff zu prüfende Flüssigkeit albuminhaltig, so muss das Eiweiss durch Kochen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung vorher ausgefällt werden.

Methylalkohol. Holzgeist CH_3OH .

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,814, bei 20° 0,798. Er siedet bei $65,5^\circ$. Wird ein über gebranntem Kalk destillirter Holzgeist mit entwässertem gepulvertem *Chlorcalcium* versetzt, so entsteht, unter starker Wärmeentwicklung, eine in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Verbindung ($\text{CaCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{O}$). Trennt man die Krystalle von der überstehenden Flüssigkeit und destillirt die trockene Verbindung auf Zusatz von Wasser, so geht Methylalkohol über. Um hieraus reinen Methylalkohol zu erhalten, mischt man denselben mit dem gleichen Gewicht *concentrirter Schwefelsäure* und 2 Theilen *Kaliumhydrooxalat* (Kleesalz) und erhitzt in einer Retorte. Es bildet sich *Methyloxalat*, welches sich krystallinisch im Retortenhalse absetzt. Man destillirt so lange, als noch diese Verbindung übergeht, presst die Krystalle zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie über Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit *Wasser* zerfällt das *Methyloxalat* in Oxalsäure und Methylalkohol.

Oxydirende Körper verwandeln den Methylalkohol in Ameisensäure. Dasselbe findet statt, wenn man Holzgeist mit *Natronkalk* gelinde erhitzt; es entweicht Wasserstoffgas, und der Rückstand enthält ein ameisen-saures Salz.

Vom Aethylalkohol unterscheidet sich der Methylalkohol

vorzugsweise dadurch, dass letzterer, mit Jod und Kalilauge erwärmt, kein Jodoform erzeugt.

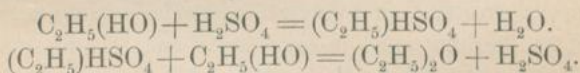
Bildung von Jodoform würde auf Beimengung von Aethylalkohol oder Aceton deuten. (Siehe Aethylalkohol.)

Mit concentrirter *Schwefelsäure* erwärmt, entsteht Methyläther (Unterschied von Aethylalkohol und Erkennung neben einander).

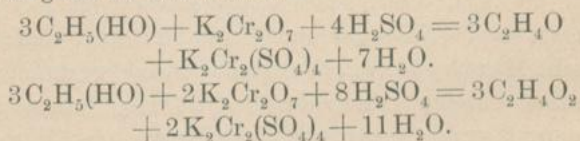
Aethylalkohol. Weingeist C_2H_5OH .

Der Aethylalkohol bildet eine wasserhelle, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gewicht des absoluten Alkohols beträgt bei 0° 0,806, bei 15° 0,794, der Siedepunkt liegt bei $78,4^\circ$. Mit Wasser vermischt sich derselbe in allen Verhältnissen, es tritt hierbei Contraction und Wärmeentwicklung ein.

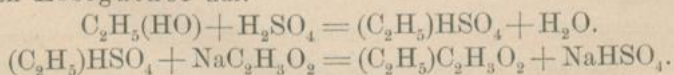
Versetzt man Alkohol mit ungefähr dem gleichen Volumen *concentrirter Schwefelsäure*, so entsteht Aethylschwefelsäure; beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich Aether.



Wird Alkohol mit *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure* der Destillation unterworfen, so lassen sich im Destillate Aldehyd und Essigsäure nachweisen.



Erwärmt man Alkohol auf Zusatz von *Natriumacetat* und *concentrirter Schwefelsäure*, so tritt der charakteristische Geruch nach Essigäther auf.



Kleine Mengen von Alkohol in einer wässrigen Lösung können am besten durch eine von Lieben angegebene Reaction, welche auf Bildung von Jodoform beruht, erkannt werden.

Man erwärmt die Flüssigkeit in einem Probircylinder, trägt einige Körnchen *Jod* ein und versetzt tropfenweise mit so viel Kalilauge, bis die Lösung farblos geworden ist. Bei nicht zu grosser Verdünnung findet sogleich eine Trübung statt, und das Jodoform fällt als citronengelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag aus ¹⁾. Ein Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden, ebensowenig darf die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt werden, weil dann sowohl Alkohol, als auch Jodoform mit den Wasserdämpfen weggehen würden. Die Reaction findet auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch langsamer statt. Nach Hager verfährt man am zweckmässigsten auf die Art, dass man die zu prüfende Flüssigkeit mit 5 bis 6 Tropfen einer Kalilösung von 10 Proc. Gehalt versetzt, auf 40—50° erwärmt und nun so lange unter Umrühren eine mit Jod gesättigte Lösung von Jodkalium hinzufügt, bis die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt ist. Der Ueberschuss von Jod wird durch Kalilauge, welche man mittelst eines Glasstabes tropfenweise zufügt, entfernt. Beim Stehen der Flüssigkeit setzt sich das Jodoform in gelblichen Krystallen ab.

Sind mit Wasser nicht mischbare Substanzen, z. B. Chloroform, auf Alkohol zu prüfen, so schüttelt man mit dem 5- bis 10fachen Volumen lauwarmen Wassers, giesst die Flüssigkeit auf ein benetztes Filter und prüft das klare, wässrige Filtrat.

Durch diese Reaction lässt sich noch 1 Theil Alkohol in 1000 Theilen Wasser leicht erkennen, doch tritt der Niederschlag oft erst nach einigen Stunden auf. Bei 2000facher Verdünnung muss man zur Abscheidung des Jodoforms über Nacht stehen lassen. Die Jodoformtheilchen finden sich bisweilen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. Zur weiteren Prüfung bringt man dieselben unter das Mikroskop und beobachtet bei 300—400facher Vergrösserung, wobei die Jodoformkrystalle als sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sterne erscheinen.

Ausser Aethylalkohol geben indess noch eine Anzahl anderer

¹⁾ $C_2H_5(HO) + 8J + 6NaHO = CHJ_3 + 5NaJ + NaCHO_2 + 5H_2O.$

Körper beim Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Jod und Kalilauge Jodoform.

Als solche sind von Lieben folgende erkannt worden:

Aceton; es gibt in wässeriger Lösung durch Behandeln mit Jod und Kalilauge eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Die Reaction scheint für diesen Körper noch empfindlicher zu sein, als für Aethylalkohol.

Aldehyd. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist ebenfalls noch empfindlicher, als für Alkohol. Am besten gelingt sie in sehr verdünnten Lösungen; wendet man concentrirte Lösungen an, so wirkt die Kalilauge auf den Aldehyd verharzend ein, wodurch die Reaction beeinträchtigt wird.

Buttersäurealdehyd, Butylalkohol (aus Buttersäurealdehyd mit Natriumamalgam dargestellt), Butylalkohol (secundärer, aus Bichloräther), Caprylalkohol, Chinasäure, Meconsäure, Methylbenzoyl, Methylbutyrat, Milchsäure, Propionaldehyd, Propylalkohol (normaler), Terpentinöl in wässeriger Lösung.

Dagegen geben folgende Substanzen keine Jodoformreaction:

Aepfelsäure, Aethyläther, Aethylchlorür, Aethylenchlorür, Aethylenbromür, Ameisensäure, Amylalkohol, Anissäure, Benzoësäure, Benzaldehyd, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure, Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Citronensäure, Essigsäure (zeigt dieselbe Jodoformbildung, so rührt dies von einem Gehalt an Aceton her), Glycerin, Glycol, Glycocol, Harnsäure, Isaethionsäure, Korksäure, Leucin, Mannit, Methylalkohol, Oxalsäure, Phenol, Pikrinsäure, Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff, Sorbin, Toluol, Traubensäure, Valeral, Valeriansäure, Weinsäure, Zimmtsäure.

Eine sehr geringe Jodoformbildung, die wahrscheinlich nur von Verunreinigungen des untersuchten Präparates herrührte, erhielt Lieben endlich bei folgenden Körpern:

Amylen, Benzol, Butylalkohol (Gährungs-), Dulcit, Fleischmilchsäure.

Kohlehydrate (Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin) geben nur geringe Niederschläge, so dass die Jodoformbildung nicht als Reaction auf diese Körper benutzt werden kann.

Zum Nachweis des Alkohols im Harn kann diese Reaction nicht dienen, indem Lieben gefunden hat, dass bei der Destillation des Harns ein Körper in das Destillat übergeht, welcher ebenfalls Jodoform zu bilden im Stande ist.

Eine weitere Methode, um kleine Mengen von Alkohol nachzuweisen, besteht nach Carstanjen darin, dass man in die zu prüfende Flüssigkeit etwas *Platinschwarz* einträgt und unter gelindem Erwärmen (nicht über 40°) einige Zeit schüttelt. Es wird dann filtrirt, die jetzt Essigsäure enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen *Kalilauge* versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und der trockene Rückstand mit etwas *Arsenigsäureanhydrid* in einem Glasröhrchen erhitzt, wobei der Geruch nach *Kakodyloxyd* (Arsendimethyloxyd) auftritt. (Siehe S. 30.)

Endlich können kleine Mengen von Alkohol in viel Wasser nach Berthelot mittelst *Benzoylchlorid* nachgewiesen werden. Man fügt etwas davon zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit und schüttelt. Ist Alkohol zugegen, so entsteht *Aethylbenzoat*, das sich in dem überschüssigen Benzoylchlorid, welches durch Wasser nur langsam zersetzt wird, auflöst. Schüttelt man jetzt mit einer Lösung von *Kaliumcarbonat*, so wird das Benzoylchlorid sofort gelöst, während das Aethylbenzoat nur wenig angegriffen wird und mit seinem charakteristischen Geruch hervortritt.

Es lässt sich auf diese Weise noch 1 Theil Alkohol in 2500 Theilen Wasser erkennen.

Zum Nachweis des Alkohols in ätherischen Oelen benutzt Puscher das *Fuchsin*, welches, bei Gegenwart von Alkohol, eine carminroth gefärbte Flüssigkeit erzeugt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass einzelne ätherische Oele, z. B. Bittermandelöl, Nelkenöl, Senföl, selbst lösend auf Fuchsin

einwirken, also auch ohne Alkoholgehalt eine carminroth gefärbte Flüssigkeit erzeugen.

Zur Prüfung des Aethylalkohols auf einen Gehalt an Methylalkohol kann, wie folgt, verfahren werden:

Man destillirt etwa 100 Gramm aus einer kleinen Retorte und fängt die zuerst übergelenden Dämpfe in einem abgekühlten Reagircylinder auf. Das Destillat versetzt man mit einigen Tropfen einer stark verdünnten *Quecksilberchloridlösung* und fügt dann *Kalilauge* im Ueberschuss hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von Quecksilberoxyd, welcher sich bei Gegenwart von Holzgeist beim Umschütteln und Erwärmen wieder löst. Wird ein Theil der Flüssigkeit gekocht oder mit Essigsäure versetzt, so entsteht ein dickflockiger, gelblicher Niederschlag.

Anstatt Quecksilberchlorid kann man auch eine Lösung von *Quecksilberjodid* in *Jodkalium*, welche mit Kalilauge versetzt wurde, benutzen.

Zweites Verfahren. Aethylalkohol gibt bei der Destillation mit *Kaliumbichromat* und *concentrirter Schwefelsäure* vorzugsweise Aldehyd und Essigsäure und nur Spuren von Ameisensäure, während bei der Destillation von Methylalkohol mit den ebengenannten Substanzen vorzüglich Ameisensäure gebildet wird. Um nun Aethylalkohol auf einen Gehalt an Methylalkohol zu untersuchen, wobei vorausgesetzt wird, dass nicht gleichzeitig flüchtige organische Säuren oder ätherische Oele zugegen sind, versetzt man mit concentrirter Schwefelsäure (etwa 25 Tropfen) und fügt circa 2 Gramm gepulvertes Kaliumbichromat hinzu. Man lässt die Mischung eine Viertelstunde lang stehen und destillirt etwa die Hälfte der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit ab. Das Destillat kann alsdann auf einen Gehalt an Ameisensäure geprüft werden.

Zur Prüfung des Alkohols auf einen Gehalt an Amylalkohol (Fuselöl) mischt man denselben mit einem gleichen Volumen Aether oder Chloroform und fügt zwei Volumen Wasser hinzu. Der Amylalkohol geht in den Aether bezw. in Chloroform über und bleibt nach dem Verdunsten desselben mit seinen charakteristischen Eigenschaften zurück.

Amylalkohol. Fuselöl $C_5H_{11}OH$.

Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zum Husten reizenden Geruch und brennendem Geschmack. Auf Wasser ölähnlich schwimmend, löst er sich darin nur wenig, ertheilt demselben aber den Fuselgeruch in hohem Grade. Mischbar mit Alkohol und Aether, ebenso mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Amylalkohol unter Erhitzung mit rothbrauner Farbe gelöst, beim stärkeren Erhitzen entweicht Amylen, am Geruch erkennbar. Spec. Gewicht 0,818 bei 15° , Siedepunkt 132° . Der rohe Gährungs-Amylalkohol enthält noch die Alkohole der Radicale Aethyl, Propyl und Butyl.

Durch Oxydation mittelst *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure* wird der Amylalkohol in Valeriansäure umgewandelt. Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte, deren Hals mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden ist, 5 Theile Kaliumbichromat und 4 Theile Wasser und setzt allmählich ein Gemisch von 1 Theil der zu prüfenden Flüssigkeit und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure hinzu. Es erfolgt zuerst Selbsterhitzung, nachher erhält man die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis sich im Halse der Retorte keine öligen Streifen von Valeral mehr zeigen, richtet sodann den Kühler abwärts und destillirt. Das Destillat, ein Gemenge von Valeriansäure und valeriansaurem Amyl, wird mit Natriumcarbonat gesättigt, der sich ausscheidende Amyläther abgehoben und die Flüssigkeit abgedampft. Die Salzmasse übergießt man dann mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht eines Gemenges von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser. Die frei werdende Valeriansäure, welche sich leicht durch ihren Geruch zu erkennen gibt, scheidet sich als flüssige Schicht ab.

Destillirt man Amylalkohol auf Zusatz von *Natriumacetat* und *Schwefelsäure*, so geht Amylacetat über, welches sich durch seinen angenehmen Geruch nach Früchten auszeichnet. Dieser Geruch tritt besonders dann deutlich hervor, wenn man das Destillat mit Alkohol verdünnt.

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$.

Farblose, krystallisirbare, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,265, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Die wässerigen Lösungen besitzen einen angenehmen, süßen Geschmack.

Mit *Kaliumhydrosulfat*, *concentrirter Schwefelsäure* oder *Phosphorsäureanhydrid* erhitzt, gibt es Acrolein und Acrylsäure. Ersteres lässt sich durch seinen charakteristischen unerträglichen Geruch leicht erkennen.

Eine empfindliche und charakteristische Reaction auf Glycerin beruht auf Bildung des Glycereins ($C_9H_{10}O_2$). Mischt man in einem trockenen Reagircylinder einige Tropfen Glycerin mit einigen Tropfen flüssigen Phenols und einer gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzt nach und nach bis auf circa 120° , so entsteht in der harzartigen Schmelze eine braungelbe feste Masse. Fügt man nach dem Erkalten etwas Wasser und wenige Tropfen Ammoniak hinzu, so löst sich die braungelbe Masse mit carminrother Farbe auf. (Reichl.)

Diese Reaction ist bei Gegenwart von Zucker oder organischen Säuren, welche sich unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzen, nicht anwendbar, da die entstehenden Zeretzungsproducte, welche sich mit mehr oder weniger dunkelbrauner Farbe lösen, die Farbe der Glycereinlösung verdecken. Für solche Fälle empfiehlt Donath eine Quantität von zerfallendem Kalk und ebensoviel Seesand zu der zu prüfenden Flüssigkeit hinzuzufügen und auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke einzudampfen. Der Rückstand wird nach dem Erkalten pulverisirt und mit circa 100 ccm einer Mischung von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether extrahirt. Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Glycerin genügend rein, um die erwähnte Reaction anstellen zu können.

Zum Nachweis von Glycerin in gegohrenen Flüssigkeiten (Wein etc.) würde man in ähnlicher Art zu verfahren haben.

Zur Prüfung des Glycerins auf einen Gehalt an Buttersäure versetzt man die Substanz mit einem Gemisch von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, wodurch Buttersäureäther gebildet wird, welcher sich durch seinen charakteristischen Geruch nach Ananas zu erkennen gibt.

Um Glycerin auf einen Gehalt an Rohrzucker zu untersuchen, giesst Kräl concentrirte Schwefelsäure in ein Reagirglas und fügt von der zu prüfenden Substanz mit der Vorsicht hinzu, dass keine Vermischung der beiden Flüssigkeiten eintritt. Ist Zucker vorhanden, so bildet sich nach längerem Stehen an den Berührungspunkten der beiden Flüssigkeiten eine immer intensiver auftretende Bräunung. Hager wendet zu demselben Zwecke (auch zur Prüfung auf Dextrin und Gummi) *Ammoniummolybdat* und *Salpetersäure* an. Man verdünnt die zu prüfende Glycerinflüssigkeit mit Wasser, fügt etwas Ammoniummolybdat (0,03—0,04 Gramm) und einige Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu. Reines Glycerin bleibt beim Kochen, nach Zusatz dieser Substanzen, vollständig unverändert, während bei Anwesenheit von Dextrin etc. eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung entsteht.

Nitroglycerin $C_3H_5(NO_3)_3$.

Das Nitroglycerin bildet eine gelbliche, öartige, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser unlöslich ist. Dasselbe ist nicht sehr beständig, es zersetzt sich allmählich in Glycerinsäure und Oxalsäure. Durch plötzliches Erhitzen, sowie durch Stoss oder Schlag, tritt unter heftiger Explosion Zersetzung ein.

Kocht man Nitroglycerin mit *Kalilauge*, so zerfällt es in Glycerin und Kaliumnitrat.

Leitet man durch die Lösung längere Zeit *Schwefelwasserstoffgas* und erwärmt gelinde, so geht das Nitroglycerin in Glycerin über.

Bringt man die Lösung auf ein Uhrglas, vermischt unter Umrühren mit einigen Tropfen *Anilin*, dampft alsdann auf dem Wasserbade so weit ab, bis die öartigen Streifen des Anilins

sichtbar werden, so erhält man nach Hinzufügen eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure, sofort eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit, welche, beim Verdünnen mit Wasser, augenblicklich in Dunkelgrün übergeht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn das Anilin durch Brucin ersetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass bei Anstellung dieser Reaction weder Salpetersäure noch Nitrate in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden sein dürfen.

Zur Auffindung des Nitroglycerins in Gemengen kann man dasselbe durch Chloroform oder Aether ausziehen, und diese Auszüge, wie oben angeführt, untersuchen.

Aether. Aethyläther $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$.

Farblose, dünne und flüchtige Flüssigkeit von eigenlichem Geruch, welche leicht entzündbar ist und mit leuchtender Flamme brennt. Auf Wasser schwimmt derselbe, und es tritt nur dann Mischung ein, wenn auf 1 Volumtheil Aether wenigstens 9 Volumtheile Wasser kommen. Ist weniger Wasser erforderlich, so deutet dies auf einen Gehalt an Alkohol. Siedepunkt $35,5^\circ$; spec. Gewicht 0,713 bei 20° .

Zur Erkennung des Aethers dient hauptsächlich dessen Geruch, welcher sehr charakteristisch ist und die kleinsten Mengen verräth.

Der gewöhnliche Aether enthält meist Alkohol und Wasser. Zur Erkennung dieser schüttelt man denselben mit trockener, gepulverter Gerbsäure. Ist der Aether rein, so bleibt letztere unverändert, während bei Anwesenheit jener Körper die Gerbsäure feucht wird und sich zu kleinen Klümpchen vereinigt.

Statt Gerbsäure kann man auch trockenes *phenylsaurer Kalium* anwenden, welches sich in wasserhaltigem Aether theilweise löst, während der ungelöste Theil nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe annimmt. Auf diese Weise lassen sich noch 2,5 Theile Wasser in 1000 Theilen Aether erkennen.

Zur Nachweisung eines Alkoholgehaltes schüttelt man den Aether mit Wasser und prüft die wässerige Lösung mit Jod und Kalilauge (siehe Aethylalkohol S. 205).

Acetaldehyd. Essigsäurealdehyd $\text{CH}_3\text{—CHO}$.

Bildet eine farblose, wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, betäubenden Geruch; mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Spec. Gew. 0,8009 bei 0°, Siedepunkt 28,8°. In Berührung mit oxydirenden Substanzen geht der Acetaldehyd leicht in Essigsäure über.

Leitet man den Dampf desselben über glühenden *Natronkalk*, so wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas Natriumacetat gebildet.

Mit *Ammoniak* verbindet sich der Essigsäurealdehyd direct zu Aldehydammoniak. Dieses stellt farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Rhomboëder dar von eigenthümlichem, ammoniakalisch-terpentinartigem Geruch. Man erhält die Verbindung leicht in deutlich ausgebildeten Krystallen, wenn man in ein Gemisch von Aldehyd und Aether Ammoniakgas einleitet und die Lösung einige Tage stehen lässt.

Schüttelt man Acetaldehyd mit einer Lösung von *Natriumhydrosulfit* (saurem schwefeligen Natrium), so geseht das Ganze zu einem Brei von krystallisirtem Aldehydnatriumhydrosulfit, welches in Wasser löslich ist und auf Zusatz von Alkalien oder Säuren unter Ausscheidung des Aldehyds zerlegt wird.

Fügt man zu einer aldehydhaltigen Flüssigkeit *Silbernitrat* und einige Tropfen *Ammoniak*, so wird der Aldehyd, unter Reduction des Silbers, oxydirt. Das reducirte Metall setzt sich hierbei als spiegelnde Fläche an die Glaswand ab.

Erwärmt man die wässerige oder alkoholische Lösung des Aldehyds mit wässriger oder alkoholischer *Kaliumhydroxydlösung*, so wird die Flüssigkeit erst gelb und dann rothbraun gefärbt. Nach und nach scheidet sich auf der Oberfläche derselben rothbraunes Aldehydharz aus, während eine flüchtige Verbindung von stechendem, widrigem Geruch entweicht.

Dieses Verhalten, sowie das gegen Silbernitrat, ist besonders zur Erkennung geringer Mengen von Acetaldehyd geeignet.

Bittermandelöl. Benzaldehyd C_6H_5CHO .

Der Benzaldehyd bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser ist derselbe ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Spec. Gewicht 1,05 bei 14°. Siedepunkt 180°. Durch Einwirkung der Luft tritt allmählich Zersetzung ein, die Flüssigkeit bräunt sich und scheidet Krystalle von Benzoësäure aus. Die Oxydation geht rascher auf Zusatz von Salpetersäure vor sich.

Das rohe Bittermandelöl enthält gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Blausäure. Zum Nachweis derselben schüttelt man die Verbindung mit Wasser, versetzt die wässrige Lösung mit Kalilauge, fügt einige Tropfen Eisenvitriol hinzu und erwärmt. Säuert man nun die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, so entsteht ein blauer Niederschlag. (Siehe Cyanwasserstoffsäure.)

Das käufliche Bittermandelöl wird häufig mit anderen ätherischen Oelen (Nitrobenzol), sowie mit Alkohol verfälscht. Zur Erkennung des Letzteren kann man mit Wasser ausschütteln und diese Lösung mit Jod prüfen (siehe S. 205).

Um Bittermandelöl auf einen Gehalt an Nitrobenzol zu untersuchen, übergiesst man, nach Flückiger, granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (oder Eisenfeile mit Essigsäure), fügt das zu prüfende Oel hinzu, schüttelt häufig um und giesst nach 2 Stunden die farblose Flüssigkeit durch ein durchnässtes Filter ab. Bei Gegenwart von Nitrobenzol enthält das Filtrat nunmehr Anilin. (S. Nitrobenzol.) Fügt man zu einer kleinen Menge desselben einige Körnchen Kaliumchlorat, so tritt eine violette oder, bei geringen Mengen von Anilin, eine rothe Färbung ein. Sind nur Spuren von letzterer Substanz vorhanden, so entsteht die Färbung erst nach einiger Zeit. Das Kaliumchlorat ist der grossen Empfindlichkeit wegen dem Kaliumbichromat und Eisenchlorid vorzuziehen.

Zur Erkennung von Nitrobenzol und anderen ätherischen

Oelen, welche nicht zur Klasse der Aldehyde gehören, wendet Bertagnini das Natriumhydrosulfit an. Trägt man Bittermandelöl in die Lösung dieses Salzes ein, so wird dasselbe gelöst und gibt eine durchsichtige Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt; waren andere ätherische Oele beigemischt, so schwimmen diese als leichtere Oelschicht auf der erstarrten Masse.

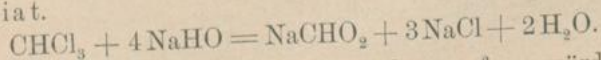
Chloroform CHCl_3 .

Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süßlichem Geschmack. Mit Alkohol und Aether mischbar. Siedepunkt $61-62^\circ$; spec. Gewicht 1,49 bei 18° . Das Chloroform ist schwer brennbar, ein damit getränkter Papierstreifen lässt sich entzünden und zeigt eine grün gesäumte Flamme, unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoffgas.

Kleine Mengen von Jod lösen sich in Chloroform mit violetter, grössere Mengen mit brauner Farbe auf. Die wässrige oder alkoholische Lösung der reinen Substanz wird durch *Silbernitrat* nicht getrübt.

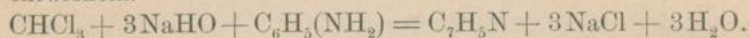
Zur Erkennung des Chlors versetzt man in einem Reagircylinder eine kleine Menge desselben mit etwas *Alkohol* nebst einigen Tropfen *verdünnter Schwefelsäure* und fügt alsdann ein Stückchen *Zink*, oder besser *Natriumamalgam* hinzu. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdünnt man mit Wasser und erhält nun mit *Silbernitrat* eine Fällung von Chlorsilber. Das Verfahren ist angewandt worden, um z. B. Chloroform in damit verfälschten Oelen, sowie in Blut, Milch etc., nach vorheriger Destillation und Prüfung der zuerst übergegangenen Flüssigkeit, nachzuweisen. (Hager.)

Mit *alkoholischer Kaliumhydroxyllösung* erwärmt, zersetzt sich das Chloroform rasch in Chlorkalium und Kaliumformiat.



Es tritt hierbei keine Gasentwicklung auf; es würde eine solche auf Beimengung von Aethylenchlorid deuten.

Eine sehr charakteristische und empfindliche Reaction auf Chloroform rührt von A. W. v. Hofmann her. Man giesst die zu prüfende Flüssigkeit in *alkoholische Kalium-* oder *Natriumhydroxydlösung*, welche vorher mit etwas *Anilin* versetzt wurde. Bei Anwesenheit von Chloroform tritt von selbst, rascher beim Erwärmen, lebhafte Reaction ein, wobei sich die betäubenden Dämpfe von *Isocyanphenyl* (Isonitril) entwickeln.



Der auftretende Geruch ist so charakteristisch und intensiv, dass auf diese Weise noch 1 Theil Chloroform, in 5000 bis 6000 Theilen Alkohol gelöst, nachweisbar ist.

Ausser Chloroform geben Bromoform und Jodoform dieselbe Reaction, ebenso alle anderen Körper, welche mit alkoholischer Alkalilösung erwärmt, Chloroform als Zersetzungsproduct liefern, so z. B. Chloral, Trichloressigsäure, die zusammengesetzten Perchloräther, Bromal u. s. f. Von den übrigen dem Chloroform ähnlichen Substanzen ist bis jetzt keine bekannt, welche das genannte Verhalten zeigt. So gibt namentlich das Chloräthyliden, welches dem Chloroform, sowohl in Bezug auf Geruch, wie auf den Siedepunkt (Chloroform 61°, Chloräthyliden 60°) sehr ähnlich ist, mit alkoholischer Alkalilösung und Anilin kein Isocyanphenyl.

Statt des Anilins kann zu dieser Reaction irgend ein anderes primäres Monamin, z. B. Aethylamin, verwandt werden. Es entstehen immer die entsprechenden Isonitrile, welche sämmtlich sich durch einen durchdringenden Geruch kennzeichnen.

Chloroform besitzt die Eigenschaft, aus einer alkalischen *Kupferlösung* in der Wärme Kupferoxydul abzusecheiden, und zwar ist diese Reaction ziemlich empfindlich, da sie noch bei einer Flüssigkeit auftritt, welche 1—2 Tropfen Chloroform auf 100 ccm Wasser enthält. Man benutzt hierzu die Fehling'sche Kupferlösung.

Wie bei der Hofmann'schen Reaction bewirken auch hier alle anderen Körper, die beim Erwärmen mit Kaliumoxyd Chloroform geben, die Reduction des Kupferoxyds. Bromoform

verhält sich weniger energisch, Jodoform reducirt nur beim Erhitzen auf 120° in zugeschmolzenen Röhren vollständig. Chlorkohlenstoff, Dichloräthylchlorid, Aethylenchlorid und -bromid wirken nicht auf die Kupferlösung.

Man kann daher dieses Verfahren benutzen, um z. B. Aethylenchlorid auf einen Gehalt von Chloroform zu prüfen. (Baudrimont.)

Aus ammoniakalischer *Silberlösung* wird metallisches Silber abgeschieden.

Mit alkalischer *Naphtollösung* erwärmt, entsteht Blaufärbung, mit alkalischer *Resorcinlösung* intensive Rothfärbung (Jodoform gibt gleiche Reactionen).

Zur Untersuchung des Chloroforms auf einen Gehalt an Alkohol schüttelt man dasselbe mit Wasser und prüft dieses nach der Methode von Lieben (S. 205).

Ein anderes Verfahren beruht darauf, dass reines Chloroform *Kaliumhydroxyd* nicht auflöst, enthält es aber Alkohol, so geht eine entsprechende Menge Kali in dasselbe über. Man fügt zu einigen Grammen der Substanz, in einem verschliessbaren Gläschen, ein Stückchen geschmolzenes Kaliumhydroxyd, schüttelt und giesst die Flüssigkeit ab. Die bei Anwesenheit von Alkohol oder Wasser entstandene alkalische Reaction der Lösung lässt sich durch Verdunsten derselben auf einem angefeuchteten Stücke rothen Lackmuspapiers erkennen, oder auch dadurch, dass man zu dem Chloroform etwas Pyrogallussäure setzt, welche bei Luftzutritt eine braune Färbung bewirkt. (Vogel.)

Otto entfernt, zur Erkennung von Alkohol und Aether in Chloroform, vorerst das Wasser durch Schütteln mit Chlorcalcium und fügt alsdann etwas Jod hinzu. Ist das Chloroform frei von Alkohol, so erhält man eine schön rothe, im anderen Falle eine braungefärbte Flüssigkeit.

Braun empfiehlt zum Nachweis geringer Mengen von Alkohol in Chloroform folgendes Verfahren. Man gibt 2—3 ccm des zu prüfenden Chloroforms in ein Probirglas, fügt einen kleinen Krystall von *Fuchsin* hinzu und schüttelt um. Das Fuchsin schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit umher

und erscheint bei auffallendem Lichte an einzelnen Kanten und Flächen schön blau. Bei Gegenwart von Alkohol zeigt die Lösung eine rothe Färbung. Ist das Chloroform chemisch rein, so wird es durch das Fuchsin nur blassroth, wie eine ziemlich concentrirte Manganchlorürlösung, gefärbt. Aether gibt diese Reaction nicht. Man kann also durch Combination der Otto- und Braun'schen Methode beide Körper leicht erkennen.

Traubenzucker. Dextrose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Der Traubenzucker krystallisirt in kleinen, sechsseitigen Tafeln oder blumenkohlartigen Massen. Derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Aus der heissen Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten nadelförmig und wasserfrei.

Traubenzucker geht bei Zusatz von Hefe direct in Gährung über und zerfällt hierbei in Alkohol und Kohlensäure. Die Lösung desselben ist durch ihre reducirende Wirkung gegen verschiedene Körper ausgezeichnet. *Eisenoxydsalze* werden zu Eisenoxydulsalzen, *Kupferoxydsalze*, unter Ausscheidung von Kupferoxydul, reducirt, ferner wird aus ammoniakalischer *Silbernitratlösung* metallisches Silber (als Spiegel) ausgeschieden. Dieses Verhalten wird gewöhnlich dazu benutzt, um Traubenzucker in seinen Lösungen nachzuweisen.

Fügt man zu einer alkalischen *Kupferoxydlösung*¹⁾ die auf Traubenzucker zu prüfende Flüssigkeit und erwärmt, so wird zuerst ein gelber Niederschlag von Kupferhydroxydul ausgeschieden, welcher beim weiteren Erhitzen in rothes Kupferoxydul übergeht. (Trommer'sche Probe.) Wendet man diese Probe zur Erkennung von Dextrose im Harn an, so darf nur bis auf etwa 70° erhitzt werden, da beim Kochen der Flüssigkeit, auch bei Abwesenheit von Traubenzucker, Kupfer-

¹⁾ Dieses Reagens (Fehling'sche Lösung) wird durch Lösen von 10 g Kupfertartrat und 400 g reinem Natriumhydroxyd in 500 cem Wasser erhalten.

oxydul ausgeschieden werden kann. Ist der Harn eiweiss-haltig, so säuert man mit Essigsäure an und scheidet das Albumin durch Kochen der Flüssigkeit vorher aus.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Lösung von *Natronlauge* bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Dextrose wird die Flüssigkeit gelb, dann braunroth, dunkelbraun und schliesslich schwarz gefärbt. Sehr verdünnte Lösungen erzeugen nur eine gelbe bis röthliche Färbung. (Moore.)

Nach Böttger macht man die zu untersuchende Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch und erhitzt auf Zusatz von basischem *Wismuthnitrat*. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so wird das zugefügte Salz, in Folge von Reduction zu Wismuth, geschwärzt. Wird nur eine minimale Menge von Zucker vorausgesetzt, so setzt man das Kochen der Flüssigkeit längere Zeit fort und lässt die gekochte Flüssigkeit noch einige Zeit stehen, um die Färbung des etwa entstandenen Niederschlages besser beobachten zu können.

Wendet man diese sehr empfindliche und zuverlässige Probe zur Erkennung von Zucker im Harn an, so säuert man, zur Entfernung etwa vorhandenen Schwefels, mit einigen Tropfen Essigsäure an, fügt eine Messerspitze basisches Wismuthnitrat hinzu, schüttelt die Flüssigkeit um und filtrirt. Zum Nachweis des Zuckers im Filtrate versetzt man mit *Natronlauge* bis zur alkalischen Reaction, fügt neuerdings basisches Wismuthnitrat hinzu und kocht.

Erwärmt man die mit etwas *Natronlauge* versetzte Traubenzuckerlösung bis auf ungefähr 90° und fügt einige Tropfen *Pikrinsäure* (1 Thl. Pikrinsäure in 250 Thln. Wasser) hinzu, so entsteht eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit. Fruchtzucker und Milchzucker verhalten sich ähnlich. Rohrzucker und Mannit geben diese Reaction nicht.

Campani wendet zur Erkennung von Dextrose eine Mischung von concentrirtem *Bleiessig* mit einer verdünnten Lösung von krystallisirtem *Kupferacetat* an. Fügt man hierzu die auf Traubenzucker zu prüfende Flüssigkeit und erhitzt zum Kochen, so färbt sich dieselbe gelb und scheidet nach

einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab. Beträgt der Gehalt an Dextrose mehr als 1 Proc., so entsteht eine orangerothe Färbung, unter Abscheidung eines Niederschlags von derselben Farbe. Rohrzucker gibt diese Reaction nicht.

Durch *concentrirte Schwefelsäure* wird die Lösung der Dextrose nicht gebräunt, sie bildet damit die Dextrose-Schwefelsäure. (Unterschied von Rohrzucker.)

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Krystallisirt in harten, wasserfreien, monoklinoëdrischen Prismen, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen lösen, in heissem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind.

Der Rohrzucker schmilzt bei einer Temperatur von 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Caramel sich bräunt.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird derselbe in ein Gemenge von Dextrose und Levulose (Invertzucker) verwandelt.

Durch Hefe geht er nicht direct in Gährung über.

Alkalische Kupferlösung wird durch Rohrzucker nicht reducirt. Führt man denselben durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Invertzucker über, so scheidet dieser aus der Kupferlösung rothes Kupferoxydul ab.

Gegen *Pikrinsäure* verhält sich der Rohrzucker indifferent.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* tritt Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit bräunt. (Unterschied von Traubenzucker.)

Zur Unterscheidung des Rohrzuckers von Traubenzucker benutzt Niklès das Verhalten des ersteren gegen *Vierfach-Chlorkohlenstoff*. Erhitzt man trockenen Rohrzucker mit Chlorkohlenstoff längere Zeit bis auf 100° , so wird derselbe zuerst an einzelnen Stellen braun, und schliesslich erhält die ganze Masse eine theerartige Beschaffenheit. Traubenzucker, auf gleiche Weise behandelt, wird nicht verändert.

Um Rohrzucker auf Dextrin zu prüfen, löst man ungefähr 13 g desselben in 50 ccm Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit dem vierfachen Volumen Alkohol, wodurch, bei Gegenwart von Dextrin, eine milchige Trübung entsteht. Ist der Gehalt an Dextrin bedeutend, so wird dasselbe als zähes, fadenziehendes Gerinnsel ausgefällt. Der Nachweis von Dextrin kann auch nach der S. 222 angeführten Methode geschehen.

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Der Milchzucker krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, vierseitigen Prismen von schwach süßem Geschmack. Derselbe ist in 6 Theilen kaltem und $2\frac{1}{2}$ Theilen kochendem Wasser löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich.

Gegen alkalische *Kupferlösung*, sowie gegen *Silbernitrat* und *Pikrinsäure* verhält sich der Milchzucker wie Traubenzucker.

Fügt man zu einem Gemisch von *Bleissig* und *Kupferacetat* (siehe Traubenzucker) eine verdünnte Lösung von Milchzucker und kocht, so wird die Flüssigkeit gelb. Ist die Milchzuckerlösung concentrirt, so entsteht eine rothe Färbung, und beim längeren Kochen scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag ab.

Stärke. *Amylum* $C_6H_{10}O_5$.

Die Stärke bildet ein weißes, schimmerndes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen Kügelchen besteht. Mit Wasser bis auf 72° erwärmt, entsteht eine dickflüssige Masse, der sogenannte Stärkekleister. Fügt man dem Wasser etwas Oxalsäure zu ($\frac{1}{10}$ Proc.), so wird die Stärke gelöst. In Alkohol und Aether ist dieselbe unlöslich.

Versetzt man Stärkekleister mit einer Lösung von *Jod* in *Jodkalium*, so wird derselbe blau gefärbt (Jodstärke). Beim

Erhitzen mit Wasser verschwindet die Farbe, tritt aber nach dem Erkalten wieder auf, vorausgesetzt, dass man nicht durch langes Kochen das Jod verflüchtigt hat. Einige Salze, z. B. die Sulfate der Alkalien, sowie Magnesiumsulfat und Alaunlösung, verzögern oder verhindern die Reaction.

Durch *Bromwasser* oder Bromdampf wird die Stärke orange-gelb gefärbt.

Kocht man die Stärke längere Zeit mit *schwefelsäurehaltigem Wasser*, so geht sie in Dextrin und alsdann in Traubenzucker über. *Alkalische Kupferlösung* (S. 217) wird durch diese Flüssigkeit, unter Abscheidung von Kupferoxydul, reducirt.

Dextrin $C_6H_{10}O_5$.

Amorphe, farblose oder schwach gelb gefärbte Masse, welche in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer und in absolutem Alkohol, sowie in Aether unlöslich ist. Versetzt man die concentrirte, wässrige Dextrinlösung mit dem vierfachen Volumen *Alkohol* von 95 Proc., so wird das Dextrin als zähes, fadenziehendes Gerinnsel ausgeschieden.

Wird zu der Lösung von Dextrin tropfenweise wässrige *Jodlösung* zugefügt, so entsteht eine charakteristische wein- bis purpurrothe oder auch violettrothe Färbung.

Die wässrige Lösung wirkt auf alkalische *Kupferlösung* nicht reducirend ein; kocht man dieselbe auf Zusatz einer verdünnten Säure, so wird nur das Dextrin in Traubenzucker übergeführt, welcher Reduction des Kupferoxyds bewirkt. (Siehe S. 218.)

Zur Prüfung von Dextrin auf einen Gehalt an Traubenzucker (auch bei Gegenwart von Milchzucker, Rohrzucker und Gummi anwendbar) bedient sich Barfoed einer Lösung von Kupferacetat, welche mit Essigsäure schwach angesäuert wird (1 Thl. Kupferacetat wird in 15 Thln. Wasser gelöst; zu 200 ccm dieser Lösung setzt man 5 ccm Essigsäure von 68 Proc. hinzu). Versetzt man die Lösung von Dextrin mit wenigen Tropfen dieser Kupferlösung und kocht einen

Augenblick auf, so tritt bei Gegenwart von Traubenzucker entweder gleich oder nach einigen Stunden der hellrothe Niederschlag von Kupferoxydul auf.

Benzol C_6H_6 .

Das Benzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche bei 0° zu durchsichtigen Blättchen erstarrt, die sich meist zu farrenkrautähnlichen Massen vereinigen. Das spec. Gewicht beträgt 0,89, der Siedepunkt liegt bei $80,5^\circ$. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, stark russender Flamme.

Das Verhalten des Benzols gegen rauchende *Salpetersäure*, welche es in Nitrobenzol überführt¹⁾, lässt sich sehr gut zur Nachahmung desselben benutzen. Man übergiesst in einem Probircylinder einen Tropfen Benzol mit rauchender Salpetersäure und fügt hierauf einen Ueberschuss von Wasser hinzu. Das Nitrobenzol scheidet sich als ölartige Tröpfchen aus, welche durch Schütteln mit Aether in diesen übergehen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt dasselbe zurück und wird, wie weiter unten angegeben, näher geprüft.

Nitrobenzol. Mirbanöl $C_6H_5NO_2$.

Gelbliche, ölartige Flüssigkeit, welche bei $+3^\circ$ krystallinisch erstarrt und bei 213° siedet. Das spec. Gewicht beträgt 1,2. Das Nitrobenzol besitzt einen intensiv bittermandelartigen Geruch und süßen Geschmack; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Erkennung desselben beruht auf Ueberführung in Anilin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff²⁾.

Löst man Nitrobenzol in concentrirter Essigsäure, fügt

¹⁾ $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$.

²⁾ $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O$.

einige Stückchen *Natriumamalgam* hinzu, versetzt, nachdem die Einwirkung vorüber ist, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so wird das Anilin ausgeschieden. Durch Schütteln mit Aether geht dieses in Lösung und bleibt nach dem Verdunsten rein zurück.

Anstatt das Nitrobenzol durch Reduction mit Natriumamalgam in Anilin überzuführen, kann man auch die ätherische Lösung mit einer Mischung von gleichen Volumen *Alkohol* und *Schwefelsäure* versetzen und einige Stückchen *Zink* hinzufügen.

Phenol. Carbonsäure C_6H_5HO .

Das Phenol bildet grosse, farblose Prismen von eigenenthümlichem Geruch und scharf brennendem Geschmack, welche bei $37,5^\circ$ schmelzen und bei 182° siedend.

In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol leicht löslich. Das unreine Phenol zieht aus der Luft Wasser an und zerfließt zu einer röthlich gefärbten Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung der Carbonsäure gibt auf Zusatz von möglichst *neutraler Eisenchloridlösung* eine blauviolette Färbung. Freie Säuren, sowie mehrere neutrale Salze (Kalium- und Natriumsulfat), auch Glycerin verhindern die Reaction oder entfärben die Lösung.

Sehr geringe Mengen von Phenol (1 Theil Phenol auf 57100 Theile Wasser) lassen sich nach H. Landolt mit *Bromwasser* nachweisen, welches, nach und nach zu einer wässerigen Phenollösung in geringem Ueberschuss hinzugefügt, sofort einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt¹⁾. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren schwer, in Alkalien leicht löslich. Ist die Lösung sehr verdünnt (1 : 54600), so entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Stunden und ist dann krystallinisch. Bei ganz geringen Mengen von Niederschlag lassen sich die charakte-

¹⁾ $C_6H_5OH + 6Br = C_6H_3OBr_3 + 3HBr$.

ristischen Krystallformen des Tribromphenols mit Hilfe des Mikroskops sehr deutlich erkennen.

Um zu constatiren, dass der durch Bromwasser erhaltene Niederschlag wirklich von Phenol herrührt, wird derselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagircylinder mit etwas Natriumamalgam und Wasser geschüttelt und schwach erwärmt. Giesst man diese Flüssigkeit in ein Porzellanschälchen und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, so ist der charakteristische Geruch nach Phenol, welches sich in öligen Tröpfchen ausscheidet, deutlich wahrzunehmen.

Diese Methode eignet sich auch sehr gut, um Brunnenwasser auf eine Beimengung an Gaswasser (Leuchtgas) zu prüfen. Man bringt eine grössere Quantität desselben in einen Destillirapparat und erhitzt nach vorherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Sobald das Destillat etwa 50 ccm beträgt, prüft man dieses mit Bromwasser. (Landolt.)

Zur Erkennung von Carbolsäure im Harn versetzt man etwa 500 ccm desselben mit überschüssigem Bromwasser, filtrirt den Niederschlag ab und behandelt mit Natriumamalgam. Nach dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Phenol sehr deutlich auf. (Landolt.)

Ausser Phenol erzeugen noch eine Anzahl anderer Körper mit Bromwasser ähnliche Niederschläge, welche sich indess durch Behandeln mit Natriumamalgam sehr leicht von dem Tribromphenol unterscheiden lassen, nämlich:

Paraoxybenzoësäure (Niederschlag: Tribromphenol), Salicylsäure, Kresol, Thymol, Guajacol (diese Körper zeigen ein gleiches Verhalten wie das Phenol; um die drei letzteren Körper von Phenol zu unterscheiden, müsste in dem Niederschlag das Brom quantitativ bestimmt werden), Anilin, Toluidin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin, Narcotin.

Durch Bromwasser werden nicht gefällt:

Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Caffein, Brucin. In Morphinlösungen entsteht anfänglich ein weisser Niederschlag, welcher sich bald wieder löst.

Eine andere, weniger empfindliche Reaction auf Phenol rührt von Lex her.

Versetzt man die wässrige Lösung von Phenol mit der Lösung eines *Nitrits* oder mit concentrirter *Salpetersäure*, so entsteht (bei Anwendung der salpetrigsauren Verbindung auf Zusatz einer Säure) eine gelbe Färbung, und es scheiden sich allmählig dunkelbraune Oeltröpfchen aus. Wird diese Flüssigkeit mit Natronlauge (oder besser mit Calciumhydroxyd) versetzt, ein Reductionsmittel (Zucker, Zink, Aluminium) hinzugefügt und erwärmt, so wird dieselbe zuerst heller gefärbt und nimmt von der Oberfläche aus (rascher beim Ausgießen in eine flache Schale) eine intensiv blaue Färbung an. Diese Reaction tritt sofort durch die ganze Flüssigkeit ein, wenn man dieselbe mit einigen Tropfen *Natriumhypochlorit* versetzt.

Durch verdünnte Säuren, selbst Kohlensäure, geht die blaue Farbe in Roth über. Alkohol und Aether nehmen sowohl den blauen als den rothen Farbstoff auf, Chloroform nur den rothen.

Fügt man zu einer Lösung von Carbonsäure eine Lösung von *Quecksilberoxydulnitrat*, welche eine Spur salpetrige Säure enthält und kocht, so wird metallisches Quecksilber ausgeschieden und die überstehende Flüssigkeit intensiv roth gefärbt. Ist die Lösung der Carbonsäure sehr verdünnt, so tritt vorerst die rothe Färbung der Flüssigkeit und, nach einiger Zeit, die Reduction von Quecksilber ein. Diese Reaction ist sehr empfindlich, bei einem Gehalt von $\frac{1}{60000}$ Carbonsäure ist die Färbung noch sehr deutlich und auch noch wahrnehmbar, wenn der Gehalt $\frac{1}{200000}$ beträgt. Benzol, auf dieselbe Art behandelt, färbt sich hellgelb, Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb. Salicylige Säure und Salicylsäure, sowie die Destillationsproducte des Tyrosins geben dieselbe Reaction, Benzoësäure, Hippursäure, Salicin, Helicin verhalten sich indifferent. (Plugge.)

Durch Erwärmen von Phenol mit *Oxalsäure* bildet sich Rosolsäure. Verdünnt man mit Wasser, so entsteht auf Zusatz von Alkalien eine rothe Lösung.

Durch Erwärmen mit *Phtalsäure* und Schwefelsäure entsteht Phenolphtaleïn. Auf Zusatz von Alkalien färbt sich die Flüssigkeit roth.

Anilin $C_6H_5NH_2$.

Farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,036, welche bei $184,5^\circ$ siedet. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Durch Einwirkung der Luft wird es allmählich braun und verharzt.

Die wässerige oder chlorwasserstoffsäure Lösung gibt auf Zusatz von *Chlorkalklösung* eine purpurviolette Färbung, welche allmählich in schmutzig Roth übergeht.

Fügt man zu der chlorwasserstoffsäuren Lösung des Anilins einige Tropfen *Salpetersäure* und giesst diese Flüssigkeit zu concentrirter Schwefelsäure, so dass keine Vermischung stattfindet, so entsteht an der Berührungsstelle eine violett-rothe Färbung. Bei Anwendung von *Kaliumchlorat* anstatt Salpetersäure tritt violettblaue, bei geringen Mengen von Anilin rothe Färbung der Flüssigkeitsschicht auf.

Wird Anilin auf Zusatz von wenig Wasser in concentrirter Schwefelsäure gelöst und etwas *Kaliumchromat* hinzugefügt, so entsteht eine schön violettblaue Färbung, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. *Eisenchlorid* gibt eine rothe Färbung.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst erzeugt das Anilin, auf Zusatz von *Bleisuperoxyd*, eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit. Geht diese Färbung rasch in Rosenroth über, so deutet dies auf einen Gehalt an Toluidin. Mit *Chromsäure* geben die Lösungen des Anilins oder seiner Salze einen blauschwarzen Niederschlag.

Leitet man durch wässerige oder alkoholische Anilinlösung *salpetrige Säure*, so färbt sich die Lösung gelbbraun. Auf Zusatz von Salpeter-, Schwefel-, Chlorwasserstoff- oder Oxalsäure färbt sich diese Flüssigkeit schön roth. Durch Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Gelb über, wird aber

wieder roth, sobald man neuerdings einige Tropfen Säure hinzufügt. (Mène.)

Zur Erkennung ganz geringer Mengen von Anilin löst man die zu prüfende Substanz in verdünnter Schwefelsäure, giesst einige Tropfen auf ein Platinblech, welches mit dem positiven Pol eines Bunsen'schen Elementes verbunden ist, und berührt die Flüssigkeit mit dem negativen Poldraht. Ist Anilin vorhanden, so wird die Lösung intensiv blau gefärbt, welche Farbe nach und nach in Violett und Roth übergeht. (Letheby.)

Bromwasser scheidet selbst aus verdünnten Anilidlösungen (1:69000) fleischrothes Tribromanilin aus. Behandelt man dieses mit Natriumamalgam (siehe Phenol), so wird das Anilin abgeschieden.

Anilin neben Toluidin. Bekanntlich wirkt eine Lösung von Chlorkalk nicht allein auf Anilin, sondern auch auf Toluidin ein, welch' letzteres durch dieses Reagens braungelb gefärbt wird. Versetzt man nun ein Gemisch von Anilin und Toluidin mit Chlorkalk, so wird die blaue Farbe des ersteren durch die braune Färbung des Toluidins vollständig verdeckt, so dass auf diese Art das Anilin nicht nachgewiesen werden kann.

Löst man jedoch die zu prüfende Base in Aether, fügt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und versetzt tropfenweise mit Chlorkalklösung, so wird die wässerige Schicht, bei Anwesenheit von Toluidin, gebräunt. Beim Schütteln geht der braune Farbstoff in den Aether über, und es tritt dann die blaue Färbung von Anilin in der wässerigen Flüssigkeit deutlich hervor. (Rosenstiehl.)

Zur Trennung des Anilins von Toluidin führt man beide in oxalsaure Salze über und behandelt diese mit verdünntem Alkohol. Das Anilinsalz geht hierbei in Lösung.

Toluidin C_7H_9N .

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Toluidin in farblosen, glänzenden Blättchen von weinartigem Geruch.

Es schmilzt bei 45° und siedet bei 202° . In Wasser und Alkohol ist dasselbe schwer, in Aether nicht löslich.

Versetzt man die wässrige Lösung mit *Chlorkalk*, so entsteht eine braune Färbung, welche durch Schütteln mit Aether in diesen übergeht.

Löst man Toluidin in concentrirter Schwefelsäure, lässt die Lösung erkalten und bringt einige Cubikcentimeter in einen vollkommen trockenen Reagircylinder, fügt alsdann einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Flüssigkeit sofort intensiv blau gefärbt.

Die Färbung hält sich nur kurze Zeit und geht alsdann in Violett und Roth über. (Unterschied von Anilin und Pseudotoluidin.)

Diese Reaction (welche die Anwendung ganz chlorfreier Reagentien erfordert) eignet sich sehr gut zur Erkennung von Toluidin neben Anilin, es tritt dann aber nicht Blaufärbung, sondern eine von Bluthroth in Violettblau wechselnde Färbung ein.

Auf Zusatz von *Bromwasser* entsteht in der wässrigen Toluidinlösung ein gelblicher Niederschlag, welcher bald röthlich wird. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1:6450 ein.

Pseudotoluidin.

Das Pseudotoluidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 198° siedet und bei -20° noch flüssig ist.

Löst man die Base in Aether, fügt ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzu, so wird die wässrige Schicht allmählich gelb. Beim Schütteln der Flüssigkeit nimmt der Aether den Farbstoff auf. Wird die ätherische Lösung mit schwach angesäuertem Wasser geschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv violettblau.

Diese Reaction eignet sich sehr gut, um kleine Mengen von Pseudotoluidin neben Anilin und Toluidin zu erkennen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Das Anthracen krystallisirt in kleinen, monoklinischen Tafeln, welche schön blaue Fluorescenz zeigen. Es schmilzt bei 213° und destillirt bei 360° . In Alkohol ist dasselbe wenig, in Benzol leichter löslich.

Löst man Anthracen in einer bei $30-40^{\circ}$ gesättigten Lösung von *Pikrinsäure* in Alkohol, so erhält man schön rubinroth gefärbte Nadeln von Anthracenpikrat (Schmelzpunkt 170°), welche, unter dem Mikroskop betrachtet, abgebrochene Prismen bilden.

Diese Reaction lässt sich besonders zur Unterscheidung des Anthracens von Naphtalin benutzen. Mischt man nämlich eine in der Kälte gesättigte, alkoholische Naphtalinlösung mit einer bei $20-30^{\circ}$ gesättigten Lösung von *Pikrinsäure* in Alkohol, so entstehen sogleich, besonders beim Umrühren mit einem Glasstab, schön gelbe Krystallnadeln, welche in überschüssigem Alkohol, unter Zersetzung löslich sind. Ist ein Gemisch beider Körper vorhanden, so können mit Hülfe des Mikroskops die gelben (gewöhnlich sternförmig vereinigten) Nadeln des Naphtalinpikrats leicht von den rothen Prismen des Anthracenpikrats unterschieden werden.

Naphtalin $C_{10}H_8$.

Krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden Blättern, welche bei 80° schmelzen und bei 218° sieden. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

Versetzt man eine in der Kälte gesättigte, alkoholische Lösung von Naphtalin mit gesättigter, alkoholischer *Pikrinsäurelösung*, so werden schön gelbe Krystallnadeln von Naphtalinpikrat (Schmelzpunkt 149°) ausgeschieden. (Siehe Anthracen.)

Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$.

Die reine Base, welche man durch Uebersättigen des essigsauren Rosanilins mit Ammoniak erhält, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in weissen Schuppen oder Tafeln aus, die durch Einwirkung der Luft bald roth werden. In Wasser ist das Rosanilin wenig, in Alkohol und Amylalkohol leichter löslich. Mit Säuren bildet dasselbe grüne, metallischglänzende Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe lösen. Versetzt man das Acetat mit *Kaliumbichromat*, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser grün und krystallinisch wird.

Pikrinsäure erzeugt in der Lösung eines Rosanilinsalzes eine in schön rothen Nadeln krystallisirbare Fällung.

Auf Zusatz von *Gerbsäure* zu der Lösung von Rosanilin entsteht ein carminrother, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Alizarin. Krapproth $C_{14}H_8O_4$.

Das Alizarin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, durchsichtigen, dunkelgelben Säulen oder Schuppen, welch' letztere Aehnlichkeit mit Musivgold besitzen. Durch Erhitzen auf 100° wird es dunkelroth und undurchsichtig; steigert man die Temperatur bis 220° , so sublimirt es unzersetzt in goldgelben Nadeln, welche das Licht mit rother Farbe reflectiren. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Aether löst dasselbe mit goldgelber Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure löst Alizarin mit blutrother Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird es wieder unzersetzt ausgeschieden.

Ammoniak oder *Ammoniumcarbonat* erzeugen eine dunkel violettrothe Lösung, während *Kali-* oder *Natronlauge* das Alizarin mit purpurblauer Farbe lösen. Aus diesen Flüssig-

keiten wird dasselbe durch Säuren in tief orangefarbenen Flocken ausgeschieden.

In ammoniakalischer Lösung erzeugt:

Chlorbaryum oder *Chlorcalcium* einen tief blauen, *Bleiacetat* oder *Eisenoxydulsulfat* einen purpurrothen Niederschlag.

Um Alizarin neben Purpurin im gewöhnlichen Krapproth zu erkennen, kocht man dasselbe wiederholt so lange mit einer Lösung von Kaliumcarbonat aus, bis diese nicht mehr gefärbt erscheint. Die Lösung enthält alsdann das Purpurin. Wird der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann auf Zusatz von Barytwasser erwärmt, so wird dasselbe, bei Gegenwart von Alizarin, violett gefärbt. Der Rückstand kann auch mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure extrahirt und diese Lösung auf Alizarin geprüft werden.

Digerirt man Purpurin oder die damit gefärbten oder bedruckten Zeuge mit einer concentrirten Lösung von *Aluminiumsulfat*, so entsteht eine im durchfallenden Lichte roth, mit einem deutlichen Stich in's Blaue gefärbte Flüssigkeit, welche mit goldgrünem Reflex fluorescirt. Alizarin zeigt diese Erscheinung nicht. (Stein.)

Leimarten.

Glutin. Der Knochenleim bildet im reinen Zustande eine durchsichtige, harte Masse ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser verliert er seine Durchsichtigkeit und quillt auf; kochendes Wasser löst denselben leicht zu einer dicken Flüssigkeit, welche beim Erkalten gallertartig erstarrt. Kocht man eine Leimlösung längere Zeit, oder versetzt man dieselbe mit concentrirter Essigsäure, so tritt kein Gelatiniren der Flüssigkeit mehr ein.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Versetzt man eine Leimlösung mit *Gerbsäure*, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss des

Reagens unlöslich, in überschüssiger Leimlösung jedoch löslich ist.

Durch stärkere Säuren (Essigsäure, Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure) wird Leimlösung nicht gefällt.

Chlorwasser erzeugt einen weissen, flockigen Niederschlag; ähnlich verhalten sich *Quecksilberjodid* und *Platinchlorid*.

Durch *Alaun*, *Quecksilberoxydul*-, *Silber*-, *Blei*- und *Kupfersalze* werden Glutinlösungen nicht gefällt.

Chondrin. Der Knorpelleim verhält sich gegen Wasser genau wie der Knochenleim. Von diesem unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen *Essigsäure*, welche einen weissen, in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag erzeugt. Auf Zusatz von verdünnter *Chlorwasserstoff*- oder *Schwefelsäure* entstehen ebenfalls weisse Fällungen, welche jedoch im geringsten Säure-Ueberschuss auflöslich sind.

Gegen *Quecksilberchlorid* verhält sich eine Lösung von Knorpelleim indifferent. Dagegen bewirken *Alaun*-, *Quecksilberoxydul*-, *Silber*-, *Blei*- und *Kupfersalze* in Chondrinlösungen weisse, flockige Niederschläge.

Albuminstoffe. Proteinkörper.

Die Eiweisskörper sind amorphe Stoffe, welche in zwei Modificationen, einer löslichen und einer unlöslichen, bekannt sind. Concentrirte Essigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure lösen alle Eiweissstoffe auf. Die chlorwasserstoffsäure Lösung färbt sich beim Kochen unter Luftzutritt blau oder violett. Durch Alkalien werden die Albuminstoffe unter Bildung von Tyrosin, Leucin, Oxalsäure und Ammoniak zersetzt.

Uebergiesst man eine proteinhaltige Substanz mit *Zuckerlösung* und concentrirter *Schwefelsäure*, so färbt sich dieselbe anfangs roth und dann (besonders bei Luftzutritt) tief violett.

Lässt man *molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* auf feste Eiweisskörper einwirken, so werden dieselben intensiv blau gefärbt. (Fröhde.)

Zur Erkennung von Albumin in Flüssigkeiten, z. B.

im Harn, erhitzt man eine Probe der Flüssigkeit zum Kochen und versetzt mit *Salpetersäure* bis zur stark sauren Reaction. Bei Gegenwart von Eiweiss wird dasselbe, entweder schon durch Kochen der Flüssigkeit, oder auf Zusatz von Salpetersäure, als weisser, flockiger Niederschlag ausgeschieden.

Will man die von dem Eiweiss-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit noch auf andere organische Stoffe prüfen, welche durch Kochen mit Salpetersäure verändert werden, so säuert man die zu prüfende Lösung mit *Essigsäure* an, fügt ein der Flüssigkeit gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von *Natriumsulfat* hinzu und kocht, wodurch das Eiweiss ebenfalls ausgeschieden wird.

Zur Erkennung sehr geringer Mengen von Eiweiss erwärmt man die albuminhaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von *Quecksilberoxydnitrat*, welche etwas *salpetrige Säure* enthält, wodurch dieselbe schön roth gefärbt wird. (Millon.)

Versetzt man eine eiweisshaltige Lösung mit *Alkohol* (etwa 15 Tropfen) und fügt eine gleiche Menge *Carbolsäure* hinzu, so wird das Albumin als weisser, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Diese Reaction ist ebenfalls zur Erkennung höchst geringer Mengen von Eiweiss (dieselbe tritt noch bei 15 000facher Verdünnung ein) geeignet. (Méhu.)

Albumin wird ferner noch (selbst in kleinster Menge) ausgeschieden durch eine frischbereitete Lösung von *Ferrocyankalium* und *Nitroprussidnatrium* auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und durch eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung von *Schlippe'schem Salz*. Palm empfiehlt als spezifische Reagentien für Albuminstoffe von grosser Empfindlichkeit, eine alkoholische, durch vorheriges Erhitzen mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd basisch gemachte Lösung von *Ferriacetat*, ferner eine alkoholische Lösung von basischem *Kupferacetat*. Löst man den durch letzteres Reagens hervorgerufenen Niederschlag in Essigsäure, stumpft die Säure mit Natronlauge ab und erhitzt zum Sieden, so wird bei Gegenwart von Albumin Kupferoxydul ausgeschieden. Ausser diesen Reagentien sind zu empfehlen: eine Lösung von *Bleichlorid* oder Bleiessig in Alkohol und eine wässrige Lösung von frisch gefälltem Blei-

hydroxyd besonders, wenn man zu der Lösung noch etwas Alkohol hinzugibt.

Wird eine wässerige Albuminlösung bis auf 72° erwärmt, so coagulirt das Albumin, indem es in die unlösliche Modification übergeht.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Albumin wesentlich von dem Casein, welches durch Erhitzen seiner Lösungen nicht coagulirt wird; dieses findet jedoch auf Zusatz der Schleimhaut des Kalbsmagens, des sogenannten Labs, statt. Das coagulirte Casein ist sowohl in ganz verdünnten Säuren, als auch in Alkalien leicht löslich. (Unterschied von Albumin.)

A n h a n g.

Concentration der Reagentien.

Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,12.

Concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,8.

Verdünnte Schwefelsäure. Durch Vermischen von 1 Thl. concentrirter Säure mit 5—8 Thln. Wasser.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2.

Königswasser. 1 Thl. Salpetersäure und 2—3 Thle. Chlorwasserstoffsäure.

Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04.

Oxalsäure. 1 Thl. Säure in 20 Thln. Wasser.

Schwefelige Säure. Durch Sättigen von Wasser mit Schwefeligsäuregas.

Schwefelwasserstoffwasser. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser.

Kali- oder Natronlauge vom spec. Gewicht 1,3.

Kaliumcarbonat. 1 Thl. Salz auf 6 Thle. Wasser.

Kaliumsulfat. 1 : 10.

Kaliumacetat. 1 : 3.

Kaliumnitrit. 1 : 2.

Kaliumchromat. 1 : 10.

Kaliumbichromat. 1 : 10.

Jodkalium. 1 : 10.

Cyankalium. 1 : 5.

Ferrocyankalium. 1 : 12.

Ferricyankalium. 1 : 10. Zweckmässig vor dem Gebrauche frisch zu bereiten.

Rhodankalium. 1 : 10.

Natriumcarbonat. 3 Thle. krystallisirte oder 1 Thl. calcinirte Soda in 6 Thln. Wasser.

Natriumphosphat. 1 : 10.

Natriumacetat. 1 : 6.

Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96.

Ammoniumcarbonat. Durch Lösen von 1 Thl. Salz in 4 Thln. Wasser unter Hinzufügen von 1 Thl. Ammoniak.

Chlorammonium. 1 : 6.

Ammoniumoxalat. 1 : 24.

Ammoniummolybdat. 150 g krystallisirtes Ammoniummolybdat werden in 1 Liter Wasser gelöst und diese Lösung nach und nach in 1 Liter reine Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration gegossen. Um das Reagens aus Molybdänsäure zu bereiten, löst man 1 Thl. derselben in 8 Thln. Ammoniak und gibt diese Lösung zu 20 Thln. Salpetersäure.

Schwefelammonium. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in 3 Thle. Ammoniak bis zur Sättigung. Diese Flüssigkeit wird mit 2 Thln. Ammoniak von derselben Concentration versetzt.

Barytwasser. Durch Schütteln von Baryumhydroxyd mit Wasser, Stehenlassen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit.

Chlorbaryum. 1 : 10.

Baryumnitrat. 1 : 14.

Baryumacetat. 1 : 14.

Kalkwasser. Wie Barytwasser.

Chlorcalcium. 1 : 6.

Gypswasser. Durch Schütteln von Calciumsulfat mit dem 100fachen Gewicht Wasser.

Magnesiumsulfat. 1 : 10.

Bleiacetat. 1 : 10.

Bleinitrat. 1 : 12.

Silbernitrat. 1 : 15.

Quecksilberoxydulnitrat. Durch Lösen von 2 Thln. Salz in 7 Thln. mit Salpetersäure angesäuertem Wasser. Die Lösung wird über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt.

Quecksilberchlorid. 1 : 12.

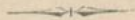
Kupfersulfat. 1 : 10.

Zinnchlorür. 1 : 6. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung ist über metallischem Zinn aufzubewahren.

Eisenchlorid. 1 : 5.

Platinchlorid. 1 : 5.

Goldchlorid. 1 : 12.



Register.

A.

Acetaldehyd 213.
Aceton 68. 206.
Aconitin 184.
Aepfelsäure 152.
Aether. Aethyläther 212.
Aethylalkohol 204.
Albumin 233.
Alizarin 231.
Alkalische Erden 103.
Alkaloide 165.
" Nachweis in organischen
Massen, Methode von Stas
196.
" Methode von Dragendorff
198.
" Trennung der, 193.
Alkohol 209.
Aloin 192.
Aluminium, s. Thonerde.
Ameisensäure 141.
Ammoniak 59. 68. 107.
Ammoniumalaun 22.
— molybdat 23.
— wolframat 24.
Amylalkohol 209.
Amylum 221.
Analyse, Methode der qualitativen 61.
Anilin 227.
Anthracen 230.
Antimon 28. 63. 69. 71. 76.
Arsen 64. 68. 91. 93.
Arsenige Säure 29. 64. 69. 93.
Arsensäure 31. 93.
Atropin 187.

Auflösen der Substanz 82.
Aufschliessen der Substanz 84.

B.

Baryum 38. 66. 103.
— carbonat 39.
— sulfat 40.
Benzoësäure 156.
Benzol 223.
Bernsteinsäure 155.
Beryllium 114.
Beschläge auf Porzellan 72.
Bittermandelöl 214.
Blei 7. 63. 71. 77. 95.
Bleiacetat 8.
Boraxperle, Verhalten der Substan-
zen gegen die, 78.
Borsäure 55. 133.
Brom 68.
Bromkalium 49.
Bromsäure 70. 131.
Bromwassersäure 49. 127.
Brucin 180.

C.

Cadmium 2. 69. 72. 77. 78. 95.
Caffein 190.
Calcium 34. 35. 103.
— carbonat 34.
— phosphat 35.
Carbolsäure 224.
Casein 235.
Cäsium 107.
Cer 113. 115.

Chinidin 183.
 Chinin 182.
 Chlor 68.
 Chlorammonium 59. 69.
 Chlorbaryum 38.
 Chlorige Säure 131.
 Chlorkalium 42.
 Chlorlithium 58.
 Chloroform 215.
 Chlorsäure 70. 129.
 Chlorstrontium 37.
 Chlorwasserstoffsäure 42. 127.
 Chondrin 233.
 Chromoxyd 21. 79. 98.
 Chromsäure 20. 64.
 Cinchonin 183.
 Citronensäure 150.
 Cocain 174.
 Codein 174.
 Colchicin 186.
 Conchinin 179.
 Coniin 170.
 Cyan 68.
 Cyankalium 45.
 Cyansäure 140.
 Cyanverbindungen 70.
 Cyanwasserstoffsäure 45. 136.

D.

Dextrin 222.
 Dextrose 218.
 Didym 113. 115.
 Digitalin 188.
 Dithionsäure 122.

E.

Eisen 10. 100.
 Eisenoxyd 11. 100.
 Eisenoxydul 11.
 Eiweiss 233.
 Erbium 113.
 Essigsäure 142.
 Essigsäurealdehyd 213.

F.

Fehling'sche Lösung 222.
 Ferricyanwasserstoffsäure 139.
 Ferrocyanwasserstoffsäure 138.
 Flammenfärbungen 80.
 Flammenreactionen 72.
 Fluorcalcium 36.
 Fluorwasserstoffsäure 36. 82. 129.
 Fuselöl 209.

G.

Gallusgerbsäure 162.
 Gallussäure 163.
 Gerbsäure 162.
 Glutin 232.
 Glycerin 210.
 Gold 71. 91.
 Gruppenreagentien, Verhalten der Alkaloide gegen, 166.
 Gruppenreagentien, Verhalten der Oxyde gegen, 86.
 Gruppenreagentien, Verhalten der Säuren gegen, 117.
 Gruppenreagentien, Verhalten der organ. Säuren gegen, 135.

H.

Harnsäure 159.
 Harnstoff 202.
 Hippursäure 158.
 Holzgeist 203.

I.

Indium 77. 87. 115. 116.
 Iridium 72. 108.

J.

Jod 68.
 Jodkalium 48.
 Jodquecksilber 68.
 Jodsäure 70. 131.
 Jodwasserstoffsäure 48. 68. 127.

K.

Kalium 42. 104.
 Kaliumbichromat 20.
 Kaliumhydroxalat 50.
 Kalium-Natriumtartrat 58.
 Kaliumnitrat 47.
 Kaliumnitrit 46.
 Kaliumsulfat 44.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 133.
 Kieselsäure 57. 132.
 Kobalt 15. 72. 79. 96.
 Kobaltnitrat 15.
 Kohlenoxyd 68.
 Kohlensäure 51. 70. 132.
 Krapproth 231.
 Kupfer 1. 71. 78. 95.

L.

Lanthan 113.
Leimarten 232.
Lithium 58.

M.

Magnesium 40. 104.
Magnesiumsulfat 40.
Manganoxydul 14.
Mangansäure 101.
Mangansuperoxyd 13.
Meconsäure 157.
Mennige 9.
Methylalkohol 203.
Milchsäure 144.
Milchzucker 221.
Mirbanöl 223.
Molybdän 72. 108.
Molybdänsäure 23.
Morphin 171.

N.

Naphtalin 230.
Narcotin 177.
Narcotin 176.
Natrium 51. 104.
Natriumbiborat 55.
Natriumcarbonat 51.
Natriumhyposulfit 56.
Natriumphosphat 53.
Natriumsilicat 57.
Natriumthiosulfat 56.
Nessler's Reagens 107.
Nickel 17. 72. 79. 97.
Nickelsulfat 17.
Nicotin 168.
Niobsäure 70. 113.
Nitrobenzol 223.
Nitroglycerin 211.
Nitroprussidwasserstoffsäure 140.

O.

Organische Verbindungen, Verhalten
bei der Vorprüfung 135.
Ortho-Oxybenzoësäure 160.
Osmium 107.
Oxalsäure 50. 100. 146.
Oxyde, Trennung der, 61.

P.

Palladium 107.
Papaverin 176.

Pentathionsäure 122.
Phenol 224.
Phosphorige Säure 124.
Phosphorsalzperle, Verhalten der
Substanzen gegen die, 79.
Phosphorsäure 53. 123.
Pikrinsäure 162.
Pikrotoxin 190.
Piperin 188.
Platin 72. 91. 108.
Proteinkörper 233.
Pseudotoluidin 229.
Purpurin 231.
Pyrogallussäure. Pyrogallol 164.
Pyrophosphorsäure 123.

Q.

Quecksilber 5. 68. 77. 94.
Quecksilberoxydnitrat 5.
Quecksilberoxydulnitrat 6.

R.

Reagentien, Concentration der, 236.
Rhodanwasserstoffsäure 139.
Rhodium 72. 111.
Rohrzucker 220.
Rosanilin 231.
Rubidium 107.
Ruthenium 111.

S.

Salicin 192.
Salicylsäure 160.
Salicylige Säure 160.
Salpetersäure 47. 125.
Salpetrige Säure 46. 68. 126.
Sauerstoff 68.
Schwefel 68. 123.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 139.
Schwefelige Säure 68. 120.
Schwefelkohlenstoff 120.
Schwefelsäure 44. 120.
—, Verhalten der Substanzen gegen
concentrirte, 81.
Schwefelwasserstoff 68. 123.
Selen 108.
Selensäure 120.
Silber 3. 71. 78. 95.
Solanin 189.
Stärke 221.
Strontium 37. 103.
Strychnin 178.

T.

Tannin 162.
 Tantalsäure 70. 113.
 Tellur 68. 72.
 Tetrathionsäure 122.
 Thallium 71. 116.
 Thebaïn 175.
 Thioschwefelsäure 56.
 Thonerde 22. 70. 100.
 Titansäure 70. 78. 113.
 Toluidin 228.
 Traubenzucker 218.
 Trinitrophenol 162.
 Trithionsäure 122.

U.

Ueberchlorsäure 130.
 Ueberjodsäure 132.
 Uebermangansäure 101.
 Unterchlorige Säure 131.
 Unterphosphorige Säure 125.
 Unterschwefelige Säure 121.
 Uranoxyd 25. 98.
 Uranoxydnitrat 25.

V.

Vanadin 108.
 Veratrin 185.
 Vorprüfung 67.

W.

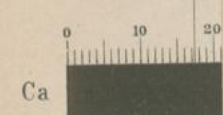
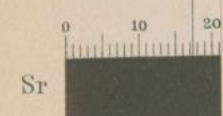
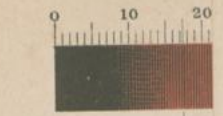
Weinsäure 147.
 Werksilber 3.
 Wismuth 9. 95.
 Wolfram 24. 72. 78. 108.

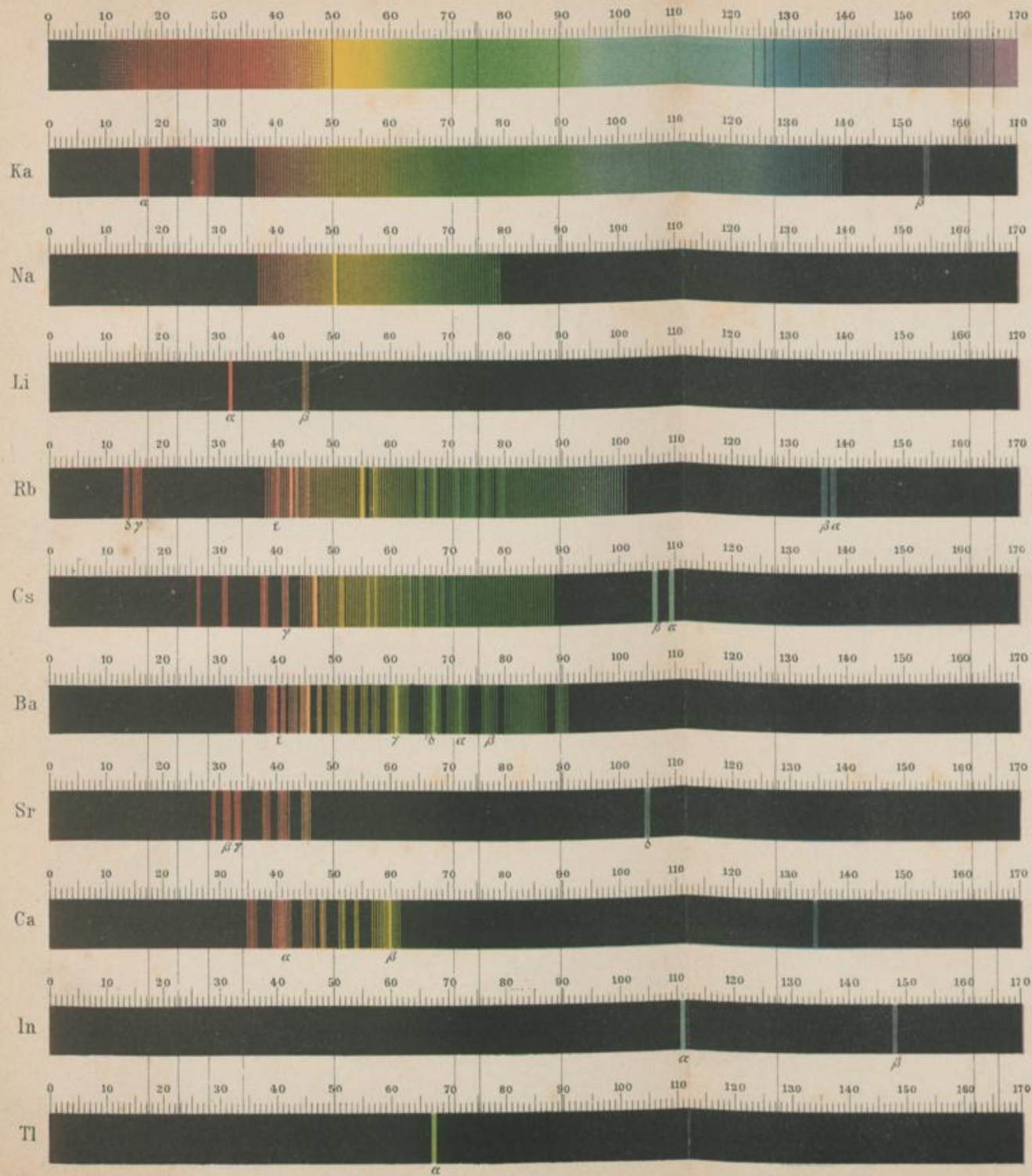
Y.

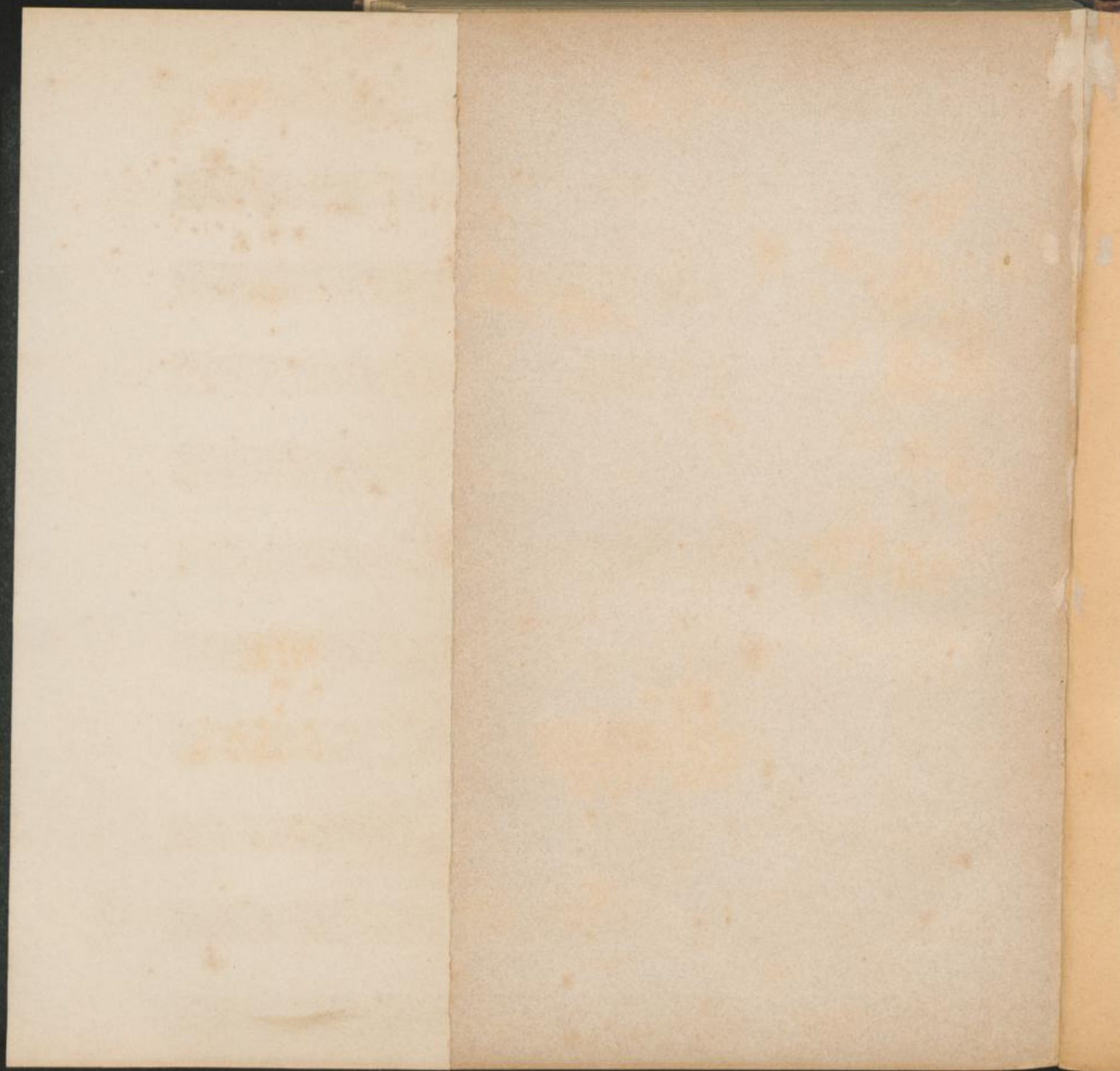
Yttrium 113. 115.

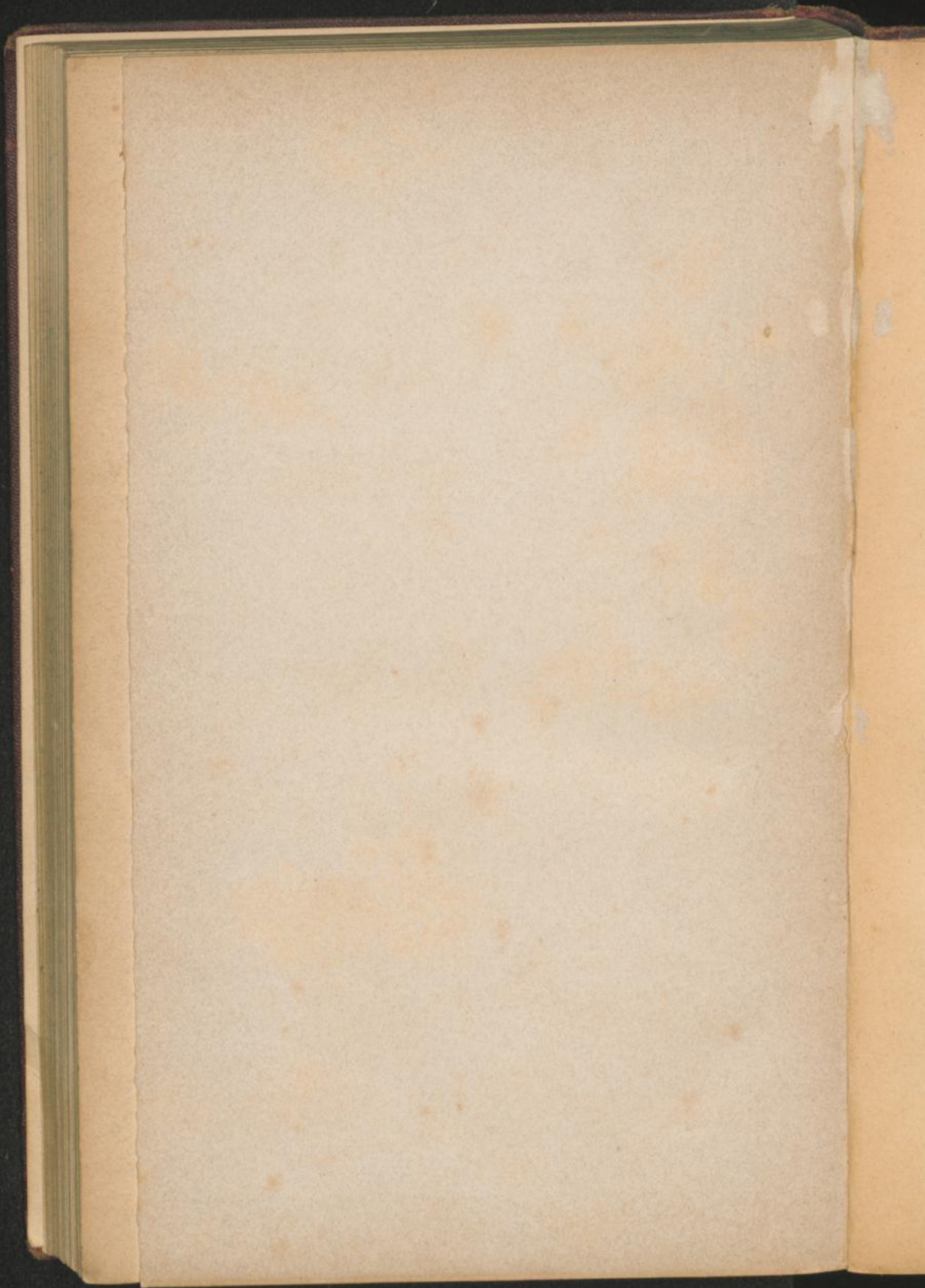
W.

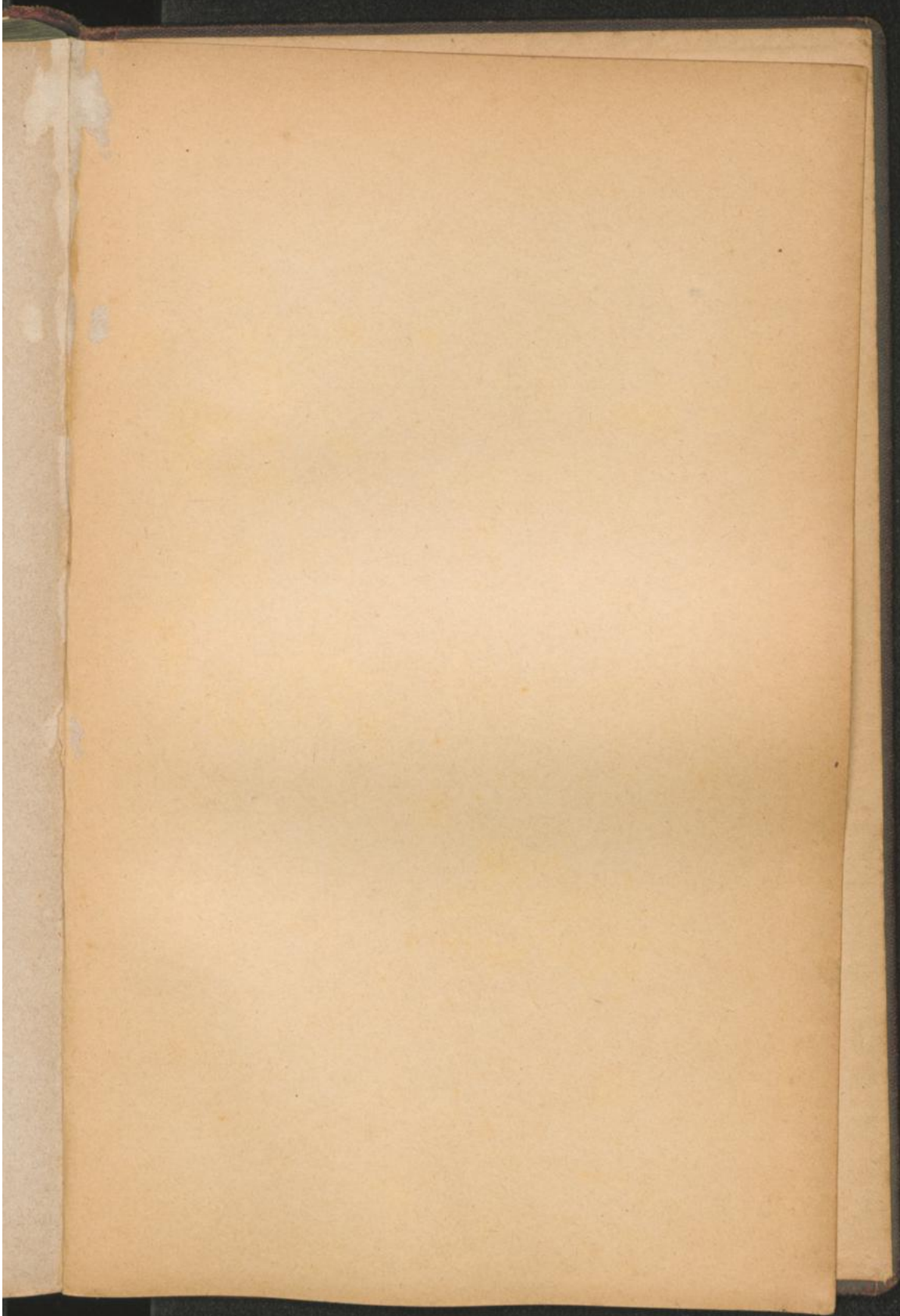
Zimmtsäure 161.
 Zink 18. 70. 72. 77. 101.
 Zinn 26. 71. 77. 101.
 Zinnoxid 27. 70. 92.
 Zinnoxidul 27. 92.
 Zirkon 113.

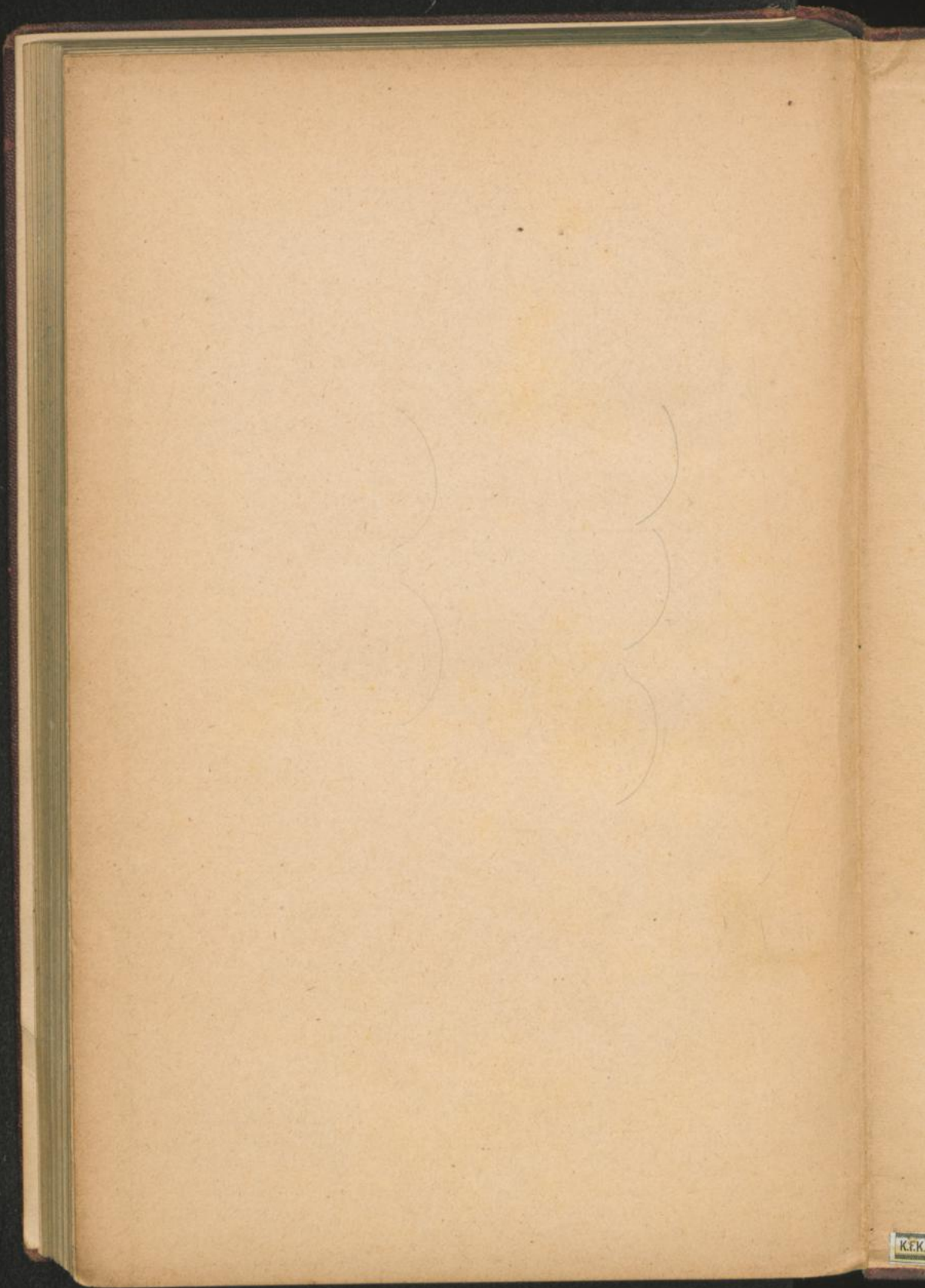












KEK

K.F.K. B.S.



