

Anleitung  
ZUR  
Qualitativen Analyse

VON  
Ernst Schmidt.

---

HALLE a. S.  
Verlag von Tausch & Grosse

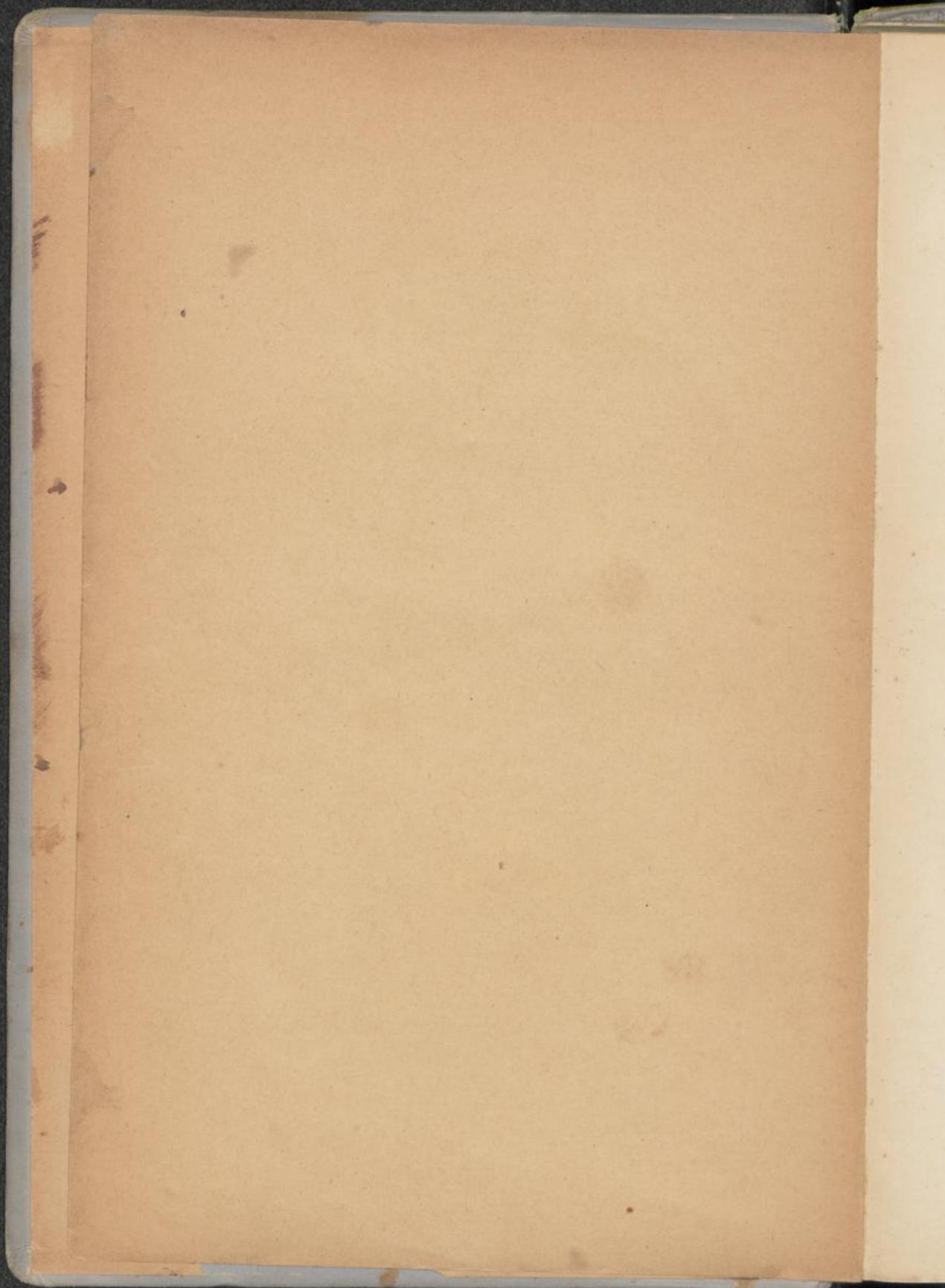
26

7/10 92

2.50

Dv 4509<sup>4</sup>

50  
J. H. Steiner. 1. XI. 1900  
stud. ph. w. m.



Anleitung  
zur  
**Qualitativen Analyse**

bearbeitet von

**Dr. Ernst Schmidt,**

Geh. Regierungsrath,  
o. Professor an der Universität Marburg.

---

Vierte Auflage.

---

Halle a. S.,  
Verlag von Tausch & Grosse.  
1896.

UNIVERSITY OF TORONTO  
— LIBRARY —  
1954-0087  
Y 4543

## Vorwort zur ersten Auflage.

Die nachstehende Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse macht keinen Anspruch darauf, neue Methoden in die analytische Chemie einzuführen, dieselbe beschränkt sich vielmehr auf eine übersichtliche, systematische Zusammenstellung derjenigen, meist zum Allgemeingut gewordenen Untersuchungsmethoden, welche beim langjährigen Unterricht in der qualitativen Analyse auch in der Hand des Anfängers als zuverlässig erkannt wurden.

Im Interesse der Uebersichtlichkeit ist in dieser Anleitung nur auf den Nachweis der bekannteren, in praxi häufiger vorkommenden Basen und Säuren, nicht dagegen auf seltenere Körper Rücksicht genommen. Trotzdem dürfte der aufmerksame Beobachter bei dem richtigen Verfolge des Gegebenen, sei es durch die Vorproben, sei es durch gewisse Abweichungen in dem Gesamtverhalten, leicht auch auf das Vorhandensein von selteneren Stoffen hingeführt werden, deren Natur alsdann mit Hilfe des Lehrers oder an der Hand ausführlicherer analytischer Werke festzustellen sein würde.

Die erste Abtheilung dieser Anleitung bezweckt eine Orientirung über das Verhalten der wichtigeren Basen und Säuren gegen Agentien überhaupt, die zweite Abtheilung dagegen eine Erörterung der anzuwendenden Methode der qualitativen Analyse. Die Begründung der angegebenen Untersuchungsmethoden bleibt der Thätigkeit des Lehrers, bezüglich dem eigenen Nachdenken des Arbeitenden vorbehalten.

Halle a. S., Januar 1884.

**Ernst Schmidt.**

### Vorwort zur zweiten Auflage.

Diese Anleitung zur qualitativen Analyse erscheint auf Wunsch mehrerer Fachgenossen zum ersten Male im Buchhandel, nachdem die erste, vor Jahresfrist als Manuscript gedruckte Auflage vergriffen ist. Die zweite Auflage dieses Werkchens hat gegen die erste nur in sofern eine Erweiterung erfahren, als anhangsweise auch die Reactionen einiger in der analytischen Praxis seltener vorkommenden Elemente und Verbindungen berücksichtigt sind.

Marburg, im Mai 1885.

Ernst Schmidt.

### Vorwort zur dritten Auflage.

Die dritte Auflage dieser Anleitung zur qualitativen Analyse hat gegen die zweite nur in sofern eine Erweiterung erfahren, als im Anhang, neben den Reactionen der in der analytischen Praxis seltener vorkommenden Elemente und Verbindungen, auch der im hiesigen Laboratorium gebräuchliche systematische Gang der Ausmittlung derselben eine Berücksichtigung erfahren hat. Im Uebrigen haben sich durch die Praxis nur kleine Aenderungen und Zusätze für dieses Werkchen als wünschenswerth herausgestellt.

Marburg, im Februar 1890.

Ernst Schmidt.

### Vorwort zur vierten Auflage.

Die vierte Auflage dieser Anleitung zur qualitativen Analyse unterscheidet sich kaum von der dritten, da sich durch die Praxis nur geringfügige Aenderungen und Zusätze als wünschenswerth herausgestellt haben.

Marburg, im Januar 1896.

Ernst Schmidt.

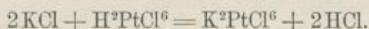
## Erste Abtheilung.

### Reactionen.

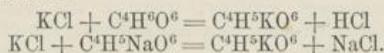
#### a. Reactionen der wichtigeren Basen.

##### 1. Kaliumverbindungen.

a) *Platinchlorid* (Platinchlorid-Chlorwasserstoff) erzeugt in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen, entweder sofort, oder nach einiger Zeit einen gelben, körnig-krySTALLINISCHEN Niederschlag von *Kaliumplatinchlorid*;  $K^2PtCl^6$ . Verdünnte Lösungen sind behufs Abscheidung letzteren Niederschlags, nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure, zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen und dann eventuell noch mit etwas Alkohol, worin das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist, zu versetzen; alkalische Lösungen sind zuvor mit Salzsäure anzusäuern:



b) *Weinsäure* oder besser noch *saures Natriumtartrat* scheiden aus nicht zu verdünnter, neutraler Lösung der Kaliumsalze, entweder sogleich, oder nach einiger Zeit einen körnig-krySTALLINISCHEN Niederschlag von *saurem Kaliumtartrat*:  $C^4H^5KO^6$ , ab. Alkalische Lösungen sind zuvor mit Essigsäure anzusäuern, freie Mineralsäuren enthaltende, zuvor mit Natriumacetatlösung zu versetzen.



c) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt allmählig durchscheinendes, dem Anschein nach amorphes *Kieselfluorkalium*:  $K^2SiF^6$ .

d) *Ueberchlorsäure* scheidet weisses, krySTALLINISCHES *Kaliumperchlorat*:  $KClO^4$ , ab.

e) *Pikrinsäure* erzeugt gelbes, krySTALLINISCHES *Kaliumpikrat*:  $C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OK$ .

f) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Kaliumsalze violett gefärbt, wenn dieselben am Ohr eines dünnen Platindrahtes in die Flamme eingeführt werden. Durch ein Kobaltglas oder ein mit Indigolösung gefülltes Prisma betrachtet, erscheint die Kaliumflamme carmoisinroth gefärbt; letztere Färbung tritt auch bei Gegenwart von Natriumsalzen auf, die andernfalls die Kaliumflamme leicht verdecken. Durch Befeuchten des zu prüfenden Salzes mit Salzsäure oder conc. Schwefelsäure wird häufig die Flammenfärbung verstärkt.

## 2. Natriumverbindungen.

a) *Kaliumpyroantimoniat* scheidet aus nicht zu verdünnten, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen sofort oder nach einiger Zeit einen körnig-krystallinischen Niederschlag von *Natriumpyroantimoniat*:  $\text{Na}^2\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7 + 6\text{H}^2\text{O}$ , ab. Reiben der Wände des Reagensglases mit einem Glasstabe beschleunigt die Abscheidung.



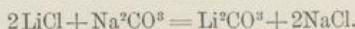
b) *Platinchlorid*, *Weinsäure*, *saures Kaliumtartrat*, *Ueberschlössäure* und *Pikrinsäure* fällen die Lösungen der Natriumverbindungen *nicht*.

c) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Natriumsalze intensiv gelb gefärbt, wenn letztere am Ohr eines dünnen Platindrahtes in dieselbe eingeführt werden. Durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprismat betrachtet, verschwindet die Färbung.

## 3. Lithiumverbindungen.

a) *Platinchlorid* und *Weinsäurelösung* verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung.

b) *Natrium-*, *Kalium-* und *Ammoniumcarbonatlösung* scheiden aus nicht zu verdünnten Lithiumsalzlösungen weisses *Lithiumcarbonat*:  $\text{Li}^2\text{CO}^3$ , aus.



c) *Natriumphosphat* scheidet weisses Lithiumphosphat:  $\text{Li}^2\text{PO}^4$ , aus.

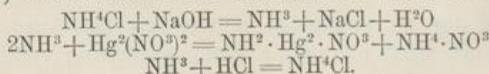


d) Die Lithiumsalze ertheilen der Flamme eine carminrothe Färbung, welche nicht durch Kaliumsalze, wohl aber durch Natriumsalze verdeckt wird. Bei Betrachtung durch eine dünne Schicht Indigolösung bleibt die Lithiumflamme sichtbar, während die Natriumflamme verschwindet. Durch dickere Schichten von Indigolösung oder durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet auch die Lithiumfärbung, wogegen die Kaliumflamme sichtbar bleibt.

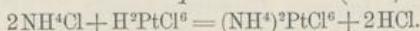
## 4. Ammoniumverbindungen.

a) Die Ammoniumverbindungen kennzeichnen sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (Erhitzen auf dem Platinbleche oder in einem unten geschlossenen Glasröhrchen — Glühröhrchen —).

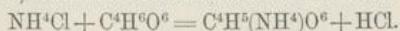
b) Beim Erwärmen mit *Natronlauge* entwickelt sich *Ammoniakgas*:  $\text{NH}^3$ , kenntlich am Geruch, an der Blaufärbung des befeuchteten rothen Lackmuspapiers, an der Schwarzfärbung eines mit neutraler Mercuronitratlösung befeuchteten Papierstreifens, sowie an den weissen Nebeln, welche sich von einem über die Mischung gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe entwickeln.



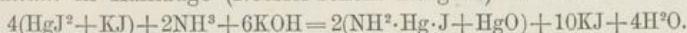
c) *Platinchlorid* erzeugt unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kaliumverbindungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von *Ammoniumplatinchlorid*:  $(\text{NH}^4)^2\text{PtCl}^6$ .



d) *Weinsäure* verursacht unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kaliumverbindungen allmählig eine Abscheidung von weissem, krystallinischem, *saurem Ammoniumtartrat*:  $\text{C}^4\text{H}^5(\text{NH}^4)\text{O}^6$ .



e) Sehr geringe Mengen von Ammoniumverbindungen oder von Ammoniak (z. B. im Trinkwasser) lassen sich durch die gelbe bis braunrothe Färbung nachweisen, welche auf Zusatz von 10—20 Tropfen einer Lösung von *Quecksilberjodid-Jodkalium* in Kalilauge (Nessler'schem Reagens)<sup>1</sup> eintritt.

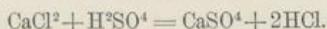


### 5. Calciumverbindungen.

a) *Ammonium-*, *Kalium-* oder *Natriumcarbonat* erzeugen weisse Niederschläge von *Calciumcarbonat*:  $\text{CaCO}^3$ .

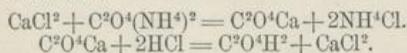


b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1:5) und *lösliche Sulfate* fallen nur in concentrirteren Calciumsalzlösungen weisses, krystallinisches *Calciumsulfat*:  $\text{CaSO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ ; verdünnte Lösungen werden erst nach längerer Zeit oder gar nicht gefällt. Im letzteren Falle findet auf Zusatz von Alkohol allmählig eine Fällung statt.



c) *Calciumsulfatlösung* (Gypswasser) veranlasst in den Lösungen der Calciumsalze *keine* Fällung.

d) *Oxalsäure* und *lösliche Oxalate* scheiden aus neutralen, ammoniakalischen und essigsäuren Calciumsalzlösungen weisses, pulveriges *Calciumoxalat*:  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$ , ab, welches sich nicht in Essigsäure oder Oxalsäure, wohl aber in Salzsäure oder Salpetersäure löst.



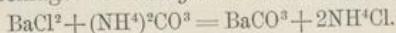
e) *Kaliumdichromat*, *Kaliumchromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Calciumsalze *nicht*.

f) Die leicht zersetzbaren Calciumverbindungen (Chlorcalcium, Calciumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme gelbroth.

1) In eine Lösung von 2,0 KJ in 5,0 H<sup>2</sup>O werde so lange HgJ<sup>2</sup> in kleinen Portionen eingetragen, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, sodann werden 20,0 H<sup>2</sup>O und 40,0 Kalilauge (1:2) zugefügt, und die Flüssigkeit nach dem Absetzen klar abgossen oder durch Asbest filtrirt.

### 6. Baryumverbindungen.

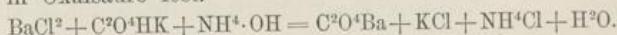
a) *Ammonium-*, *Kalium-* oder *Natriumcarbonat* erzeugen weisse Niederschläge von *Baryumcarbonat*:  $\text{BaCO}_3$ .



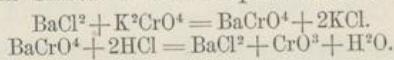
b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate*, auch *Calcium-* und *Strontiumsulfatlösung*, fallen feinpulveriges, in verdünnten Säuren unlösliches *Baryumsulfat*:  $\text{BaSO}^4$ .



c) *Saures Kaliumoxalat* verursacht in neutraler oder essigsaurer, nicht zu concentrirter Lösung keine Fällung; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich jedoch *Baryumoxalat*:  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ , aus, welches sich im frisch gefällten Zustande in Essigsäure und in Oxalsäure löst.



d) *Kaliumdichromat* und *Kaliumchromat* scheiden aus neutraler oder aus essigsaurer Lösung gelbes *Baryumchromat*:  $\text{BaCrO}^4$ , ab, welches unlöslich in Essigsäure und in Natronlauge, leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure ist.



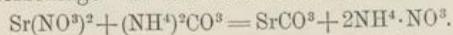
e) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt krystallinisches *Kieselfluorbaryum*:  $\text{BaSiF}^6$ , welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich ist. In verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach einiger Zeit; ein Zusatz von Alkohol beschleunigt dieselbe.



f) Die leicht zersetzbaren Baryumsalze (z. B. Chlorbaryum, Baryumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme gelbgrün.

### 7. Strontiumverbindungen.

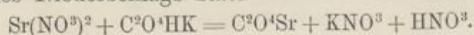
a) *Ammonium-*, *Kalium-* oder *Natriumcarbonat* erzeugen weisse Niederschläge von *Strontiumcarbonat*:  $\text{SrCO}_3$ .



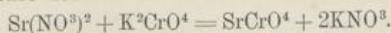
b) *Verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) und *lösliche Sulfate*, auch *Calciumsulfat-*, nicht aber *Strontiumsulfatlösung*, scheiden allmählig weisses, krystallinisches *Strontiumsulfat*:  $\text{SrSO}^4$ , ab.



c) *Saures Kaliumoxalat* fällt allmählig weisses *Strontiumoxalat*:  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Sr} + \text{H}^2\text{O}$ , welches in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich ist; auf Zusatz von Ammoniak findet eine Vermehrung des Niederschlags statt.



d) *Kaliumchromat* scheidet in neutraler Lösung allmählig gelbes *Strontiumchromat*:  $\text{SrCrO}_4$ , ab, welches in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist.



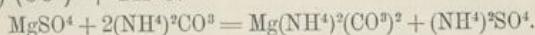
e) *Kaliumdichromat* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen Strontiumsalzlösungen *nicht*.

f) Leicht zersetzbare Strontiumsalze (z. B. Strontiumnitrat, Chlorstrontium) färben die nicht leuchtende Flamme carminroth; durch Kobaltglas betrachtet, erscheint dieselbe purpurroth.

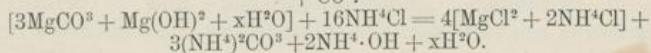
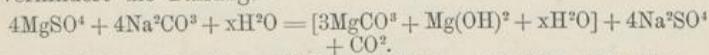
### 8. Magnesiumverbindungen.

a) *Ammoniumcarbonatlösung*  $[\text{NH}_4\text{HCO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  erzeugt zunächst keine Fällung; erst beim längeren Stehen oder beim Erwärmen tritt eine solche ein. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen tritt auch im letzteren Falle keine Ausscheidung eines Niederschlags ein (vgl. d).

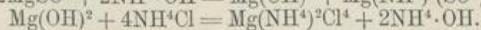
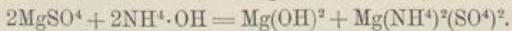
b) Concentrirte Lösung von *neutralem Ammoniumcarbonat*:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , erzeugt, im Ueberschusse angewendet, in ammoniumsalzfreien Magnesiumsalzlösungen allmählig einen weissen, krystallinischen Niederschlag von *Ammonium-Magnesiumcarbonat*:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .



c) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* scheiden weisses *Basisch-Magnesiumcarbonat* ab, welches sich auf Zusatz von Chlorammonium wieder löst. Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung.

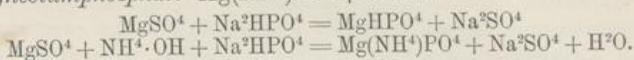


d) *Ammoniak* scheidet aus neutralen Magnesiumsalzlösungen nur einen Theil des Magnesiums als *Magnesiumhydroxyd*:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ab, während der andere Theil mit dem bei der Umsetzung gebildeten Ammoniumsalze sich zu einem löslichen Doppelsalze vereinigt. Letztere Doppelsalze werden durch Ammoniak nicht zerlegt, ebensowenig in der Kälte von den Hydroxyden und Carbonaten der Alkalimetalle. Die letzteren Reagentien verursachen daher in Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen keine Fällungen, bezüglich letztere verschwinden wieder, sobald man der Mischung Chlorammonium zusetzt.



e) *Natriumphosphat* erzeugt ohne Ammoniakzusatz nur in concentrirten Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag von *Mag-*

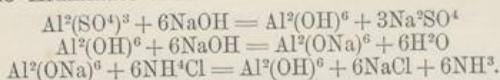
*nesiumphosphat*:  $\text{MgHPO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ . Setzt man der Magnesiumsalzlösung jedoch zunächst Chlorammoniumlösung (um die Abscheidung von Magnesiumhydroxyd durch Ammoniak zu verhüten) und dann Ammoniak zu, so bewirkt Natriumphosphat auch in sehr verdünnten Lösungen (in letzterem Falle erst nach einiger Zeit) einen körnig-krystallinischen Niederschlag von *Ammonium-Magnesiumphosphat*:  $\text{Mg}(\text{NH}^4)\text{PO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .



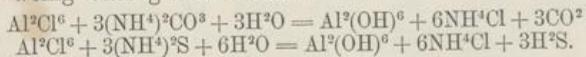
f) *Ammoniumoxalat* ruft nur in concentrirten Lösungen der Magnesiumsalze einen Niederschlag von *Magnesiumoxalat*:  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$ , hervor. Meist tritt diese Fällung erst nach längerem Stehen ein; Ammoniaksalze verzögern dieselbe oder verhindern sie bisweilen ganz.

## 9. Aluminiumverbindungen.

a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen einen weissen, gallertartigen Niederschlag von *Aluminiumhydroxyd*:  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ,<sup>1)</sup> welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels als *Kalium-* und *Natriumaluminat* wieder löst. Aus letzterer Lösung wird das Aluminiumhydroxyd durch Zusatz von Chlorammonium, oder, nach der Neutralisation mit Salzsäure, durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung wieder abgeschieden. Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt.



b) *Ammoniak-*, *Ammoniumcarbonat-* und *Schwefelammoniumlösung* scheiden ebenfalls gallertartiges *Aluminiumhydroxyd*:  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ , ab, welches sich in einem Ueberschusse der Fällungsmittel wenig oder gar nicht löst.



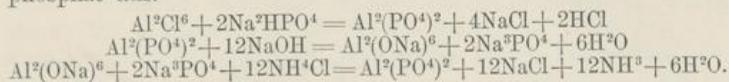
c) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* fällen ebenfalls weisses, gallertartiges, durch basisches Aluminiumsalz verunreinigtes *Aluminiumhydroxyd*:  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ; letzteres ist nur in einem grossen Ueberschusse der conc. Lösungen dieser Fällungsmittel löslich.



d) *Natriumphosphat* scheidet weisses, gallertartiges *Aluminiumphosphat*:  $\text{Al}^2(\text{PO}^4)^2$ , ab, welches in Kali- und Natronlauge, sowie in Essigsäure löslich ist. Chlorammonium scheidet

1) Verunreinigt durch basisches Aluminiumsalz.

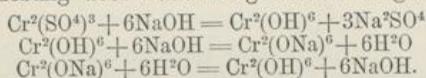
aus der Lösung in Kali- oder Natronlauge wieder Aluminiumphosphat aus.



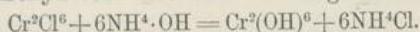
e) Glüht man ein Aluminiumsalz vor dem Löthrohre auf der Kohle, befeuchtet die dabei entstehende weisse, unschmelzbare Masse mit Kobaltnitratlösung, und glüht dieselbe dann abermals, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an (Thénard's Blau).

### 10. Chromi- (Chromoxyd-) Verbindungen.

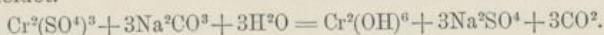
a) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ , ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst, durch Kochen der Lösung aber vollständig wieder ausgeschieden wird.



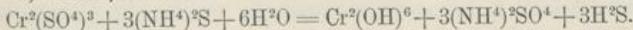
b) *Ammoniak* fällt blau- oder graugrünes *Chromhydroxyd*:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ , welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, zum Theil mit roth-violetter Farbe auflöst. Aus letzterer Lösung wird das Chromhydroxyd beim Kochen vollständig wieder abgeschieden.



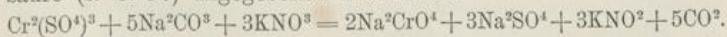
c) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* erzeugen einen grünen, bald bläulich werdenden Niederschlag von *Chromhydroxyd*:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ , welcher in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, sich beim Kochen der grünen Lösung aber wieder abscheidet.



d) *Schwefelammonium* scheidet *Chromhydroxyd*:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ , ab.



e) Schmilzt man eine Chromverbindung auf dem Platinbleche oder in einem Porcellantiegel mit *Natriumcarbonat* und *Kaliumnitrat*, so resultirt eine gelbe, Alkalichromat enthaltende Schmelze, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtriren eine gelbgefärbte Lösung liefert; letztere zeigt nach der Neutralisation mit Essigsäure oder mit Salpetersäure die unter Chromsäure (s. S. 36) angegebenen Reactionen.



f) Die *Phosphorsalzperle* wird durch Chromverbindungen in der oxydirenden und in der reducirenden Flamme grün gefärbt.

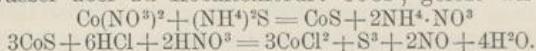
g) Die *Boraxperle* zeigt in der reducirenden Flamme eine grüne, in der oxydirenden Flamme eine gelbe Farbe.

### 11. Kobaltsalze.

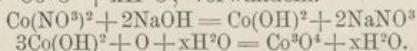
a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutralen Kobaltsalzlösungen nur einen Theil des Kobalts als schwarzes *Schwefelkobalt*:  $\text{CoS}$ , ab; bei Gegenwart freier Mineralsäuren tritt keine Fällung ein; bei Gegenwart von *Natriumacetat*, namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit, findet dagegen vollständige Ausfällung als Schwefelkobalt statt.



b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Schwefelkobalt*:  $\text{CoS}$ , welches in kalter verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist, von Königswasser aber zu Kobaltchlorür:  $\text{CoCl}^2$ , gelöst wird.



c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen aus Kobaltoxydulsalzlösungen in der Kälte blaue basische Salze, welche sich beim Kochen in schmutzig rosenrothes *Kobalthydroxydul*:  $\text{Co}(\text{OH})^2$ , und bei längerem Stehen in schmutzig olivengrünes *Kobalthydroxyduloxyd*:  $\text{Co}^3\text{O}^4 + x\text{H}^2\text{O}$ , verwandeln.

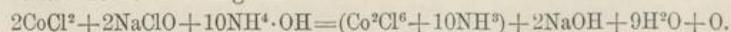


d) *Ammoniak* ruft in neutralen, ammoniaksalzfreien Lösungen die gleichen Fällungen wie Kalium- und Natriumhydroxyd hervor, dieselben lösen sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer grünlichen, an der Luft durch Oxydation sich bräunenden Flüssigkeit:  $[\text{Co}^2(\text{OH})^6 + 8\text{NH}^3]$ , fast vollständig wieder auf. In saurer oder Ammoniaksalz enthaltender Lösung bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, sondern nur eine rothe, bald braun werdende Färbung.

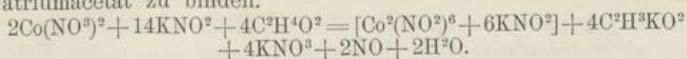
e) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* scheiden pfirsichblüthrothes *Basisch-Kobaltoxydulcarbonat* ab, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.

f) *Ammoniumcarbonat* fällt zunächst *Basisch-Kobaltoxydulcarbonat*, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht zu *Ammonium-Kobaltoxydulcarbonat*:  $\text{Co}(\text{NH}^4)^2(\text{CO}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ , auflöst.

g) Wird die sehr verdünnte mit Chlorammonium und wenig Ammoniak versetzte Kobaltlösung mit wenig Natriumhypochloritlösung gekocht, so nimmt die Flüssigkeit in Folge der Bildung von *Rosekobaltchlorid*:  $(\text{Co}^2\text{Cl}^6 + 10\text{NH}^3)$ , eine intensiv rothe Färbung an.



h) *Kaliumnitrit* im Ueberschusse, erzeugt in der Lösung eines neutralen Kobaltoxydulsalzes, nach Zusatz von Essigsäure, bei genügender Concentration sofort, in verdünnten Lösungen nach längerem Stehen, einen gelben, körnig-krystallinischen Niederschlag von *Kobaltoxydkaliumnitrit*:  $\text{Co}^2(\text{NO}^2)^6 + 6\text{KNO}^2$ . Da freie Mineralsäuren die Abscheidung des Niederschlags verhindern, so sind dieselben vor dem Essigsäurezusatz durch Neutralisation mit Natronlauge zu entfernen oder durch Zusatz von Natriumacetat zu binden.



i) *Natriumhypochloritlösung* scheidet aus neutralen Kobaltlösungen braunschwarzes *Kobalhydroxyd*:  $\text{Co}^2(\text{OH})^6$ , ab.

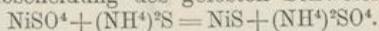
k) *Cyankalium* fällt bräunlich-weisses *Kobaltcyanür*:  $\text{Co}(\text{CN})^2$ , welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu *Kobaltcyanür-Cyankalium*:  $\text{Co}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$ , löst. Säuren scheiden aus letzterer Lösung  $\text{Co}(\text{CN})^2$  wieder ab. Kocht man jedoch diese Lösung in überschüssigem Cyankalium, bei Gegenwart von etwas freier Cyanwasserstoffsäure (Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure), so bildet sich *Kobaltcyanid-Cyankalium*:  $\text{Co}^2(\text{CN})^6 + 6\text{KCN}$ , in dessen Lösung Säuren, Chlor- und Bromwasser keine Fällung mehr bewirken (Unterschied vom Nickel).

l) Die *Phosphorsalzperle* und die *Boraxperle* werden durch Kobaltverbindungen, sowohl in der oxydirenden, wie auch in der reducirenden Flamme intensiv blau gefärbt.

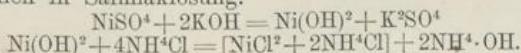
## 12. Nickelverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* verhält sich gegen die Nickelsalze ebenso wie gegen die Kobaltverbindungen.

b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Schwefelnickel*:  $\text{NiS}$ , welches sich in überschüssigem gelbem Schwefelammonium in kleiner Menge mit brauner Farbe löst, in kalter, verdünnter Salzsäure dagegen fast unlöslich ist. Diese braune Lösung zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, unter Abscheidung des gelösten Schwefelnickels.



c) *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* scheiden apfelgrünes *Nickelhydroxydul*:  $\text{Ni}(\text{OH})^2$ , ab, unlöslich in überschüssigem Alkali, löslich in Salmiaklösung.



d) *Ammoniak* bewirkt in neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene apfelgrüne Fällung von *Nickelhydroxydul*:  $\text{Ni}(\text{OH})^2$ , welches in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist:  $\text{Ni}(\text{O}\cdot\text{NH}^4)^2$ . In sauren oder

Ammoniak Salz enthaltenden Lösungen entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag (Doppelsalzbildung z. B.  $\text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ).

e) *Kalium-* oder *Natriumcarbonat* scheiden apfelgrünes *Basisch-Nickeloxydulcarbonat* ab, welches im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löslich ist.

f) *Ammoniumcarbonat* scheidet zunächst apfelgrünes *Basisch-Nickeloxydulcarbonat* ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlich-blauer Farbe zu *Ammonium-Nickeloxydulcarbonat*:  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , löst.

g) *Kaliumnitrit* fällt Nickelsalze unter den unter Kobalt angegebenen Bedingungen *nicht*.

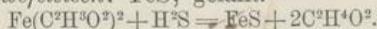
h) *Cyankalium* scheidet grünliches *Nickelcyanür*:  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer bräunlich-gelben,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$  enthaltenden Flüssigkeit löst. Säuren scheiden aus dieser Lösung, auch nach dem Kochen, wiederum  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  aus. Auf Zusatz von starker Natronlauge und etwas Bromwasser scheidet sich alles Nickel allmählig als schwarzes Hydroxyd:  $\text{Ni}^2(\text{OH})_6$ , aus.

i) Die *Phosphorsalzperle* färbt sich durch Nickelsalze in der oxydirenden und in der reducirenden Flamme röthlich, eine Färbung, die beim Erkalten blässer wird, bisweilen sogar ganz verschwindet.

k) Die *Boraxperle* erscheint in der oxydirenden Flamme ebenso, wie die Phosphorsalzperle gefärbt, in der reducirenden Flamme nimmt sie in Folge einer Ausscheidung von metallischem Nickel eine graue Färbung an. Ein Zusatz von etwas Zinnfolie begünstigt diese Reduction.

### 13. Ferro- (Eisenoxydul-) Verbindungen.

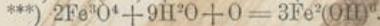
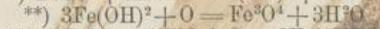
a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in sauren Lösungen der Eisenoxydulsalze keine Fällung, nur Ferrosalze schwacher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, werden theilweise in Gestalt von schwarzem *Schwefeleisen*:  $\text{FeS}$ , gefällt.



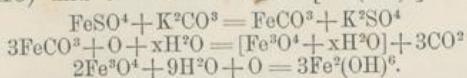
b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches, in Salzsäure leicht lösliches *Schwefeleisen*:  $\text{FeS}$ .



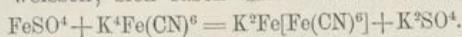
c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie auch *Ammoniak* scheiden aus reinen, oxydsalzfren Ferrosalzen weisses\*), schnell schmutzig grün\*\*) und schliesslich rothbraun\*\*\*) werdendes *Eisenhydroxydul*:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ab.



d) Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen aus oxydsalzfreien Ferrosalzlösungen zunächst weisses *Ferrocyanat*:  $\text{FeCO}_3$ , welches sich an der Luft allmählig schmutzig grün ( $\text{Fe}^3\text{O}_4 + x\text{HO}$ ) und endlich rothbraun [ $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ ] färbt.



e) *Ferrocyankalium* erzeugt in saurer oxydsalzfreier Lösung einen weissen, sich rasch blau färbenden Niederschlag.



f) *Ferricyankalium* giebt einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge unter Abscheidung von Eisenhydroxydul löslichen Niederschlag von *Turnbull's Blau*:  $\text{Fe}^2(\text{CN})^{12}$ .

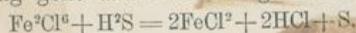


g) *Gerbsäure-* und *Rhodankaliumlösung* verändern die Lösungen der oxydsalzfreien Ferrosalze *nicht*.

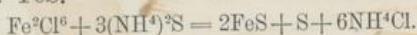
h) Die *Phosphorsalzperle* färbt sich in der oxydirenden Flamme gelblich-roth bis dunkelroth; beim Erkalten verliert sich diese Färbung zum grossen Theil. In der reducirenden Flamme nimmt die Perle eine grünliche Färbung an, oder wird farblos.

#### 14. Ferri- (Eisenoxyd-) Verbindungen.

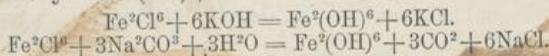
a) *Schwefelwasserstoff* reducirt die Ferrisalze unter Abscheidung von Schwefel zu Ferrosalzen; die gelbe oder braunrothe Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über.



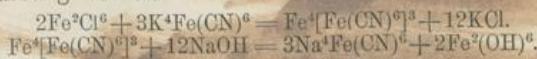
b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes, schwefelhaltiges *Schwefeleisen*:  $\text{FeS}$ .



c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* und *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* scheiden rothbraunes Eisenhydroxyd:  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ , ab.

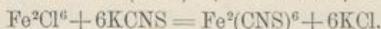


d) *Ferrocyankalium* fällt in Salzsäure unlösliches, in Kali- oder Natronlauge, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, lösliches *Berlinerblau*:  $\text{Fe}^7(\text{CN})^{18}$ ; *Ferricyankalium* ruft nur eine braunrothe Färbung hervor.



e) *Gerbsäurelösung* verursacht eine blauschwarze, *Rhodankalium* eine blutrothe, beim Schütteln mit Aether in letzteren

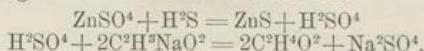
übergehende Färbung (*Eisenrhodanid*:  $\text{Fe}^2(\text{CNS})^6$ , bez. einer Doppelverbindung desselben:  $\text{Fe}^2(\text{CNS})^6 + 18\text{KCNS} + 8\text{H}^2\text{O}$ ).



f) Die *Phosphorsalzperle* verhält sich wie bei den Ferrosalzen.

### 15. Zinkverbindungen.

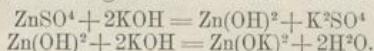
a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der neutralen Zinksalze nur unvollständig; ist die Lösung zuvor mit einer genügenden Menge von Salzsäure versetzt, so tritt überhaupt keine Fällung ein. Schwefelwasserstoff fällt die Zinksalze nur dann vollständig in Gestalt von weissem Schwefelzink aus, wenn die Säure, woran das Zink gebunden ist, eine schwache ist (z. B. Essigsäure), oder wenn die betreffende Lösung mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt ist.



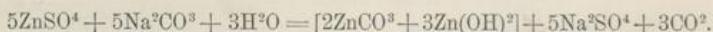
b) *Schwefelammonium* fällt weisses *Schwefelzink*:  $\text{ZnS}$ , welches unlöslich in ätzenden Alkalien, leicht löslich in Salzsäure ist.



c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* scheiden weisses *Zinkhydroxyd*:  $\text{Zn}(\text{OH})^2$ , ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

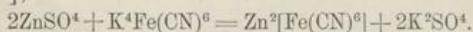


d) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* fällen weisses *Basisch-Zinkcarbonat*, welches in einem Ueberschusse der Fällungsmittel unlöslich ist.



e) *Ammoniumcarbonat* fällt ebenfalls *Basisch-Zinkcarbonat*, dasselbe wird jedoch von einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich unter Zusatz von Ammoniak, als *Ammonium-Zinkcarbonat*:  $\text{Zn}(\text{NH}^4)^2(\text{CO}^3)^2 + \text{aqu.}$  wieder gelöst.

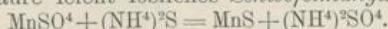
f) *Ferrocyankalium* scheidet weisses, in Salzsäure und in Ammoniak unlösliches, in Kalilauge lösliches *Ferrocyanzink*:  $\text{Zn}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]$ , ab.



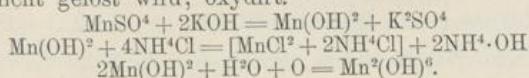
g) Mit *Natriumcarbonat* auf *Kohle* in der reducirenden Flamme geglüht, liefern die Zinksalze einen weissen, in der Hitze gelben Beschlag von Zinkoxyd:  $\text{ZnO}$ . Dieser Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reducirenden Flamme angeblasen wird. Befeuchtet man denselben mit stark verdünnter Cobaltnitratlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt er sich grün: *Rinnmann's Grün*.

## 16. Manganverbindungen.

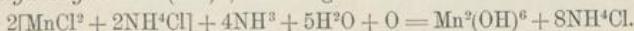
a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Mangansalze nicht; *Schwefelammonium* scheidet fleischrothes, in Salzsäure und in Essigsäure leicht lösliches *Schwefelmangan*:  $\text{MnS}$ , ab.



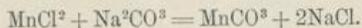
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden aus den Lösungen der Manganoxydulsalze weisses, in einem Ueberschusse der Fällungsmittel unlösliches, in Salmiaklösung lösliches *Manganhydroxydul*:  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , ab. An der Luft nimmt letzterer Niederschlag allmähig eine braunrothe Farbe an, indem er sich theilweise zu *Manganhydroxyd*:  $\text{Mn}^2(\text{OH})_6$ , welches von Salmiaklösung nicht gelöst wird, oxydirt.



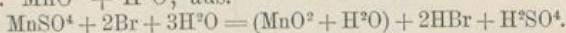
c) *Ammoniak* scheidet aus neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen das Mangan nur theilweise als *Manganhydroxydul*:  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , aus. Enthält die Manganlösung freie Säure oder Ammoniaksalze, so entsteht zunächst kein Niederschlag, indem das Mangan durch die gebildeten oder bereits vorhandenen Ammoniaksalze als Doppelsalz (z. B.  $\text{MnCl}^2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) in Lösung gehalten wird. Bei Luftzutritt färben sich jedoch die ammoniakalischen Manganlösungen unter Abscheidung von *Manganhydroxyd*:  $\text{Mn}^2(\text{OH})_6$ , allmähig braun.



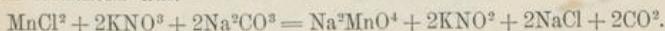
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* fällen weisses, an der Luft sich kaum veränderndes *Mangancarbonat*:  $\text{MnCO}_3$ .



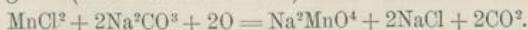
e) *Bromwasser* scheidet nach Zusatz von Natriumacetat, namentlich beim Erwärmen, braunschwarzes *Mangansuperoxydhydrat*:  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , aus.



f) Mit *Soda* und *Salpeter* auf dem Platinbleche geschmolzen, liefern die Manganverbindungen eine grüne, *Alkalimanganat* enthaltende Schmelze; letztere Färbung tritt namentlich nach dem Erkalten auf.



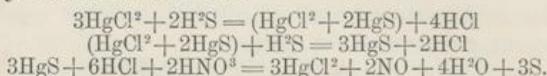
g) Eine am Platindrahte befindliche *Sodaperle* färbt sich durch Mangansalz beim längeren Erhitzen in der oxydirenden Flamme grün (nach dem Erkalten).



h) Die *Phosphorsalzperle* und die *Boraxperle* werden durch Mangansalze in der oxydirenden Flamme amethystroth gefärbt; in der reducirenden Flamme verschwindet die Färbung wieder.

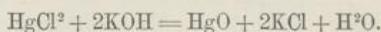
### 17. Mercuri- (Quecksilberoxyd-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht in geringer Menge zunächst einen weissen, aus einer Doppelverbindung des betreffenden Quecksilberoxydsalzes mit Quecksilbersulfid bestehenden Niederschlag. Bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird dieser weisse Niederschlag allmählig gelb, braun und schliesslich schwarz gefärbt, indem als Endprodukt schwarzes *Quecksilbersulfid*:  $\text{HgS}$ , resultirt. Letzteres ist in Schwefelammonium, in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich; Königswasser löst es als Quecksilberchlorid auf.

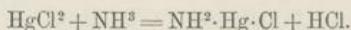


b) *Schwefelammonium* verhält sich wie Schwefelwasserstoff.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen gelbes *Quecksilberoxyd*:  $\text{HgO}$ .



d) *Ammoniak* scheidet weisse, stickstoffhaltige Verbindungen ab, z. B.:

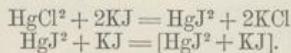


e) *Ammoniumcarbonat* verhält sich ähnlich wie Ammoniak.

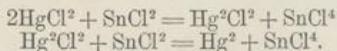
f) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* fällen rothbraunes *Basisch-Mercuricarbonat*, bez. *Quecksilberoxychlorid*.

g) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fällen die Mercurisalze nicht.

h) *Jodkalium* erzeugt einen scharlachrothen Niederschlag von *Quecksilberjodid*:  $\text{HgJ}^2$ , welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels farblos löslich ist.

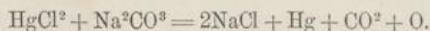


i) *Zinnchlorür* scheidet zunächst weisses *Quecksilberchlorür*:  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ , aus, welches sich durch Einwirkung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, namentlich in der Wärme, grau färbt.



k) Auf *Kupferblech* erzeugen die Quecksilberoxydsalze einen grauweissen, beim Reiben silberweiss werdenden Fleck.

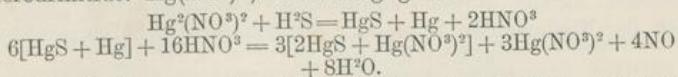
l) Mit trockenem *Natriumcarbonat* in einem Glasröhrchen erhitzt, bildet sich ein Sublimat von metallischem Quecksilber.



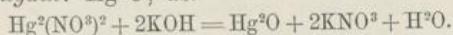
m) Bei stärkerem Erhitzen (s. S. 2; 4 a) verflüchtigen sich die Mercuriverbindungen vollständig.

### 18. Mercurio- (Quecksilberoxydul-) Verbindungen.

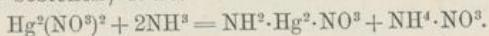
a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen ein schwarzes Gemenge von *Quecksilbersulfid* und *metallischem Quecksilber*. Durch Kochen mit starker Salpetersäure entsteht die weisse, unlösliche Verbindung  $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}^3)^2$ , während Mercurinitrat:  $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$ , in Lösung geht.



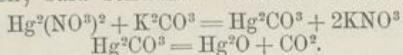
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden schwarzes *Quecksilberoxydul*:  $\text{Hg}^2\text{O}$ , ab.



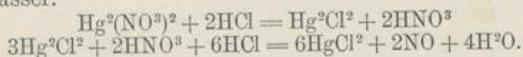
c) *Ammoniak* und *Ammoniumcarbonat* verursachen schwarze Fällungen, welche im Wesentlichen aus stickstoffhaltigen Verbindungen bestehen, z. B.:



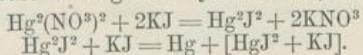
d) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* erzeugen einen schmutzig-weissen, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen, bald schwarz werdenden Niederschlag.



e) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* scheiden weisses, pulveriges *Quecksilberchlorür*:  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ , aus, unlöslich in kalter Salzsäure und Salpetersäure, löslich in Chlorwasser und in Königswasser.



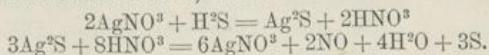
f) *Jodkalium* scheidet grünlich-gelbes *Quecksilberjodür*:  $\text{Hg}^2\text{J}^2$ , aus, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Abscheidung von Quecksilber, farblos löst.



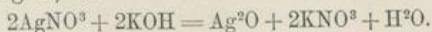
g) Gegen *Zinnchlorür*, *Kupfer* und trockenes *Natriumcarbonat*, sowie beim Erhitzen verhalten sich die Mercurosalze wie die Mercuriverbindungen.

### 19. Silberverbindungen.

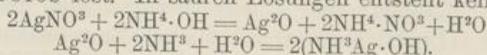
a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen schwarzes *Schwefelsilber*:  $\text{Ag}^2\text{S}$ , unlöslich in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium, löslich in kochender Salpetersäure.



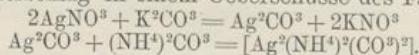
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden braunschwarzes *Silberoxyd*:  $\text{Ag}^2\text{O}$ , ab.



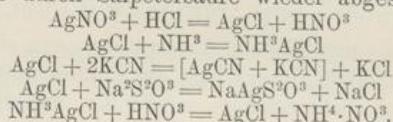
c) *Ammoniak* fällt in neutralen Lösungen zunächst braunes *Silberoxyd*, welches sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels farblos löst. In sauren Lösungen entsteht keine Fällung.



d) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* fällen gelbweisses *Silbercarbonat*:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , *Ammoniumcarbonat* verhält sich ebenso, nur löst sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.



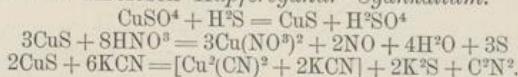
e) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* scheiden weisses, käsiges, am Licht violett werdendes *Chlorsilber* aus, welches unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak-, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung ist (in letzterer erst nach dem Auswaschen). Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Chlorsilber durch Salpetersäure wieder abgeschieden.



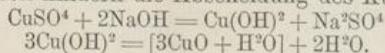
f) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* geglüht, liefern die Silberverbindungen ein weisses, ductiles Metallkorn ohne Beschlag. Letzteres wird durch erwärmte Chromsäurelösung roth gefärbt.

## 20. Kupferverbindungen.

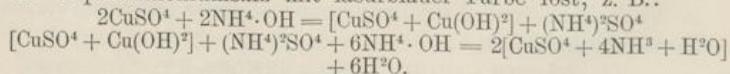
a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen blauschwarzes *Schwefelkupfer*:  $\text{CuS}$ , unlöslich in Salzsäure, in Schwefelkalium und Schwefelnatrium. Gelbes Schwefelammonium löst es in geringer Menge als *Kupfersulfid-Schwefelammonium*:  $2\text{CuS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}^6$ . Salpetersäure löst es zu Kupfernitrat:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Cyankalium zu farblosen *Kupfercyanür-Cyankalium*.



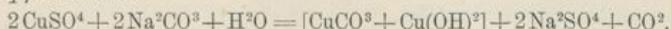
b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen einen blauen Niederschlag von *Kupferhydroxyd*:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , der beim Kochen schwarz wird. Zucker, Weinsäure, Glycerin und andere organische Substanzen hindern die Abscheidung des Kupferhydroxyds.



c) *Ammoniak* scheidet zunächst blaugrünes, basisches Salz aus, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels als Cupriammoniumsalz mit lasurblauer Farbe löst, z. B.:



d) *Natrium-* und *Kaliumcarbonat* fällen blaugrünes *Basisch-Kupfercarbonat*.



e) *Ammoniumcarbonat* scheidet blaugrünes, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels als *Kupfer-Ammoniumcarbonat*:  $(\text{NH}_3)_2\text{Cu}\cdot\text{Co}_3$ , mit lasurblauer Farbe lösliches *Basisch-Kupfercarbonat* ab.

f) *Cyankalium* ruft in neutralen Kupfersalzlösungen einen gelbgrünen Niederschlag von *Kupfercyanürcyanid*:  $\text{Cu}^3(\text{CN})^4$ , hervor, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu farblosem *Kupfercyanür-Cyankalium*:  $\text{Cu}^2(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$ , auflöst. Aus letzterer Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff *nicht* fällbar.

g) *Ferrocyankalium* scheidet rothbraunes, in Salzsäure unlösliches *Ferrocyankupfer*:  $\text{Cu}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ , ab.



h) *Metallisches Eisen* überzieht sich in schwach angesäuerten Kupfersalzlösungen allmählig mit einem rothen Ueberzuge von metallischem Kupfer.

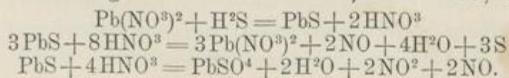
i) Die *Phosphorsalzperle* nimmt in der oxydirenden Flamme eine schön grüne Färbung an, in der reducirenden Flamme wird die Perle nach anhaltendem Blasen mit dem Löthrohre undurchsichtig und nimmt beim Erkalten in Folge der Ausscheidung von metallischem Kupfer eine rothbraune Farbe an. Durch Zusatz von etwas Zinnfolie wird letztere Erscheinung beschleunigt.

k) Die *Boraxperle* zeigt in der oxydirenden Flamme, heiss eine grüne, kalt eine blaue Färbung; in der reducirenden Flamme treten dieselben Erscheinungen wie in der Phosphorsalzperle auf.

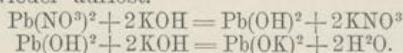
l) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* in der reducirenden Löthrohrflamme geglüht, liefern die Kupferverbindungen kupferrothe Metallfitter oder Körner, ohne Beschlag.

## 21. Bleiverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen schwarzes *Schwefelblei*:  $\text{PbS}$ , in kalten verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich. Kochende verdünnte Salpetersäure löst es als Bleinitrat, erwärmte rauchende Salpetersäure oxydirt es zu unlöslichem Bleisulfat:  $\text{PbSO}_4$ . In verdünnten, salzsäurehaltigen Bleisalzlösungen scheidet Schwefelwasserstoff zunächst rothes *Bleisulfochlorid*:  $\text{PbS} + \text{PbCl}_2$ , ab, welches bei weiterer Einwirkung in schwarzes *Schwefelblei*:  $\text{PbS}$ , übergeht.

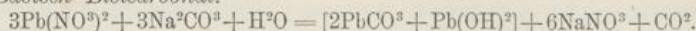


h) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen weisses *Blei-hydroxyd*:  $\text{Pb(OH)}_2$ , welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.



c) *Ammoniak* scheidet basisches, im Ueberschusse des Fällungsmittels fast unlösliches Bleisalz ab (aus Bleiacetatlösung erst nach einiger Zeit).

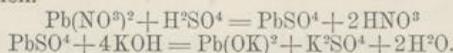
d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* fällen weisses *Basisch-Bleicarbonat*.



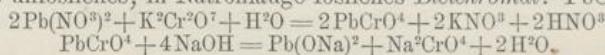
e) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* fällen weisses, krystallinisches, in viel kochendem Wasser lösliches *Chlorblei*:  $\text{PbCl}_2$ ; in sehr verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag.



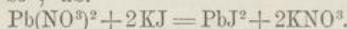
f) *Verdünnte Schwefelsäure* und *lösliche Sulfate* scheiden weisses, fast unlösliches Bleisulfat ab; letzteres ist in Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniumtartrat bei Gegenwart von Ammoniak löslich.



g) *Kaliumchromat* und *Kaliumdichromat* fällen gelbes, in Essigsäure unlösliches, in Natronlauge lösliches *Bleichromat*:  $\text{PbCrO}_4$ .



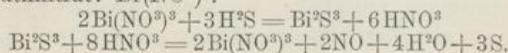
h) *Jodkalium* scheidet gelbes, in siedender Essigsäure lösliches *Jodblei*:  $\text{PbJ}_2$ , ab.



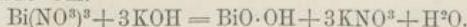
i) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* in der reducirenden Löthrohrflamme geglüht, liefern die Bleiverbindungen ein ductiles Metallkorn und einen gelben, aus Bleioxyd bestehenden Beschlag.

## 22. Wismuthverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen braunschwarzes *Schwefelwismuth*:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , unlöslich in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium, löslich in kochender Salpetersäure zu Wismuthnitrat:  $\text{Bi(NO}_3)_3$ .



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak* fällen weisses, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlösliches *Wismuthhydroxyd*:  $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ .



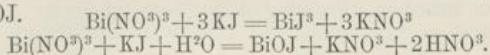
c) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* scheiden weisses *Basisch-Wismuthcarbonat* ab.

d) *Salzsäure* und *verdünnte Schwefelsäure* (1 : 5) fällen Wismuthsalzlösungen nicht.

e) *Kaliumchromat* fällt gelbes, in Natronlauge unlösliches *Wismuthchromat*:  $\text{Bi}^2(\text{CrO}^4)^3$ .



f) *Jodkalium* fällt braunrothes *Jodwismuth*:  $\text{BiJ}^3$ , bez. *Oxyjodid*:  $\text{BiOJ}$ .



g) *Wasser* fällt aus den Lösungen der Wismuthsalze in möglichst wenig Säure schwer- oder unlösliche *basische Salze*. Chlorammonium befördert deren Abscheidung. Diese basischen Salze sind unlöslich in Weinsäure und in Kalilauge; Schwefelammonium schwärzt dieselben.

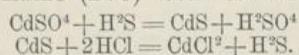


h) Eine Lösung von *Zinnchlorür* in *Kali-* oder *Natronlauge*, im *Ueberschuss* zu einer Wismuthsalzlösung zugesetzt, scheidet schwarzes *Wismuthoxydul*:  $\text{BiO}$ , aus.

i) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* in der *reducirenden Löhrohrflamme* geglüht, liefern die Wismuthverbindungen ein sprödes Metallkorn mit gelbem, aus Wismuthoxyd bestehendem Beschlage.

### 23. Cadmiumverbindungen.

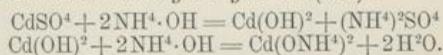
a) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen gelbes, in Schwefelammonium und in kalten verdünnten Säuren unlösliches *Schwefelcadmium*:  $\text{CdS}$ . Conc. Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) lösen es auf.



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weisses, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches *Cadmiumhydroxyd*:  $\text{Cd}(\text{OH})^2$ , ab.



c) *Ammoniak* fällt weisses, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches *Cadmiumhydroxyd*:  $\text{Cd}(\text{OH})^2$ .

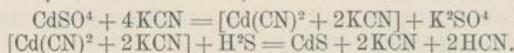


d) *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* scheiden weisses *Cadmiumcarbonat*:  $\text{CdCO}^3$ , aus, welches in einem Ueberschusse der Fällungsmittel *nicht* löslich ist.



e) *Cyankalium* erzeugt in neutraler oder ammoniakalischer Lösung einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu *Cadmiumcyanid-Cyankalium*:  $\text{Cd}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$ , löslichen

Niederschlag. Schwefelwasserstoff scheidet aus dieser Lösung gelbes *Schwefelcadmium*: CdS, ab.



f) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* in der reducirenden Flamme geglüht, liefern die Cadmiumverbindungen, ohne Metallkorn, einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd.

#### 24. Arsenverbindungen.

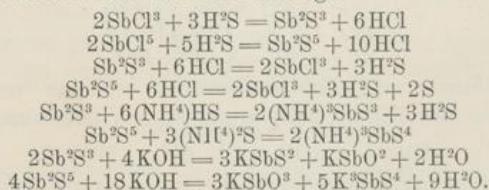
a) Mit *Natriumcarbonat* und *Cyankalium* im Glühröhrchen erhitzt, liefern die Arsenverbindungen einen glänzenden Spiegel von Arsen.

b) Auf der *Kohle* in der Reductionsflamme erhitzt, liefern die Arsenverbindungen Knoblauchgeruch und häufig auch einen weissen Beschlag von Arsenigsäureanhydrid:  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

*Weitere Reactionen* siehe S. 28 und S. 29 unter arseniger Säure und Arsensäure.

#### 25. Antimonverbindungen.

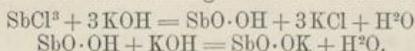
a) *Schwefelwasserstoff* fällt aus Antimonoxysalzlösungen orangerotes *Antimonsulfür*:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , aus Antimonsäurelösungen orangerotes *Antimonsulfid*:  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Antimonsulfür ist ganz, Antimonsulfid nahezu unlöslich in Ammoniumcarbonat und in kalten verdünnten Säuren; beide sind löslich in kochender Salzsäure, in Schwefelammonium und in Kalilauge.



Salzsäure scheidet aus den Lösungen des  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  in Kalilauge oder Schwefelammonium wieder  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  ab.

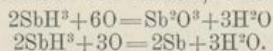
b) *Schwefelammonium* verhält sich wie Schwefelwasserstoff, der Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen aus Antimonoxysalzen weisse *metantimonige Säure*:  $\text{SbO}\cdot\text{OH}$ , welche sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

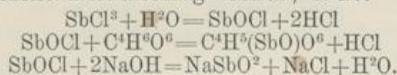


d) *Zink, Eisen* und auch *Zinn* scheiden aus salzsäurehaltigen Antimonlösungen schwarzes Antimonpulver aus. Bringt man die Antimonlösung auf ein Platinblech und legt alsdann in die Lösung ein kleines Zink- oder Zinnkorn (Zinnfolie, die zu einer kleinen Kugel zusammengedreht ist), so bekleidet sich das Platinblech durch die ganze Flüssigkeit mit einem schwarzen, festhaftenden, in Salzsäure unlöslichen Ueberzuge von Antimon.

e) *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* erzeugen (im Marshschen Apparate) *Antimonwasserstoff*:  $\text{SbH}^3$ . Das entweichende Gas brennt mit bläulich-grüner Flamme zu Antimonoxyd. Kühlt man die Flamme jedoch durch Hineinhalten einer Porzellanschale ab, so beschlägt letztere mit einem tiefschwarzen, matten Flecke von Antimon, welcher sich in Natriumhypochloritlösung *nicht* auflöst (Unterschied vom Arsen, s. S. 28).



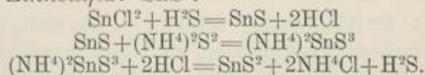
f) Die Lösung der Antimonverbindungen in Salzsäure wird durch Wasser weiss gefällt; in Weinsäure und in Natronlauge ist der entstandene Niederschlag löslich, z. B.:



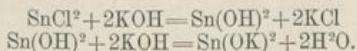
g) Mit *Natriumcarbonat* oder besser mit *Cyankalium* auf der *Kohle* in der Reductionsflamme geglüht, liefern die Antimonverbindungen rauchende, spröde Metallkörner und einen weissen, aus Antimonoxyd bestehenden Beschlag. Bisweilen bekleiden sich die Metallkörner beim Erkalten mit einem Krystallnetze von Antimonoxyd.

## 26. Stanno- (Zinnoxidul-) Verbindungen.

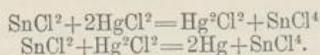
a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag von *Zinnsulfür*:  $\text{SnS}$ , unlöslich in farblosem, löslich in gelbem Schwefelammonium. Aus letzterer Lösung fällt Salzsäure gelbes *Zinnsulfid*:  $\text{SnS}^2$ .



b) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammoniak*, *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumcarbonat* fällen weisses Zinnoxidul:  $\text{Sn}(\text{OH})^2$ , im Ueberschusse der ersteren Fällungsmittel löslich.



c) *Quecksilberchlorid* erzeugt einen weissen Niederschlag von *Quecksilberchlorür*:  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ , der bei Gegenwart von überschüssigem Zinnoxidulsalz, namentlich in der Wärme, grau wird.

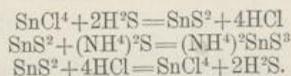


d) *Zink* scheidet graues, schwammiges, das Zink einhüllendes Zinn ab; auf dem Platinbleche selbst (vgl. 25, d.) entsteht kein schwarzer, anhaftender Ueberzug, sondern nur obige Abscheidung. Letztere ist in Salzsäure löslich. *Zinn* ruft keine derartige Ausscheidung hervor.

e) Mit *Natriumcarbonat* oder besser mit *Natriumcarbonat* und *Cyankalium* in der reducirenden Flamme auf Kohle geglüht, liefern die Zinnverbindungen weisse, ductile Metallkörner und einen weissen Beschlag von Zinnoxid.

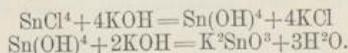
## 27. Stanni- (Zinnoxid-) Verbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt gelbes *Zinnsulfid*:  $\text{SnS}^2$ , unlöslich in Ammoniumcarbonat, löslich in farblosem und in gelbem Schwefelammonium, sowie in erwärmter starker Salzsäure.

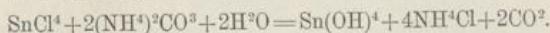


b) *Schwefelammonium* fällt zunächst gelbes *Zinnsulfid*:  $\text{SnS}^2$ , welches sich alsdann in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* scheiden weisses, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches *Zinnhydroxyd*:  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , aus.

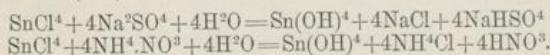


d) *Ammoniak-* und *Ammoniumcarbonat* fallen weisses *Zinnhydroxyd*:  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.



e) *Kalium-* und *Natriumcarbonat* scheiden ebenfalls weisses Zinnhydroxyd:  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ , ab, letzteres löst sich in überschüssigem Kaliumcarbonat vollständig, in Natriumcarbonat nur theilweise auf.

f) *Natriumsulfat* und *Ammoniumnitrat* fallen weisses *Zinnhydroxyd*:  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ .

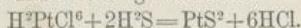


g) *Quecksilberchlorid* ruft keine Fällung hervor.

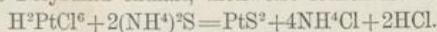
h) Gegen *Zink*, *Eisen* und *Zinn*, sowie auf der *Kohle* verhalten sich die Stannverbindungen wie die Stannoverbindungen.

## 28. Platinverbindungen.

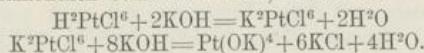
a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt anfänglich nur eine braune Färbung, allmählig, besonders beim Erwärmen, entsteht jedoch ein braunschwarzer Niederschlag:  $\text{PtS}^2$ , welcher unlöslich in Salzsäure, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser ist.



b) *Schwefelammonium* scheidet ebenfalls *Platinsulfid*:  $\text{PtS}^2$ , ab, welches jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich, wenn letzteres Polysulfid enthält, theilweise löslich ist.



c) *Kaliumhydroxyd* erzeugt einen gelben Niederschlag von *Kaliumplatinchlorid*:  $\text{K}^2\text{PtCl}^6$ , welcher in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, löslich ist.



d) *Natriumhydroxyd*- und *Natriumcarbonatlösung* bewirken in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen scheidet sich braungelbes *Platinoxydnatrium*:  $\text{Pt}(\text{ONa})^4(?)$ , aus.

e) *Ammoniak* ruft in geringer Menge zu Platinchloridlösung gegeben, einen gelben Niederschlag von *Ammoniumplatinchlorid*:  $(\text{NH}^4)^2\text{PtCl}^6$ , hervor, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

f) *Chlorkalium* und *Chlorammonium*, nicht dagegen *Chlornatrium* scheiden aus nicht zu verdünnter Platinlösung gelbe, körnig-kristallische Niederschläge ab, z. B.:



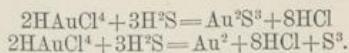
g) *Zinnchlorür* färbt die Lösung des Platinchlorids dunkel braunroth; *Eisenvitriol*- und *Eisenchlorürlösung* bewirken keine Fällung, erst bei langem Kochen damit findet eine Reduction zu Platin statt.

h) Versetzt man die Lösung des Platinchlorids zunächst mit *Eisenvitriol*-, dann mit *Natriumhydroxydlösung* und endlich mit *Salzsäure*, so scheidet sich *Platinmohr* aus.

i) Auf der *Kohle* hinterlassen die Platinverbindungen beim Erhitzen mittelst des Löthrohrs eine graue, schwammige Masse von metallischem Platin, welche sich nur in Königswasser, und zwar mit gelber Farbe löst.

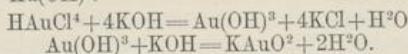
## 29. Goldverbindungen.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet in der Kälte aus Goldchloridlösung schwarzbraunes *Goldsulfid*:  $\text{Au}^2\text{S}^3$ , aus, unlöslich in Salpetersäure und farblosem Schwefelammonium, löslich in Königswasser, Cyankaliumlösung und zum Theil auch in gelbem Schwefelammonium. Aus heisser Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff theilweise zu Metall reducirt.

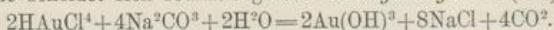


b) *Schwefelammonium* fällt aus Goldlösung braunschwarzes *Goldsulfid*:  $\text{Au}^2\text{S}^3$ , welches sich bei Gegenwart von Ammoniumpolysulfid, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, zum Theil wieder löst.

c) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* erzeugen einen röthlich-gelben, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von *Goldhydroxyd*:  $\text{Au}(\text{OH})^3$ .

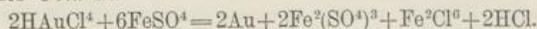


d) *Alkalicarbonate* bewirken in der Kälte keine Fällung, in der Siedehitze scheidet sich röthlich-gelbes *Goldhydroxyd*:  $\text{Au}(\text{OH})^3$ , ab.

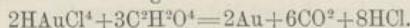


e) *Ammoniak-* und *Ammoniumcarbonatlösung* fällen braungelbes *Knallgold*:  $\text{AuN} + \text{NH}^3$ .

f) *Eisenvitriol-* und *Eisenchlorürlösung* scheiden in der Wärme rothbraunes *Gold* ab.



g) *Oxalsäure* ruft beim Erwärmen mit stark verdünnter Goldlösung zunächst nur eine blaue Färbung hervor, welche allmählich in einen rothbraunen Niederschlag von metallischem *Gold* übergeht.



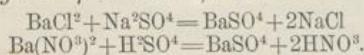
h) Verdünnte, etwas *Zinnchlorid* enthaltende Lösung von *Zinnchlorür* ruft, selbst in sehr verdünnten Lösungen, eine purpurrothe bis rothbraune Färbung hervor (Cassius'scher Goldpurpur).

i) Auf der *Kohle* mit *Soda* geschmolzen, liefern die Goldverbindungen gelbe, ductile Flitter oder Körnchen von metallischem Golde.

## β. Reactionen der wichtigeren Säuren.

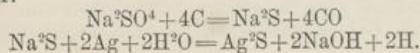
### 1. Schwefelsäure, Sulfate.

a) *Chlorbaryum*, *Baryumnitrat* und andere lösliche *Baryumsalze* scheiden in saurer Lösung weisses, in verdünnten Säuren unlösliches *Baryumsulfat*:  $\text{BaSO}^4$ , ab.



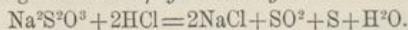
b) *Bleiacetat* fällt weisses *Bleisulfat*:  $\text{PbSO}^4$ , vgl. S. 18.

c) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* anhaltend geglüht, liefern die Sulfate eine gelbe Schmelze von Schwefelnatrium (*Hepar*). Bringt man diese Schmelze auf eine Silbermünze und fügt etwas Wasser zu, so entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

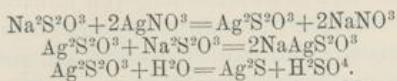


### 2. Unterschweiflige Säure, Thiosulfate.

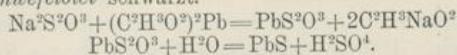
a) *Salzsäure* zerlegt die Thiosulfate unter Abscheidung von *Schwefel* und Entwicklung von *Schwefligsäureanhydrid*.



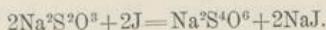
b) *Silbernitrat* fällt weisses *Silberthiosulfat*:  $\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^3$ , welches in einem Ueberschusse des Thiosulfats löslich ist. Das Silberthiosulfat wird rasch gelb, braun und endlich unter Bildung von Schwefelsilber schwarz.



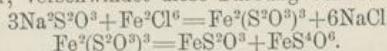
c) *Bleiacetat* fällt weisses *Bleithiosulfat*, welches in einem Ueberschusse von Thiosulfat löslich ist, sich aber beim Erwärmen unter Bildung von *Schwefelblei* schwärzt.



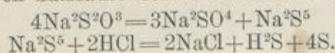
d) *Jod* wird von überschüssiger Thiosulfatlösung unter Entfärbung gelöst.



e) *Neutrale Eisenchloridlösung* färbt die Lösung der Alkalithiosulfate zunächst violett [ $\text{Fe}^2(\text{S}^2\text{O}^3)^3$ ], nach einiger Zeit, rascher beim gelinden Erwärmen, verschwindet diese Färbung vollständig [ $\text{FeS}^2\text{O}^3$ ].



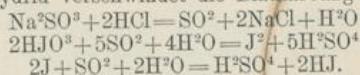
f) Beim Glühen in einem Glühröhrchen werden die Thiosulfate in Sulfate und Polysulfide verwandelt. Der erkalte Rückstand entwickelt daher auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff.



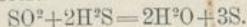
g) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* geblüht, verhalten sich die Thiosulfate wie die Sulfate.

### 3. Schweflige Säure, Sulfit.

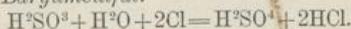
a) *Salzsäure* oder *verdünnte Schwefelsäure* entwickeln stehend riechendes *Schwefligsäureanhydrid*:  $\text{SO}^2$ ; *Jodsäure-Stärkepapier*<sup>1)</sup> färbt sich durch das entweichende Gas blau; durch einen Ueberschuss von Schwefligsäureanhydrid verschwindet die Blaufärbung wieder.



b) *Schwefelwasserstoff* wird durch schweflige Säure unter Abscheidung von *Schwefel* zersetzt.



c) *Chlorbaryum* erzeugt nach vorherigem Zusatz von *Chlorwasser* oder von *Jodlösung* einen weissen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von *Baryumsulfat*.



d) *Zink* und *verdünnte Schwefelsäure* reduciren die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff:  $\text{H}^2\text{S}$ , zu erkennen durch den Geruch und die Schwärzung von Bleipapier.



e) Mit *Natriumcarbonat* auf der *Kohle* geblüht, verhalten sich die Sulfit wie die Sulfate.

1) Papier, welches mit Stärkekleister, dem etwas Jodsäurelösung zugesetzt ist, befeuchtet ist.

#### 4. Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle.

a) Schwefelwasserstoff kennzeichnet sich durch den Geruch, durch die Braun- oder Schwarzfärbung von Filtrirpapier, welches mit *Bleiacetat*- oder mit *Silbernitratlösung* imprägnirt, und durch die Violettfärbung von Filtrirpapier, welches mit *ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung* befeuchtet ist.

b) *Salzsäure* löst, namentlich in der Wärme, viele Schwefelmetalle unter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*; einige Schwefelmetalle sind dagegen nur in Salpetersäure oder in Königswasser löslich. Häufig findet bei der Auflösung (besonders in den beiden letzten Fällen) eine Abscheidung von Schwefel in Gestalt von zusammengeballten Massen, bisweilen auch eine Bildung von Schwefelsäure statt.

c) *Nitroprussidnatrium* färbt die Lösungen wasserlöslicher Schwefelmetalle blauviolett; Schwefelwasserstoff ruft keine Färbung hervor; letztere tritt erst ein nach Zusatz von Ammoniak.

d) Im *Glühröhrchen* erhitzt, geben viele Schwefelmetalle ein Sublimat von Schwefel.

e) In einem schräg liegenden, an beiden Seiten offenen Röhrchen erhitzt, werden die Schwefelmetalle unter Bildung von schwefliger Säure (vgl. S. 25) zersetzt.

f) Mit *Natriumcarbonat* in der reducirenden Löthrohrflamme auf *Kohle* erhitzt, verhalten sich die Schwefelmetalle wie die Sulfate (Heparbildung).

#### 5. Salpetersäure, Nitrate.

a) Gießt man zu dem in Wasser gelösten oder darin suspendirten Nitrate ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volum *conc. Schwefelsäure* und überschichtet alsdann die heisse Mischung mit *Eisenvitriollösung*, so macht sich an der Berührungsfläche entweder sofort oder nach einiger Zeit eine braune Zone (Lösung von Stickoxyd: NO, in Eisenvitriollösung) bemerkbar.



b) Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Nitratlösung entfärbt *Indigolösung* beim Erwärmen.

c) Mit einem gleichen Volum *Brucinlösung* (1 Theil Brucin, 5 Theile verdünnter Schwefelsäure, 100 Theile Wasser) gemischt und mit chemisch reiner *conc. Schwefelsäure* unterschichtet, rufen Nitrate an der Berührungsfläche eine schönrothe Zone hervor.

d) Mit etwas *Diphenylaminlösung* (1 Theil Diphenylamin, 100 Theile reiner *conc. Schwefelsäure*) versetzt und mit chemisch reiner *conc. Schwefelsäure* unterschichtet, rufen Spuren von Nitraten an der Berührungsfläche eine sehr beständige blaue Zone hervor.

e) Beim Erwärmen der Nitrate mit Natronlauge, Zink- und Eisenfeile, findet Entwicklung von *Ammoniak*:  $\text{NH}_3$ , statt.

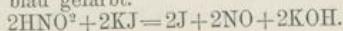
f) Feingeraspeltes *Zink* mit Salpetersäure oder Nitrate enthaltenden Flüssigkeiten erwärmt, veranlasst eine Reduction zu salpetriger Säure, bezüglich zu Nitriten; letztere werden nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure an der Blaufärbung zugefügten Jodkaliumstärkekleisters erkannt (siehe 6).

g) Auf *Kohle* erhitzt, verpuffen die Nitrate.

### 6. Salpetrige Säure, Nitrite.

a) Die Nitrite liefern ebenfalls die im Vorstehenden angegebenen Nitratreactionen.

b) *Jodkaliumstärkekleister* (1 g. jodsäurefreien Jodkaliums, 500 g. dünnen Stärkekleisters) wird in der durch Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung sofort blau gefärbt.

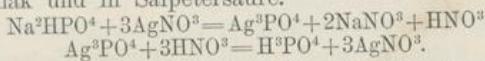


c) *Metadiazidbenzollösung* (1 g. salzsauren Metadiazidbenzols:  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NH}^2)^2$ , 100 g. Wasser) verursacht sofort oder nach wenigen Minuten eine gelbe bis braune Färbung in der mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung.

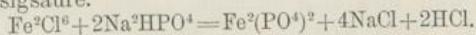


### 7. Phosphorsäure, Phosphate.

a) *Silbernitrat* erzeugt in neutralen Phosphatlösungen einen gelben Niederschlag von *Silberphosphat*:  $\text{Ag}^3\text{PO}^4$ , farblos löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

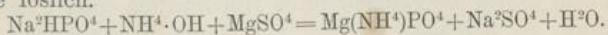


b) *Eisenchlorid* fällt gelblich-weisses *Ferriphosphat*:  $\text{Fe}^2(\text{PO}^4)^2$ , löslich in Salzsäure und in überschüssigem Eisenchlorid, unlöslich in Essigsäure.



c) *Blei-*, *Baryum-*, *Calcium-* und andere Metallsalze geben mit neutralen Phosphatlösungen Niederschläge, die in Salzsäure und Salpetersäure löslich sind.

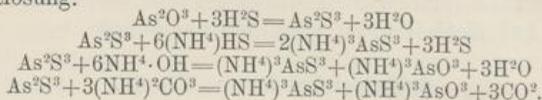
d) *Magnesiumsulfat* ruft in mit Salmiak und Ammoniak versetzten Phosphatlösungen sofort oder nach einiger Zeit eine Fällung von krystallinischem *Ammonium-Magnesiumphosphat*:  $\text{Mg}(\text{NH}^4)\text{PO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ , hervor; letzterer Niederschlag ist in Essigsäure löslich.



e) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft im *Überschuss angewendet* in salpetersäurehaltiger Phosphat- oder Phosphorsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur allmähig einen gelben, körnig-krystallinischen Niederschlag von *Ammoniumphosphomolybdat* hervor:  $2(\text{NH}^4)^3\text{PO}^4 + 22\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$  (vgl. Arsensäure).

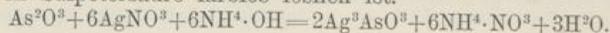
## 8. Arsenige Säure, Arsenite.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure und der Arsenite zunächst nur eine gelbe Färbung hervor; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofortige Abscheidung von gelbem *Schwefelarsen*:  $\text{As}^2\text{S}^3$ , unlöslich in Salzsäure, löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung.



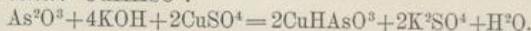
Salzsäure scheidet aus diesen Lösungen wieder gelbes Schwefelarsen aus.

b) *Silbernitrat* bewirkt in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure keine Fällung, fügt man aber vorsichtig tropfenweise Ammoniak zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von *Silberarsenit*:  $\text{Ag}^3\text{AsO}^3$ , welcher in überschüssigem Ammoniak und in Salpetersäure farblos löslich ist.



c) Kocht man die ammoniakalische Lösung des Silberarsenits längere Zeit, unter Ersatz des entweichenden Ammoniaks, so findet, unter Abscheidung von metallischem Silber, Bildung von *Arsensäure* statt. Das Filtrat liefert daher nach der Neutralisation mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen rothbraunen Niederschlag von *Silberarsenat*:  $\text{Ag}^3\text{AsO}^4$ .

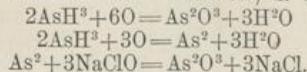
d) *Kupfersulfatlösung* erzeugt nach vorsichtigem Zusatz von verdünnter Kalilauge einen gelblich-grünen Niederschlag von *Kupferarsenit*:  $\text{CuHAsO}^3$ .



e) Erwärmt man eine salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid oder eines Arsenits auf einem blanken *Kupferbleche*, so entsteht ein grauer Fleck von *Arsenkupfer*.

f) Wird der Dampf des Arsenigsäureanhydrids in einem Glühröhrchen über einen glühenden *Kohlesplücker* getrieben, so bildet sich ein braunschwarzer, glänzender Spiegel von *Arsen*.

g) Zink und verdünnte Schwefelsäure erzeugen (im Marshschen Apparate) *Arsenwasserstoff*:  $\text{AsH}^3$ . Das entweichende Gas brennt mit bläulich-weißer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid. Kühlt man jedoch die Flamme durch Hineinhalten einer Porzellschale ab, so beschlägt letztere mit einem braunschwarzen Flecke von *Arsen*, welcher sich in Natriumhypochloritlösung leicht auflöst (Unterschied vom Antimon, s. S. 21).

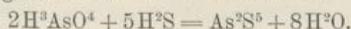


h) Ueber das Verhalten auf der *Kohle* s. S. 20.

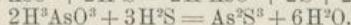
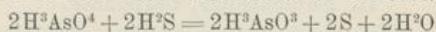
## 9. Arsensäure, Arsenate.

a) *Schwefelwasserstoff* ruft zunächst keinen Niederschlag hervor, erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen auf 60 bis 70° C. scheidet sich je nach den Versuchsbedingungen *Arsenpentasulfid*:  $\text{As}^2\text{S}^5$ , oder ein Gemisch von *Arsenpentasulfid*:  $\text{As}^2\text{S}^5$ , *Arsentrisulfid*:  $\text{As}^2\text{S}^3$  und Schwefel ab.

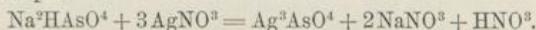
Wirkt Schwefelwasserstoff im raschen Strome auf Arsensäure ein, so entsteht langsam  $\text{As}^2\text{S}^5$ , jedoch ausschliesslich nur, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält und erwärmt wird.



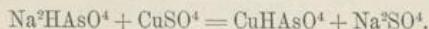
Beim langsamen Einleiten von Schwefelwasserstoff in Arsensäurelösung oder in die saure Lösung von Arsenaten verläuft neben obiger Reaction noch nachstehender Process.



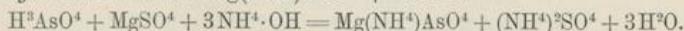
b) *Silbernitrat* fällt aus der Lösung neutraler Arsenate rothbraunes *Silberarsenat*:  $\text{Ag}^3\text{AsO}^4$ , farblos löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.



c) *Kupfersulfat* scheidet aus neutralen Arsenatlösungen blaugrünes *Kupferarsenat*:  $\text{CuHAsO}^4$ , ab, löslich in Ammoniak und in Säuren.



d) *Magnesiumsulfat* fällt aus ammoniakalischer, Chlorammonium enthaltender Lösung der Arsensäure oder der Arsenate sofort oder nach einiger Zeit weisses, krystallinisches *Ammoniummagnesiumarsenat*:  $\text{Mg}(\text{NH}^4)\text{AsO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .



Arsenige Säure oder Arsenite werden hierdurch *nicht* gefällt.

e) Salpetersäurehaltige *Ammoniummolybdatlösung* ruft im *Ueberschusse angewendet* erst bei gelindem Erwärmen (40 bis 50° C.) in salpetersäurehaltiger Arsensäurelösung die Abscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlags hervor [ $2(\text{NH}^4)^3\text{AsO}^4 + 22\text{MoO}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ ]. In der Kälte tritt keine Reaction ein (vgl. Phosphorsäure).

f) Auf *Kupferblech*, im *Marsh'schen Apparate* und auf *Kohle* verhält sich die Arsensäure wie die arsenige Säure.

## 10. Borsäure, Borate.

a) Versetzt man Borsäure mit *Alkohol* oder Borate mit *Alkohol* und *conc. Schwefelsäure*, und zündet nach einiger Zeit den Alkohol an, so erscheint die Flamme beim Umrühren der Mischung, namentlich kurz vor dem Erlöschen, grün gefärbt.

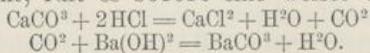
*Kupfersalze*, die ebenfalls die Flamme grün färben, sind zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die Grünfärbung der Borsäureflamme wird bedingt durch Bildung von Borsäureaethyläther, zum Theil auch durch Borsäure, die sich verflüchtigt.

b) Taucht man *Curcumapapier* in die *salzsäurehaltige* Lösung eines Borats oder die der Borsäure, und trocknet dasselbe, so nimmt es eine braunrothe Färbung an. Betupft man dieses gebräunte Papier mit Natronlauge, so färbt sich diese Stelle grünschwarz.

c) *Calcium-, Baryum-, Silber-, Blei-, Eisen-, Quecksilbersalze* werden durch conc. Alkaliboratlösung gefällt. Die Niederschläge sind in Säuren und in Ammoniaksalzlösung löslich.

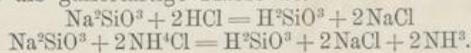
### 11. Kohlensäure, Carbonate.

*Salzsäure, Salpetersäure* etc. treiben aus den Carbonaten bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen damit, unter Aufbrausen, *Kohlensäureanhydrid*:  $\text{CO}_2$ , aus. Das entwickelte Gas ist geruchlos; beim Einleiten in *Kalk-* oder *Barytwasser* oder in Berührung mit einem durch Barytwasser befeuchteten Glasstab gebracht, ruft es sofort eine weisse Trübung hervor.



### 12. Kieselsäure, Silicate.

a) Die Lösungen der Alkalisilicate werden durch Säuren und durch Chlorammonium zersetzt. Bei genügender Concentration oder beim Eindampfen scheidet sich in Folge dessen die Kieselsäure als gallertartige Masse ab.



b) *Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze* scheiden aus Alkalisilicatlösungen weisse Metallsilicate ab.

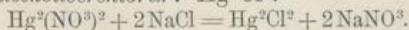
c) Schmilzt man Kieselsäure oder ein Silicat mit der *Phosphorsalzperle* am Platindrahte zusammen, so bleibt die Kieselsäure ungelöst und schwimmt in der sonst klaren, glühenden Perle als undurchsichtiges Wölkchen — *Kieselsäureskelett* — herum.



### 13. Chlorwasserstoffsäure, Chloride.

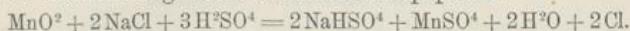
a) *Silbernitrat* veranlasst eine weisse, käsige, am Licht violett werdende Fällung von *Chlorsilber*:  $\text{AgCl}$ . Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak-, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 16).

b) *Mercuronitratlösung* fällt weisses, in verdünnten Säuren unlösliches *Quecksilberchlorür*:  $\text{Hg}^2\text{Cl}_2$ .

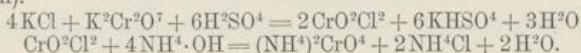


c) *Bleiacetat* fällt weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches, in viel kochendem Wasser lösliches *Chlorblei*.  
 $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2NaCl = PbCl^2 + 2C^2H^3NaO^2$ .

d) Mit *Mangansuperoxyd* und *conc. Schwefelsäure* erwärmt, entwickeln die Chloride freies *Chlor*, kenntlich am Geruch und an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers.

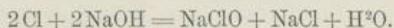


e) Mit *Kaliumdichromat* (1 Theil) und *conc. Schwefelsäure* (3 Theile) in einer Retorte destillirt, liefern die Chloride (1 Theil) ein dunkel rothbraunes, öliges Destillat von *Chlorchromsäure*:  $CrO^2Cl^2$ ; fügt man zu dem Destillate Ammoniak im Ueberschusse, so löst sich die Chlorchromsäure mit gelber Farbe zu *Ammoniumchromat*:  $(NH^4)^2CrO^4$  (Unterschied von den Bromiden und Jodiden).



#### 14. Unterchlorige Säure, Hypochlorite.

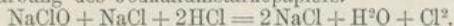
Die *Hypochlorite* sind gewöhnlich in Folge ihrer Bereitungsweise: durch Einwirkung von Chlor auf basische Hydroxyde, mit *Chloriden* gemengt, z. B.:



a) *Silbernitrat* fällt in Folge der leichten Zersetzbarkeit des zunächst gebildeten Silberhypochlorits:  $AgClO$ , nur *Chlorsilber*.

b) *Bleiacetat* erzeugt zunächst einen weissen Niederschlag von *Chlorblei*:  $PbCl^2$ , der jedoch in Folge der Bildung von *Bleisuperoxyd*:  $PbO^2$ , bald gelb und schliesslich braun wird.

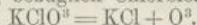
c) *Salzsäure* etc. entwickeln freies *Chlor*, kenntlich am Geruch und an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers.



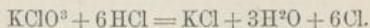
d) *Lackmus-* und *Indigolösung* werden entfärbt.

#### 15. Chlorsäure, Chlorate.

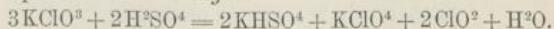
a) *Silbernitrat* und *Bleiacetat* rufen keine Fällung hervor; wird das Chlorat jedoch vorher geglüht, so wird durch das hierdurch gebildete Chlorid Chlorsilber:  $AgCl$ , bezüglich Chlorblei:  $PbCl^2$ , gefällt.



b) Durch *Salzsäure* werden die Chlorate, besonders in der Wärme, unter Entwicklung von *Chlor* zersetzt, kenntlich an der grünlich-gelben Färbung, am Geruch und an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers.



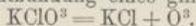
c) *Conc. Schwefelsäure* entwickelt aus den festen Chloraten grün-gelbes, explosibles *Chlordioxyd*.



d) Mit der gleichen Menge *Zucker* vorsichtig gemischt, verpuffen die festen Chlorate mit grosser Heftigkeit, wenn das Gemisch mit einem Tropfen *conc. Schwefelsäure* befeuchtet wird.

e) Auf glühende *Kohle* geworfen, verpuffen die Chlorate.

f) Im Glühröhrchen erhitzt, entwickeln die Chlorate Sauerstoff, kenntlich an der Wiederentzündung eines glimmenden Hölzchens.



g) *Lackmus-* und *Indigolösung* werden erst dann durch Chlorate entfärbt, wenn die Lösung mit Salzsäure erwärmt wird.

### 16. Bromwasserstoff, Bromide.

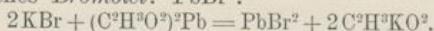
a) *Silbernitrat* fällt gelbliches, in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwerer als Chlorsilber lösliches *Bromsilber*; von Natriumthiosulfat- und von Cyankaliumlösung wird es leicht gelöst (vgl. S. 16).



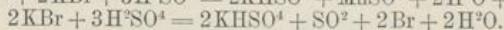
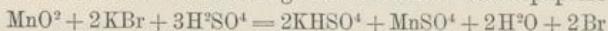
b) *Mercuronitrat* scheidet gelblich-weisses *Quecksilberbromür*:  $\text{Hg}^2\text{Br}^2$ , aus.



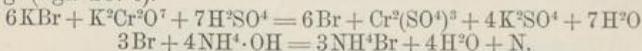
c) *Bleiacetat* fällt weisses, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches *Bromblei*:  $\text{PbBr}^2$ .



d) *Mangansuperoxyd* und *conc. Schwefelsäure*, ebenso *Chlorwasser*, *conc. Salpetersäure* und *conc. Schwefelsäure* machen aus den Bromiden *Brom* frei, kenntlich am Geruch, der braunen Farbe und an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers.



e) Mit *Kaliumdichromat* und *conc. Schwefelsäure* destillirt, liefern die Bromide ein braunes, chromfreies Destillat von *Brom*; auf Zusatz von Ammoniak verschwindet daher die Färbung (vgl. 13. e).

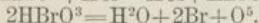


### 17. Bromsäure, Bromate.

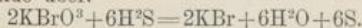
a) *Silbernitrat* scheidet weisses, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht lösliches *Silberbromat*:  $\text{AgBrO}^3$ , ab.

b) *Mercuronitrat* erzeugt sofort einen weissen Niederschlag, wogegen *Chlorbaryum* und *Bleiacetat* nur in *conc. Bromatlösung*, und zwar erst nach längerem Stehen, eine krystallinische Abscheidung hervorrufen.

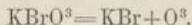
c) *Schwefelsäure*, *Salzsäure* und *Salpetersäure* scheiden aus Bromatlösung Brom aus.



d) *Schwefelwasserstoff* führt die Bromate unter Abscheidung von Schwefel in Bromide über.



e) Beim Glühen liefern die Bromate im Allgemeinen Bromid und Sauerstoff.



f) Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Bromate mit Heftigkeit.

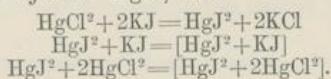
## 18. Jodwasserstoff, Jodide.

a) *Silbernitrat* scheidet gelbes, in Salpetersäure und in Ammoniak unlösliches, in Natriumthiosulfat- und in Cyankaliumlösung lösliches *Jodsilber*:  $\text{AgJ}$ , ab.

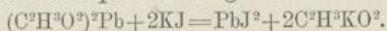


b) *Mercuronitratlösung* fällt grüngelbes, in überschüssiger Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Quecksilber farblos lösliches *Quecksilberjodür*:  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  (vgl. S. 15).

c) *Quecksilberchlorid* scheidet scharlachrothes, in einem Ueberschusse von Jodkalium- und von Quecksilberchloridlösung lösliches *Quecksilberjodid*:  $\text{HgJ}_2$ , ab.

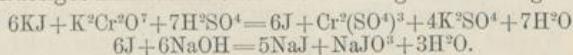


d) *Bleiacetat* fällt pomeranzengelbes *Jodblei*:  $\text{PbJ}_2$ .



e) *Mangansuperoxyd* und *Schwefelsäure*, *Chlorwasser*, *Bromwasser*, *Eisenchlorid*, *conc. Salpetersäure*, *conc. Schwefelsäure* scheiden aus den Jodiden *freies Jod* ab, kenntlich an der violetten Farbe des Dampfes, der Blaufärbung eines, mit diesem Dampfe in Berührung gebrachten feuchten Stärkepapiers oder des der jodhaltigen, mit Wasser verdünnten Mischung zugefügten Stärkekleisters, sowie endlich an der Violettfärbung, die es Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt, welche mit der jodhaltigen Mischung geschüttelt werden.

f) Mit *Kaliumdichromat* und *conc. Schwefelsäure* destillirt, liefern die Jodide nur *freies Jod*; das Destillat wird daher durch überschüssiges Ammoniak oder überschüssige Natronlauge entfärbt.



g) *Palladiumoxydulnitrat* erzeugt einen schwarzen Niederschlag von *Palladiumjodür*:  $\text{PdJ}_2$ .



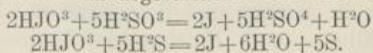
## 19. Jodsäure, Jodate.

a) *Silbernitrat* scheidet weisses, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht lösliches *Silberjodat*:  $\text{AgJO}^3$ , ab.

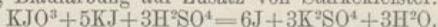


b) *Chlorbaryum*, *Bleiacetat* und *Mercuronitrat* erzeugen weisse, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

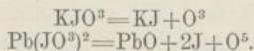
c) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* scheiden, in *geringer Menge* der Lösung der Jodsäure oder der angesäuerten Lösung der Jodate zugesetzt, *Jod* ab; auf Zusatz eines Ueberschusses dieser Reduktionsmittel verschwindet das abgeschiedene Jod wieder.



d) Bei Gegenwart von *Jodkalium* wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure etc. *Jod* abgeschieden: Braunfärbung; Blaufärbung auf Zusatz von Stärkekleister.



e) Beim Glühen zerfallen die Jodate in Jodmetall und Sauerstoff oder in Metalloxyd, Sauerstoff und Jod; die Jodsäure zerfällt hierbei in Jod und Sauerstoff.



f) Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, jedoch schwächer als die Chlorate.

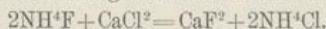
## 20. Fluorwasserstoff, Fluoride.

a) *Silbernitrat* liefert mit löslichen Fluoriden keinen Niederschlag.

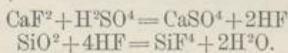
b) *Bleiacetat* fällt weisses, in Salpetersäure lösliches *Fluorblei*:  $PbF^2$ .



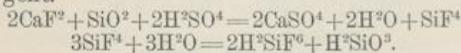
c) *Chlorbaryum* fällt weisses, in Salzsäure lösliches *Fluorbaryum*:  $BaF^2$ ; *Chlorcalcium* scheidet gallertartiges, in verdünnten Mineralsäuren schwierig lösliches *Fluorcalcium*:  $CaF^2$ , ab.



d) *Conc. Schwefelsäure* entwickelt in der Wärme *Fluorwasserstoff*, welcher Glas ätzt, d. h. sich mit der Kieselsäure desselben zu *Fluorsilicium*:  $SiF^4$ , verbindet. Wird das Erhitzen in einem Reagensglase vorgenommen, so findet eine Entwicklung von Gasblasen statt, welche die Form von Oeltröpfchen zeigen.



e) *Conc. Schwefelsäure* bewirkt bei Gegenwart von Kieselsäure die Bildung von *Fluorsilicium*:  $SiF^4$ ; leitet man letzteres Gas in Wasser oder durch ein feuchtes Glasrohr oder über einen befeuchteten Glasstab, so findet Abscheidung von gallertartiger *Kieselsäure* statt, während *Kieselfluorwasserstoff*:  $H^2SiF^6$ , in Lösung geht.

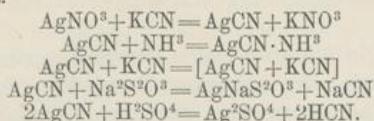


## 21. Cyanwasserstoff, Cyanide.

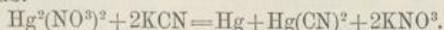
*Salzsäure* entwickelt aus der Mehrzahl der Cyanide schon bei gewöhnlicher Temperatur Cyanwasserstoff, welcher sich durch den bittermandelölartigen Geruch kennzeichnet. Einige Cyanide, wie z. B. Quecksilbercyanid, werden erst beim Kochen mit Salzsäure unter Cyanwasserstoffentwicklung zersetzt.

a) *Silbernitrat* fällt weisses, käsiges Cyansilber:  $AgCN$ , welches unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Ammoniak-, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung, sowie in

einem kochenden Gemische gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser ist.

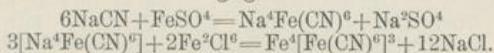


b) *Mercuronitrat* scheidet, besonders in der Wärme, graues *Quecksilber* ab.

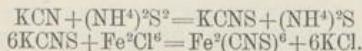


c) *Bleiacetat* fällt weisses, in Salpetersäure lösliches *Cyanblei*:  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ .

d) Fügt man zu einer cyanwasserstoffhaltigen oder cyanidhaltigen Lösung zunächst Natronlauge, dann Eisenvitriollösung, nach gelindem Erwärmen etwas Eisenchlorid und endlich Salzsäure im Ueberschusse, so verbleibt ein blauer Niederschlag von *Berlinerblau*:  $\text{Fe}^\circ(\text{CN})^{18}$ , während das zunächst gefällte Eisenoxyduloxyd wieder in Lösung geht.



e) Mit *gelbem Schwefelammonium* im Wasserbade eingedampft liefern die Cyanide *Rhodanide*; letztere kennzeichnen sich durch die blutrothe Färbung, welche Eisenoxysalze in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Verdampfungsrückstandes hervorrufen.



## 22. Ferrocyanwasserstoff, Ferrocyanide.

a) *Silbernitrat* fällt weisses, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches, in Cyankalium leicht lösliches *Ferrocyan Silber*:  $\text{Ag}^\circ\text{Fe}(\text{CN})^\circ$ . Auch in einem siedenden Gemisch gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser ist das Ferrocyan Silber löslich.



b) *Bleiacetat* scheidet weisses *Ferrocyanblei*:  $\text{Pb}^\circ\text{Fe}(\text{CN})^\circ$ , welches in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, ab.

c) *Kupfersulfat* fällt rothbraunes *Ferrocyan Kupfer*:  $\text{Cu}^\circ\text{Fe}(\text{CN})^\circ$ .

d) *Eisenoxysalze* scheiden *Berlinerblau*:  $\text{Fe}^\circ(\text{CN})^{18}$ , ab.



## 23. Ferricyanwasserstoff, Ferricyanide.

a) *Silbernitrat* fällt braun-gelbes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak- und in Cyankaliumlösung, sowie in einem siedenden Gemisch gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser lösliches *Ferricyan Silber*:  $\text{Ag}^\circ\text{Fe}(\text{CN})^\circ$ .



b) *Bleiacetat* ruft keine Fällung hervor; auf Zusatz von Ammoniak findet Abscheidung von gelb-braunem *Basisch-Ferricyanblei* statt.

c) *Kupfersulfat* fällt grün-gelbes *Ferricyankupfer*:  $\text{Cu}^2\text{Fe}^2(\text{CN})^{12}$ .

d) *Eisenoxydsalze* scheiden *Turnbull's Blau*:  $\text{Fe}^5(\text{CN})^{12}$ ,

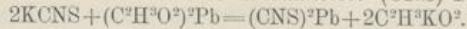
ab; *Eisenoxydsalze* verursachen nur eine braun-rothe Färbung.  
 $2\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6 + 3\text{FeSO}^4 = \text{Fe}^3[\text{Fe}(\text{CN})^6]^{12} + 3\text{K}^2\text{SO}^4$ .

#### 24. Rhodanwasserstoff, Rhodanide.

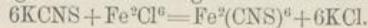
a) *Silbernitrat* fällt weisses, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches *Rhodansilber*:  $\text{AgCNS}$ .  
 $\text{KCNS} + \text{AgNO}^3 = \text{AgCNS} + \text{KNO}^3$ .

In einem kochenden Gemisch gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser ist das Rhodansilber löslich.

b) *Bleiacetat* fällt weisses *Rhodanblei*:  $(\text{CNS})^2\text{Pb}$ .

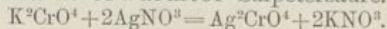


c) *Eisenoxydsalze* bewirken eine blutrothe, durch verdünnte Mineralsäuren nicht verschwindende, beim Schütteln mit Aether in letzteren übergehende Färbung: *Eisenrhodanid*:  $\text{Fe}^2(\text{CNS})^6$ .

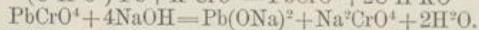


#### 25. Chrmsäure, Chromate.

a) *Silbernitrat* fällt rothes *Silberchromat*:  $\text{Ag}^2\text{CrO}^4$ , löslich in Ammoniak und in erwärmter Salpetersäure.



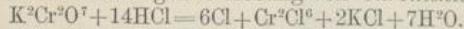
b) *Bleiacetat* scheidet gelbes, in Salpetersäure und in Natronlauge lösliches *Bleichromat*:  $\text{PbCrO}^4$ , ab. Mit *Kalkwasser* gekocht, nimmt dieser Niederschlag in Folge der Bildung von *Basisch-Bleichromat* eine rothe Färbung an.



c) *Chlorbaryum* fällt gelbes *Baryumchromat*:  $\text{BaCrO}^4$ , unlöslich in Natronlauge und in Essigsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

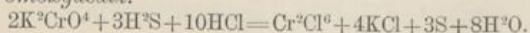
d) *Mercuronitrat* scheidet ziegelrothes, in Salpetersäure lösliches *Mercurochromat*:  $\text{Hg}^2\text{CrO}^4$ , ab.

e) Mit *conc. Salzsäure* erhitzt, entwickeln die Chromate *Chlor*; gleichzeitig entsteht eine grüne Lösung von *Chromchlorid*:  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6$ .

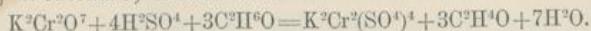


f) *Wasserstoffsperoxyd* ruft mit sehr *verdünnter* Chromsäurelösung oder Chromatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, eine tief blaue Färbung hervor; beim Schütteln mit Aether wird letzterer intensiv blau gefärbt ( $\text{CrO}^3 + \text{H}^2\text{O}^2$ ?).

g) *Schwefelwasserstoff* reducirt die mit Salzsäure versetzte Chromatlösung unter Abscheidung von Schwefel zu grün gefärbtem *Chromoxydsalz*.



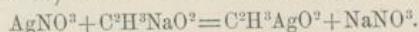
h) *Alkohol* und *verdünnte Schwefelsäure* oder *Salzsäure* reduciren beim Kochen die Chromate unter Grünfärbung zu *Chromoxydsalzen*. In gleicher Weise wirken *schweflige Säure*, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Zucker* etc.



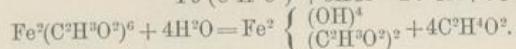
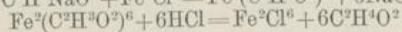
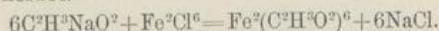
i) Vor dem Löthrohre und in der *Phosphorsalzperle* zeigen die Chromate die Reactionen der Chromoxydsalze (s. S. 7).

## 26. Essigsäure, Acetate.

a) *Silbernitrat* ruft nur in conc. Lösung der Essigsäure und der Acetate eine weisse, krystallinische Fällung von *Silberacetat*:  $C^2H^3AgO^2$ , hervor; letzteres ist in viel Wasser löslich.



b) *Eisenchlorid* ruft in der Lösung der *neutralen* Acetate eine dunkelrothe Färbung hervor, welche auf Zusatz von *Salzsäure* verschwindet. Beim Kochen wird die dunkelrothe Lösung entfärbt, indem sich *Basisch-Ferriacetat* als braunrother Niederschlag ausscheidet.



c) Mit *conc. Schwefelsäure* und *etwas Alkohol* erwärmt, entwickelt sich der Geruch nach *Essigäther*:  $C^2H^3(C^2H^5)O^2$ .



d) *Arsenigsäureanhydrid* mit vollständig entwässertem Acetat und etwas wasserfreiem Natriumcarbonat im Glühröhrchen erhitzt, erzeugt *Kakodyloxid* (Arsendimethyloxyd:  $As^2(CH^3)^4O$ ), kenntlich an dem heftigen, unangenehmen Geruche.

e) Beim Glühen werden die Acetate meist ohne Abscheidung von Kohle zersetzt. Unter Entwicklung von Aceton:  $C^3H^6O$ , zum Theil auch von Essigsäure, verbleiben Carbonate, Oxyde oder Metalle als Rückstand.

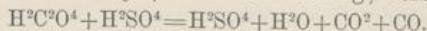
## 27. Oxalsäure, Oxalate.

a) *Lösliche Calciumsalze* fallen aus wässriger, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung der Oxalsäure und der Oxalate weisses *Calciumoxalat*:  $C^2O^4Ca + H^2O$ , löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und in Ammoniaksalzlösung.



b) Die meisten Metallsalze liefern mit Oxalsäure und den Oxalaten Niederschläge, welche in stärkeren Mineralsäuren löslich sind.

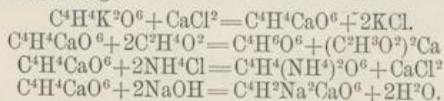
c) Durch *conc. Schwefelsäure* werden Oxalsäure und die Oxalate in der Wärme, unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd, ohne Schwärzung, zersetzt.



d) Beim Glühen werden die Oxalate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, meist ohne erhebliche Schwärzung, in Carbonate verwandelt; einige hinterlassen auch Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

### 28. Weinsäure, Tartrate.

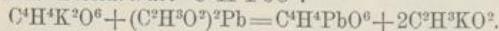
a) *Lösliche Calciumsalze* verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung; letztere tritt jedoch ein, sobald die Weinsäure durch eine Base, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Die löslichen Tartrate geben daher mit Calciumsalzen Fällungen von weissem *Calciumtartrat*:  $\text{C}^4\text{H}^4\text{CaO}^6$ . Das Calciumtartrat ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, Chlorammoniumlösung, Kali- und Natronlauge.



b) *Kalkwasser* scheidet, wenn überschüssig zugesetzt, *Calciumtartrat*:  $\text{C}^4\text{H}^4\text{CaO}^6$ , ab.

c) *Chlorkalium*-, geeigneter noch *Kaliumacetatlösung*, scheidet aus Weinsäurelösung oder der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Tartrats sofort oder nach einiger Zeit weisses, krystallinisches *saures Kaliumtartrat*:  $\text{C}^4\text{H}^5\text{KO}^6$ , ab. In sehr verdünnten Lösungen tritt keine Fällung ein; Reiben der Gefässwände, sowie Zusatz von Alkohol, befördern die Abscheidung.

d) *Bleiacetat* fällt weisses, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches *Bleitartat*:  $\text{C}^4\text{H}^4\text{PbO}^6$ .



e) *Silbernitrat* scheidet aus der Lösung der Tartrate, nicht dagegen aus der der freien Weinsäure, weisses, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches *Silbertartrat*:  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Ag}^2\text{O}^6$ , ab.

f) Beim Glühen scheiden Weinsäure und die Tartrate, unter Entwicklung eines charakteristischen Geruches nach Caramel, Kohle ab.

g) Erhitzt man eine geringe Menge Weinsäure oder eines Tartrats mit 1 ccm einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in etwa 100 Thln. *conc. Schwefelsäure* auf 125—130° C., so tritt eine intensiv violettrote Färbung auf. Die Gegenwart von *Nitrat*en oder von *Nitrit*en, sowie von *Jodiden* hindert diese Reaction.

## Zweite Abtheilung.

Methode der qualitativen Untersuchung von Substanzen, in welchen enthalten sind:

Wasser,	Gold,
Kalium,	Schwefel,
Natrium,	Schwefelsäure,
Lithium,	Salpetersäure,
Ammonium,	Phosphorsäure,
Calcium,	Borsäure,
Baryum,	Kohlensäure,
Strontium,	Kieselsäure,
Magnesium,	Chlorwasserstoff,
Aluminium,	Bromwasserstoff,
Chrom,	Jodwasserstoff,
Kobalt,	Fluorwasserstoff,
Nickel,	Cyanwasserstoff,
Eisen,	Ferrocyanwasserstoff,
Zink,	Ferricyanwasserstoff,
Mangan,	Rhodianwasserstoff,
Quecksilber,	Essigsäure,
Silber,	Oxalsäure,
Kupfer,	Weinsäure,
Blei,	Kohle,
Wismuth,	Schweflige Säure,
Cadmium,	Unterschweflige Säure,
Arsen,	Salpetrige Säure,
Antimon,	Unterchlorige Säure,
Zinn,	Chlorsäure,
Platin,	Bromsäure,
	Jodsäure,
	etc.

Bei der Ausführung einer qualitativen Analyse suche man sich zunächst durch eine Vorprüfung über die Natur der betreffenden Substanz zu orientiren. Die Resultate dieser Vorprüfung sind in den meisten Fällen geeignet, Anhaltspunkte und Fingerzeige für die Ausführung der eigentlichen Analyse zu liefern. Liegen Lösungen zur Untersuchung vor, so dampfe man einen kleinen Theil derselben bei mässiger Wärme ein und verwende den Rückstand zur Vorprüfung.

## Vorprüfung.

### 1. Prüfung im Glühröhrchen.

Ein erbsengrosses Stück der zu untersuchenden Substanz werde in einem engen, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen, etwa 12 cm langen Röhrchen zunächst gelinde<sup>1)</sup>, dann stärker, bis zum Glühen, erhitzt und werden die dabei auftretenden Erscheinungen beobachtet:

a) Abgabe von Wasser: Krystallwasser und hygroskopische Feuchtigkeit entweichen und setzen sich als Hauch oder in Tröpfchen an den oberen, kälteren Theilen des Röhrchens ab. Häufig tritt gleichzeitig eine Farbenveränderung der Substanz, bisweilen auch ein Aufschwellen, Schmelzen, Verknistern etc. ein.

b) Abscheidung von Kohle: organische Verbindungen; gleichzeitig findet Entwicklung empyreumatischer Dämpfe statt.

c) Entwicklung von Dämpfen:

*α. Farblose Dämpfe* sind mit feuchtem Lackmuspapier auf ihre Reaction zu prüfen; *Sauerstoff* (Superoxyde, Chlorate, Quecksilberoxyd) ist durch Entflammung eines glimmenden Spans zu kennzeichnen.

*β. Rothbraune Dämpfe*: Untersalpetersäure (Nitrate), Brom.

*γ. Violette Dämpfe*: Jod.

d) Geruch:

*α. Nach Ammoniak*: Ammoniaksalze, Cyanverbindungen.

*β. Nach schweflig. Säure*: Sulfide, Sulfite u. ev. Sulfate.

*γ. Nach Knoblauch*: Arsenverbindungen.

*δ. Nach Cyan*: Cyanverbindungen.

e) Sublimate sind durch Zerschneiden des Glühröhrchens von dem Glührückstande zu trennen und näher zu charakterisiren:

*α. Weisses Sublimat*: Mercur-, Mercurisalze, Ammoniaksalze, Arsenigsäureanhydrid, Antimonoxyd. Das Sublimat werde mit Natronlauge befeuchtet. *Mercurosalz*: Schwärzung; *Mercurisalz*: gelbrothe Färbung; *Ammoniaksalz*: Ammoniakentwicklung; *Arsenigsäureanhydrid* und *Antimonoxyd* erleiden kaum eine Veränderung (weitere Kennzeichnung auf der Kohle).

*β. Gelbes Sublimat*: Quecksilberjodid (bei der Berührung mit einem Glasstab roth werdend); *Arsensulfid* (in Ammoniak, Natronlauge etc. löslich).

1) Sollten sich hierbei Wassertröpfchen an den kälteren Theilen des Röhrchens absetzen, so sind dieselben vor dem stärkeren Erhitzen mit Fliesspapier sorgfältig zu entfernen.

*γ. Rothgelbes Sublimat: Antimonsulfid* (in Salzsäure und Schwefelammonium löslich); basische *Quecksilbersalze* (Schwefelammonium schwärzt).

*δ. Braungelbes Sublimat: Schwefel* (in der Wärme braune Tröpfchen bildend).

*ε. Schwarzes Sublimat: Quecksilber* (Kügelchen); *Arsen* (braunschwarzer, glänzender Spiegel); *Antimon* (schwarzer, glänzender Spiegel); *Jod* (violetter Dampf).

## 2. Prüfung auf der Kohle.

Eine erbsengrosse Menge der zu untersuchenden Substanz, innig gemengt mit der 2—3fachen Menge entwässerten Natriumcarbonats und mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse angefeuchtet, werde in einem Grübchen eines flachen Stückes Holzkohle mittelst des Löthrohrs einige Zeit in der reducirenden Flamme zum Schmelzen erhitzt<sup>1)</sup>. Regulinische Metalle sind ohne Natriumcarbonatzusatz zu erhitzen. Die Schwermetallverbindungen werden hierbei zu Metallen (theils mit, theils ohne Oxydbeschlag) reducirt; die Erdmetallverbindungen liefern weisse, ungeschmolzene Massen; die Alkaliverbindungen ziehen sich während des Schmelzens in die Kohle ein.

### *α.* Metallkörner.

*Blei*: weiss, ductil; gelber Beschlag.

*Wismuth*: weiss, spröde; gelber Beschlag.

*Zinn*: weiss, ductil; weisser Beschlag.

*Silber*: weiss, ductil; kein Beschlag.

*Antimon*: weiss, häufig von einem Krystallnetz ( $Sb_2O_3$ ) umgeben, spröde; starker weisser Beschlag, in der oxydirenden Flamme verschwindend<sup>2)</sup>.

*Gold*: gelb, ductil; kein Beschlag.

*Kupfer*: roth, ductil; kein Beschlag.

### *β.* Graue, ungeschmolzene Massen, ohne Beschlag.

*Platin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel.*

### *γ.* Beschläge ohne Metallkorn.

*Zink*: weisser Beschlag, in der Hitze gelb; in der oxydirenden Flamme beständig, in der reducirenden Flamme verschwindend. Mit Kobaltnitratlösung durchfeuchtet und

1) Die Holzkohle ist unter einem Winkel von  $45^\circ$  derartig zu halten, dass ein event. sich bildender Beschlag auf der Kohle ablagern kann.

2) Bei Anwendung von Natriumcarbonat tritt meist nur ein starker weisser Beschlag auf; durch Schmelzen mit Cyankalium kann dagegen leicht ein Metallkorn erhalten werden.

von Neuem mit der Löthrohrflamme erhitzt, färbt sich der Beschlag grün.

*Cadmium*: braunrother Beschlag.

 . Weder Metallkorn, noch Beschlag.

*Arsen*: Knoblauchgeruch.

*Quecksilber*.

e. Weisse, ungeschmolzene Massen (Erden).

Bleibt auf der Kohle eine weisse, ungeschmolzene Masse zurück, so pflegt man zur weiteren Charakterisirung diese weissen Massen oder eine neue Probe der Substanz mit Kobaltnitrat zu durchfeuchten und von Neuem in der Oxydationsflamme zu glühen. Es liefert hierbei:

*Thonerde*: blaue Massen<sup>1)</sup>; *Magnesia*: fleischfarbene Massen; *Calcium-*, *Baryum-* und *Strontiumverbindungen*: graue Massen.

Von anderen Oxyden (Beschlägen) färben sich bei obiger Behandlung:

*Zinkoxyd*: grün; *Zinnoxid*: blaugrün; *Antimonoxyd*: schmutzig-grün.

 . Farbe der Schmelze.

*Grüne Schmelze*: Chromverbindungen;

*Gelbe bis braune Schmelze* (Hepar): schwefelhaltige Verbindungen; auf einer Silbermünze zu prüfen (s. S. 24).

### 3. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Ein wenig Natrium-Ammoniumphosphat werde am Oehre eines dünnen Platindrahtes zunächst in dem untersten Theil des Flammensaumes, schliesslich in der Flammenspitze bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, alsdann eine sehr kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an die aus Natriummetaphosphat:  $\text{NaPO}_3$ , bestehende klare Perle gebracht, letztere alsdann in der Oxydationsflamme, und nachdem die hierbei auftretenden Erscheinungen beobachtet sind, schliesslich in der reducirenden Flamme (mittelst des Löthrohres) anhaltend erhitzt. Durch Zusatz von etwas Stanniol wird die Reduction sehr erleichtert.

Die charakteristische Färbung der Phosphorsalzperlen tritt häufig erst beim vollständigen Erkalten hervor.

1) Diese Reaction ist jedoch nicht beweisend, da auch manche Silicate und Phosphate, sowie auch Borate und Arsenate unter obigen Bedingungen blaue Massen liefern können.

*W<sub>H</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*  
*Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>*

a. Färbung in der Oxydationsflamme.

- Farblos:* Zink, Cadmium, Blei, Wismuth, Antimon, Zinn, die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob, Titan.
- Gelb:* Eisenoxyd (in der Hitze rothgelb, in der Kälte gelb bis farblos), Nickel (ähnlich wie Eisen), Uran (beim Erkalten gelbgrün), Cer, Vanadin.
- Grün:* Kupfer (blaugrün), Chrom, Uran (jedoch nur in der Kälte, und zwar gelbgrün).
- Blau:* Kobalt, Kupfer (besonders nach dem Erkalten).
- Violett:* Mangan, Didym.

β. Färbung in der Reductionsflamme.

- Farblos:* Die alkalischen Erden und Erdmetallsalze (bei starker Sättigung häufig trübe), Mangan, Zinn, Cer.
- Gelb:* Eisenoxyd (in der Hitze), Titan (in der Hitze).
- Grün:* Chrom, Uran, Vanadin, Molybdän.
- Blau:* Kobalt, Wolfram (besonders auf Zusatz von etwas Stanniol), Niob (blauviolett).
- Violett:* Titan, Niob, Didym.
- Roth:* Kupfer (trübe, undurchsichtig), Titan, Niob, Wolfram und Didym bei Gegenwart von Eisen.
- Grau, trübe:* } Cadmium, Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Zink, Nickel (besonders auf Zusatz von Stanniol).

Bei Anwesenheit mehrerer, die Phosphorsalzperle färbender Metallverbindungen verdecken sich die Einzelfärbungen mehr oder minder vollständig.

Die Phosphorsalzperle dient ferner zum Nachweise der *Kieselsäure* und der *Silicate*. Kieselsäure wird von der glühenden Phosphorsalzperle nicht gelöst, sondern bewegt sich in derselben als ein durchscheinendes Wölkchen — *Kieselsäureskelett* —. In gleicher Weise verhalten sich die Silicate, da aus denselben Kieselsäure in der schmelzenden Phosphorsalzperle ausgeschieden wird.

Ähnliche Erscheinungen wie in der Phosphorsalzperle treten auch im Allgemeinen in der *Boraxperle* ( $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$ ) auf.

4. Färbung der Flamme.

Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz werde mit Salzsäure oder Schwefelsäure durchfeuchtet und am Oehre eines frisch ausgeglühten, dünnen Platindrahts in den Schmelzraum der Flamme gebracht. Die Flamme wird gefärbt durch die Salze des

Natriums:	<i>gelb,</i>
Calciums:	<i>gelbroth,</i>
Baryums:	<i>gelbgrün,</i>
Kaliums:	} <i>violett,</i>
Rubidiums:	
Caesiums:	} <i>carminroth,</i>
Strontiums:	
Lithiums,	
Kupfers:	} <i>grün,</i>
Thalliums:	
der Borsäure:	} <i>bläulich.</i>
Arsens:	
Antimons:	
Bleis:	
Indiums:	} <i>bläulich.</i>
Selens:	
Tellurs:	
Quecksilbers:	}

Bei Anwesenheit mehrerer obiger Verbindungen verdecken sich die Einzelfärbungen mehr oder minder.

#### 5. Prüfung auf Fluor.

a) Eine Probe der zu untersuchenden Substanz werde in einem trockenen Reagensglase mit der 5—6fachen Menge conc. Schwefelsäure erwärmt. Bei Gegenwart eines Fluormetalls findet Entwicklung von Gasblasen statt, die grosse Aehnlichkeit mit Oeltröpfchen zeigen. Das entwickelte Gas, welches sich langsam an den Wandungen des Reagensglases emporzieht, ruft auf einem eingesenkten, mit Wasser befeuchteten Glasstab einen weissen Ueberzug von ausgeschiedener Kieselsäure hervor.

b) Eine Probe der zu untersuchenden Substanz werde in einem Platin- oder Bleitiegel mit conc. Schwefelsäure zum dünnen Brei angerührt, der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, in deren Wachsüberzug mittelst eines gespitzten Hölzchens Schriftzüge eingegraben sind, und die Mischung hierauf einige Zeit *gelinde* erwärmt. Bei Anwesenheit von Fluormetallen erscheinen die Schriftzüge, nach Entfernung des Wachses, in das Glas eingätzt.

#### 6. Prüfung auf Cyanverbindungen.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz werde mit überschüssiger Natronlauge von etwa 10 Proc., (der einige Tropfen Chlornatriumlösung zugefügt sind, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers *einige Zeit* in einem Porzellanschälchen gekocht und ein Theil des *heissen* alkalischen Filtrats (F) mit

einigen Tropfen Ferrosulfatlösung (bis zur bleibenden grünschwarzen Färbung), dann mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung, sowie endlich die noch alkalisch reagirende Mischung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Entsteht eine blutrothe Färbung<sup>1)</sup>, so sind Rhodanverbindungen, entsteht eine blaugrüne Färbung oder beim Stehen ein blauer Niederschlag, so sind Cyanverbindungen irgend welcher Art vorhanden, und umgekehrt.

Sollte auf Zusatz der Salzsäure keine Klärung obiger Mischung eintreten, bez. durch Salzsäure allein bereits eine Ausscheidung (Schwefelantimon etc.) aus dem alkalischen Filtrate (F) erfolgen, so säure man, zur Prüfung auf Rhodan- und Cyanverbindungen im Allgemeinen, einen anderen Theil dieses Filtrates (F) (nach dem Erkalten) mit Salzsäure an, filtrire den entstandenen Niederschlag ab und prüfe dann dieses Filtrat auf Cyanverbindungen. Zu diesem Zwecke mache man dasselbe mit Natronlauge wieder stark alkalisch, erwärme es mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, füge hierauf etwas Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure im Ueberschuss hinzu (vgl. oben).

Zur Auffindung der verschiedenen Arten von Cyanverbindungen verwende man den Rest des alkalischen Filtrats (F) oder man koche eine neue Probe der zu untersuchenden Substanz mit Natronlauge, der etwas Chlornatriumlösung zugefügt ist, filtrire, theile das Filtrat (F) in 4 Theile und prüfe diese in folgender Weise:

a) *Ferrocyanide*: Eisenchloridlösung ruft in der zuvor mit Salzsäure angesäuerten und nöthigenfalls filtrirten, klaren Flüssigkeit (F) eine Blaufärbung oder einen blauen Niederschlag hervor.

b) *Ferricyanide*: Ferrosulfatlösung veranlasst in der zuvor mit Salzsäure angesäuerten und nöthigenfalls filtrirten, klaren Flüssigkeit (F) eine Blaufärbung oder einen blauen Niederschlag. Sind *Ferrocyanverbindungen gefunden*, so lasse man den durch überschüssiges Eisenchlorid entstandenen Niederschlag absetzen, filtrire und prüfe dann erst das Filtrat hiervon auf Ferricyanverbindungen mittelst Ferrosulfat.

c) *Rhodanide*: Eisenchloridlösung ruft in der zuvor mit Salzsäure angesäuerten und nöthigenfalls filtrirten, klaren Flüssigkeit (F) eine blutrothe Färbung hervor. Sind *Ferrocyanverbindungen gefunden*, so lasse man den durch überschüssiges Eisenchlorid entstandenen Niederschlag absetzen, filtrire und beobachte die Färbung des Filtrats.

1) Die bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht verschwindet, bezüglich auf erneuten Zusatz von Eisenchloridlösung wiederkehrt und beim Schütteln mit Aether *meist* in den letzteren übergeht (Unterschied von gelöstem Jod).

d) *Cyanide*: Man füge zu der stark alkalischen Flüssigkeit (F) etwas Ferrosulfatlösung hinzu, erwärme einige Zeit, setze dann einige Tropfen Eisenchloridlösung zu und säure endlich die schwarzbraune Mischung mit Salzsäure stark an: Blaufärbung oder blauer Niederschlag. — Sind *Rhodanide neben Cyaniden* vorhanden, so lasse man die schliesslich mit Salzsäure angesäuerte, in diesem Falle tief roth gefärbte Flüssigkeit absetzen, filtrire alsdann und wasche das Filter mit Wasser aus. Das bei Gegenwart von Cyan gebildete Berlinerblau bleibt dann als blauer Anflug auf dem Filter zurück. Sind *Ferro- oder Ferricyanide gefunden*, so sind dieselben durch einen Ueberschuss von Eisenchlorid- bzw. Ferrosulfatlösung *zuvor zu entfernen*; man benutze daher zum Nachweis der Cyanide die Filtrate von den Proben a oder b, mache diese mit Natronlauge wieder stark alkalisch und verfähre wie unter d angegeben ist.

Ueber den Nachweis von Cyan bei Gegenwart von Quecksilber s. Prüfung auf Säuren S. 63.

## Eigentliche Analyse.

### I. Auflösung oder Aufschliessung der Substanz.

Nach beendeter Vorprüfung ist die zu untersuchende Substanz zunächst in Lösung zu bringen. Je nach der Natur der Substanz (gekennzeichnet durch die Vorproben) ist die Art der Auflösung eine verschiedene; sie geschieht nach den unter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 angegebenen Verfahren.

#### 1. Oxyde, Salze etc.

(Gewöhnliche Art der Auflösung.)

a) Eine erbsengrosse Menge der Substanz werde in einem Reagensglase mit etwa 1—1,5 cm *Wasser* geschüttelt und falls nicht sofortige Lösung eintritt, damit gekocht. Wird auf die eine oder die andere Weise eine vollständige Auflösung erzielt, so behandle man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach II (S. 53).

b) War durch Kochen mit Wasser keine Lösung erzielt, so füge man zu der gleichen Probe etwas *Salzsäure* und erhitze eventuell abermals zum Kochen. Findet hierbei eine vollständige Lösung statt, so behandle man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach Gruppe **B** (Tab. I). Flüchtige Säuren werden hierbei entweichen:

*Kohlensäure*: geruchlos; braust auf, trübt sofort Barytwasser (Glasstab, der in Barytwasser eingetaucht ist).

*Schwefelwasserstoff*: am Geruch und an der Schwärzung von Bleipapier zu erkennen.

*Cyanwasserstoff*: am Geruch nach Bittermandelöl, sowie durch die Vorproben (S. 44) zu erkennen.

*Schweflige Säure*: am Geruch und an der Bläuung des Jodsäurestärkepapiers zu erkennen (s. S. 25).

*Chlor*, *Brom*, *Jod* können ebenfalls unter Umständen entweichen; durch Farbe, Geruch etc. leicht zu erkennen.

c) Wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure keine Lösung erzielt, so versuche man eine neue Probe der zu untersuchenden Substanz in *verdünnter Salpetersäure* zu lösen.

Die Abscheidung eines gelben oder grauen, zusammengeballten Rückstandes: *Schwefel*, deutet auf die Anwesenheit eines Schwefelmetalls hin. Derartig abgeschiedener Schwefel kennzeichnet sich nach dem Auswaschen dadurch, dass er beim Erhitzen auf einem Porzellanscherben ganz oder theilweise, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, mit blauer Flamme verbrennt.

Besteht das Ungelöste im Wesentlichen nur aus Schwefel, so ist die Substanz als gelöst zu betrachten. Ist somit durch verdünnte Salpetersäure eine vollständige Lösung der zu untersuchenden Substanz bewirkt worden, so behandle man 2—3 g davon in der gleichen Weise, *dampfe alsdann die erzielte Lösung auf ein kleines Volum ein*, verdünne den hierdurch von *Salpetersäureüberschuss möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung nach Gruppe **A** (S. 56). Eine durch den Wasserzusatz etwa eintretende Trübung ist zuvor durch Erwärmen, nöthigenfalls unter nochmaligem Zusatz von wenig Salpetersäure, zu beseitigen.

d) Ist weder durch Wasser, noch durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure eine vollständige Lösung erzielt, so erwärme man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz mit *Königswasser* (3 Theile Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure). Wird hierdurch eine *vollständige Lösung* bewirkt, so *dampfe man dieselbe auf ein kleines Volum ein*, verdünne den hierdurch von *Säureüberschuss möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung besondere Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe **B** (Tab. I).

Wird auch durch Königswasser *keine vollständige Lösung* erzielt,

die Abscheidung eines gelben oder grauen Rückstandes deutet auch hier auf das Vorhandensein eines Schwefelmetalles hin. Sollte dieser abgeschiedene Schwefel noch andere Substanzen einschliessen, so wasche man denselben aus, verflüchtige ihn nach dem Trocknen durch Erhitzen auf einem Porzellanscherben und behandle den Rückstand abermals mit Königswasser. Die hierdurch noch erzielte Lösung füge man zu der früher erhaltenen, das etwa ungelöst bleibende untersuche man nach III (Tab. VI),

so lasse man die Mischung absetzen, giesse die Flüssigkeit möglichst klar von dem Ungelösten durch ein Filter ab und behandle den Rückstand von Neuem mit Königswasser. Nach dem Absetzen filtrire man abermals, sammele das *Ungelöste* auf dem nämlichen Filter, wasche es zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und untersuche es als „*unlöslichen Rückstand*“ nach III (Tab. VI).

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirten, mit einander gemischten Lösungen werden *auf ein kleines Volum ein-*

*gedampft*, der hierdurch *von Säureüberschuss möglichst befreite Rückstand* mit Wasser verdünnt und die Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung (ev. von Basisch-Chlorwismuth, Basisch-Chlorantimon, Chlorblei herrührend) Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe **B** (Tab. I) untersucht.

### 2. Metalle, Legirungen, Schwefelmetalle, Kiese, Blenden.

Obige Untersuchungsmaterialien, welche sich meist schon in ihrem Aeusseren, sowie auch durch die Vorproben kennzeichnen, werden in möglichst zerkleinertem Zustande mittelst Königswasser nach dem unter 1 d. angegebenen Verfahren (entweder ganz oder zum Theil) in Lösung gebracht.

### 3. Fluormetalle.

Hat die Fluorreaction bei den Vorproben ein positives Resultat ergeben, so rühre man die Menge der *fein gepulverten* Substanz, welche zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), in einem Platintiegel mit conc. Schwefelsäure zu einem *dünnen* Breie an und erhize die Mischung anfänglich gelinde, schliesslich einige Zeit so stark, dass dichte weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat entweichen. Der auf diese Weise von Fluor befreite Rückstand werde hierauf behufs Auflösung nach den unter 1 a, b, c oder d angegebenen Methoden behandelt.

### 4. Cyanide, Rhodanide.

Sind Cyanide oder Rhodanide bei den Vorproben gefunden worden, so muss die Substanz, welche zur Untersuchung auf die Basen dienen soll (2—3 g), *vor der Auflösung*, zur Entfernung der Cyan- oder Rhodanwasserstoffsäure, einige Zeit lang mit Salpetersäure oder mit Königswasser gekocht werden. Sollte hierdurch die Substanz nicht bereits vollständig in Lösung gegangen sein, so werde das Ungelöste nach dem unter 1 d. erörterten Verfahren weiter behandelt. Die erzielte Lösung ist durch Eindampfen von Säureüberschuss möglichst zu befreien und alsdann in der üblichen Weise nach Gruppe **A** bezüglich Gruppe **B** zu untersuchen.

### 5. Ferrocyanide, Ferricyanide.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines Ferrocyanids oder Ferricyanids constatirt worden, so rühre man die Menge der feingepulverten Substanz, welche zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), mit conc. Schwefelsäure in einem Porzellan-

oder Platinschälchen zu einem *dünnen Brei* an und erhitze die Mischung so lange, bis weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat zu entweichen *beginnen*<sup>1)</sup> und bis eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe, auf Zusatz von Ferrichlorid- bezw. Ferrosulfatlösung, nicht mehr blau gefärbt wird. Der auf diese Weise von Ferro- und Ferricyaniden befreite Rückstand ist alsdann nach 1 a, b, c oder d in Lösung überzuführen und diese nach Gruppe **A** bezüglich Gruppe **B** zu untersuchen.

#### 6. Silicate.

Silicate kennzeichnen sich durch ihr Verhalten in der Phosphorsalzperle (Kieselsäureskelett, s. S. 43), sowie häufig auch schon durch ihre physikalischen Eigenschaften.

Die Trennung der Kieselsäure von den betreffenden Basen, mit denen sie in künstlichen und natürlichen Silicaten vereinigt ist, kann je nach der Natur derselben verschieden geschehen. Alle Silicate müssen jedoch vor der Aufschliessung *auf das Feinste* gepulvert sein.

*α.* Ein Theil der wasserhaltigen Silicate (Zeolithe), der Ortho- und Metasilicate (z. B. Olivin, Wollastonit), sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Zwecke erwärme man das *fein gepulverte* Silicat so lange mit conc. Salzsäure, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die sandige Beschaffenheit also verschwunden ist. Hierauf dampfe man, zur Ueberführung der theilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure, die Flüssigkeit unter Umrühren im Wasserbade oder auf der Asbestpappe zur *staubigen Trockne* ein, befeuchte dann den Rückstand gleichmässig mit conc. Salzsäure (um basische Salze wieder zu lösen), lasse die Masse kurze Zeit stehen und ziehe sie endlich mit Wasser aus. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Lösung ist hierauf in der üblichen Weise zu untersuchen.

Bei *bleihaltigen Silicaten* ist die Anwendung der Salpetersäure an Stelle der Salzsäure vorzuziehen.

*β.* Die durch die Säuren nur unvollkommen oder gar nicht aufschliessbaren Silicate werden gewöhnlich durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zerlegt. Zu diesem Behufe mische man 1 Thl. des feinen Silicatpulvers in einem Platintiegel mit 4 Thln.

1) Ein zu starkes und zu langes Erhitzen mit Schwefelsäure ist zur Verhütung einer eventuellen Verflüchtigung von Quecksilberchlorid, Arsenchlorid etc. zu vermeiden.

eines Gemenges aus wasserfreiem Natrium- und Calciumcarbonat zu gleichen Theilen, erhitze die Mischung bis zum ruhigen Schmelzen und erhalte sie hierin 10—15 Minuten lang. Die erkaltete Schmelze werde hierauf zerrieben, mit Wasser aufgeweicht und mit Salzsäure im Ueberschuss, wie unter  $\alpha$ . angegeben ist, eingedampft.

$\gamma$ . Sind in dem zu untersuchenden Silicate Alkalien enthalten (häufig schon durch die Flammenfärbung zu erkennen, welche das mit Salzsäure oder Schwefelsäure durchfeuchtete Silicatpulver am Platindrahte hervorruft), so schliesse man zu deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit Baryum- oder Calciumcarbonat oder durch Behandeln mit Fluorammonium auf.

Zu diesem Zwecke erhitzte man das mit der 6—8fachen Menge alkalifreien Baryum- oder Calciumcarbonats innig gemengte Silicat eine halbe Stunde lang im Gebläse oder im Hempel'schen Glühofen, zerreihe hierauf die erkaltete, zusammengesinterte Masse, digerire dieselbe mit Ammoniumcarbonatlösung und verwende alsdann das Filtrat zur Prüfung auf Alkalien. Dasselbe werde zu diesem Behufe eingedampft, der Rückstand durch Glühen von Ammoniaksalzen befreit und letzterer schliesslich in der üblichen Weise auf Alkalimetalle geprüft.

Zur Aufschliessung mit Fluorammonium menge man das feine Silicatpulver in einem Platintiegel mit der 8fachen Menge Fluorammonium, füge einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmässigen Brei zu verwandeln, und erwärme im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so werde sie vorsichtig auf directer Flamme bis zur beginnenden schwachen (dunklen) Rothgluth erhitzt und darin so lange erhalten, als noch Dämpfe von Ammoniaksalz etc. entweichen. Die als Fluoride zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure von Fluor zu befreien (siehe 3., S. 49) und der Rückstand hierauf in der üblichen Weise zur Prüfung auf die Basen zu verwenden.

An Stelle des Fluorammoniums kann auch conc. Flusssäure zur Aufschliessung der Silicate dienen. Zu diesem Zwecke übergiesse man das feine Silicatpulver in einem Platintiegel mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und conc. Schwefelsäure, setze dann *reine* conc. Flusssäure zu und erwärme unter Umrühren mit einem Plätinspatel im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lasse man erkalten, füge von Neuem Flusssäure zu und erwärme bis sich alles löst. Hierauf erhitzte man stärker, um die Schwefelsäure zum grossen Theil zu verjagen und untersuche endlich den aus Sulfaten bestehenden Rückstand in der üblichen Weise.

7. *Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd.*

*Chromoxyd* und *Chromeisenstein* kennzeichnen sich durch die Grünfärbung der Phosphorsalzperle, *Eisenoxyd* durch die physikalischen Eigenschaften, *Aluminiumoxyd* durch die blaue unschmelzbare Masse, welche nach dem Befeuchten mit Kobaltnitratlösung und dem darauffolgenden Glühen auf der Kohle resultirt.

Um vorstehende Oxyde, die im geglühten Zustande in Säuren unlöslich sind, in Lösung überzuführen, schmelze man dieselben im *feingepulverten Zustande* im Platintiegel mit der 10fachen Menge sauren Kaliumsulfats und löse dann die aus Sulfaten bestehende Schmelze nach dem Erkalten in Wasser oder in Salzsäure auf.

*Chromeisenstein* wird am besten derartig aufgeschlossen, dass man obiger Schmelze mit saurem Kaliumsulfat noch eine solche mit Natriumcarbonat und Salpeter folgen lässt. Zu diesem Zwecke lasse man die Schmelze mit saurem Kaliumsulfat, nachdem sie sich längere Zeit, unter häufigem Umrühren mit einem Platindrahte, im glühenden Flusse befunden hat, erkalten, füge wasserfreies Natriumcarbonat (die Hälfte vom angewendeten  $\text{KHSO}_4$ ) zu, schmelze von Neuem und trage nach und nach eine dem Natriumcarbonat gleiche Menge Salpeter ein. Die nach längerem Schmelzen resultirende Masse giebt an Wasser das gebildete Kaliumchromat ab, während das Eisenoxyd im Rückstande verbleibt, dem es durch Salzsäure entzogen werden kann.

8. *Die natürlichen Sulfate,*

( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ),

welche sich bei den Vorproben durch Heparbildung beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle kennzeichnen, werden durch Schmelzen mit der vierfachen Menge eines Gemisches gleicher Theile wasserfreien Natriumcarbonats und Kaliumcarbonats aufgeschlossen. Nach dem Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser enthält die Lösung das gebildete Natriumsulfat, der mit Wasser gut ausgewaschene Rückstand die Basen als Carbonate (nach dem Auswaschen in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure löslich).

9. *Zinnoxid (Zinnstein) und Antimonsäure,*

(bei den Vorproben, durch Schmelzen mit Soda auf der Kohle kenntlich) werden durch Schmelzen mit der 4fachen Menge Aetznatron in eine in Säuren lösliche Form übergeführt. Auch durch längere Digestion mit gelbem Schwefelammonium werden beide Verbindungen *bisweilen* als Sulfosalze gelöst; Salzsäure scheidet aus letzterer Lösung die Basen als Sulfide ab.

## II. Untersuchung der nach I. (S. 48 u. f.) erhaltenen Lösungen.

a) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz *in Wasser* vor, so prüfe man dieselbe zunächst mittelst Lackmuspapier auf ihre Reaction. *Neutral* oder *sauer reagirende* Lösungen sind nach **A.** (S. 56) zu untersuchen. *Alkalisch reagirende Lösungen* sind vor der weiteren Untersuchung nach **A.** mit Salpetersäure anzusäuern; hierbei beobachte man, ob sich Niederschläge ausscheiden, oder ob sich Gase entwickeln. Scheidet sich beim Ansäuern mit Salpetersäure ein Niederschlag aus, so untersuche man das Filtrat davon nach **B.** (Tab. I).

Als *Niederschläge* können sich ausscheiden: *Schwefel, Arsen-Antimon- und Zinnsulfid, Chlorsilber, Cyansilber* sowie *Kieselsäure*. Als *Gase* können entweichen: *Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff*.

*Schwefel* scheidet sich meist unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff (aus Sulfiden und Sulfosalzen), seltener von Schwefligsäureanhydrid (aus Thiosulfaten) ab, und zwar entweder als milchige Trübung oder in zusammengeballten Massen. Derselbe kennzeichnet sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch die Brennbarkeit (blaue Flamme,  $\text{SO}^2$ -Entwicklung) und durch die Heparbildung beim Zusammenschmelzen mit Soda auf der Kohle.

*Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid* scheiden sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff als flockige, gelbe oder orangefarbene Niederschläge aus. Man erwärme die angesäuerte Flüssigkeit *gelinde* bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nahezu verschwunden ist, sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus und untersuche ihn nach **B.** b. (Tab. II).

*Chlorsilber* scheidet sich als weisser, käsiger, sich am Lichte violett färbender Niederschlag aus, der nach **A.** (S. 56) und beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle (s. S. 16 f.) leicht gekennzeichnet werden kann. *Cyansilber* ist in gleicher Weise auf der Kohle, sowie durch die Cyanreaction (s. S. 44) und das auf S. 34 a angegebene Verhalten zu characterisiren.

*Kieselsäure*, welche sich gallertartig, besonders in der Wärme abscheidet, ist weiter durch die Phosphorsalzperle (s. S. 30) zu kennzeichnen. In letzterem Falle verdampfe man die Lösung sammt dem Niederschlage im Wasserbade zur staubigen Trockne, durchfeuchte den Verdampfungs-

rückstand mit Salpetersäure, ziehe ihn nach kurzem Stehen mit Wasser aus und prüfe den Auszug (derselbe kann im Wesentlichen nur Alkalien enthalten) weiter.

*Schwefelwasserstoff*, *Schwefligsäureanhydrid*, *Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff* kennzeichnen sich durch den Geruch, bezüglich durch die auf S. 26, 25, 30 und 35 angegebenen Reactionen.

b) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in *Salpetersäure* vor, so beginne man die weitere Untersuchung bei **A.** (S. 56); handelt es sich dagegen um eine Lösung des Untersuchungsobjectes in *Salzsäure* oder in *Königswasser*, so beginne man die weitere Untersuchung derselben bei **B.** (Tab. I).

Zur Trennung der Basen bedient man sich *nach einander* folgender Gruppenreagentien: *Salzsäure*, *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelammonium* und *Ammoniumcarbonat*.

Entsteht durch eines der genannten Reagentien in *einer Probe* der Auflösung ein Niederschlag, so versetze man alsdann die ganze Menge derselben mit einem *zur vollständigen Ausfällung erforderlichen* Quantum des betreffenden Reagens, sammle hierauf den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn sorgfältig aus und prüfe alsdann das Filtrat [nachdem man sich überzeugt hat, dass die Ausfällung auch eine vollständige war, d. h., dass durch weiteren Zusatz des angewendeten Gruppenreagens in dem Filtrate kein Niederschlag mehr entsteht] mit dem nächstfolgenden Gruppenreagens. Die einzelnen Niederschläge sind nach den unter Gruppe **A.**, **B.**, **C.**, **D.** etc. angegebenen Verfahren weiter zu untersuchen.

*Uebersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagentien.*

**Gruppe A.** Durch *Salzsäure* werden als Chloride gefällt, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösen:

<i>Silber</i> : weiss, käsig,	} vollständig } fällbar.
<i>Quecksilberoxydul</i> : weiss, pulverig,	
<i>Blei</i> : weiss, krystallinisch, unvollständig fällbar.	

**Gruppe B.** Durch *Schwefelwasserstoff* werden aus saurer Lösung als Sulfide gefällt:

<i>Quecksilberoxyd</i> : schwarz,	<i>Arsen</i> : gelb,
<i>Blei</i> : schwarz,	<i>Antimon</i> : orangeroth,
<i>Wismuth</i> : schwarz,	<i>Zinnoxidul</i> : braun,
<i>Kupfer</i> : blauschwarz,	<i>Zinnoxid</i> : gelb,
<i>Cadmium</i> : gelb,	<i>Platin</i> : schwarzbraun,
<i>Gold</i> : schwarzbraun.	

a) Von diesen durch Schwefelwasserstoff gefällten Metallen sind in *Schwefelammonium* löslich: *Arsen-, Antimon-, Zinn-, Platin- und Goldsulfid.*

b) In *Schwefelammonium* sind unlöslich: *Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsulfid.*

*Gruppe C.* Bei Gegenwart von Chlorammonium werden durch *Schwefelwasserstoff* aus *alkalischer Lösung* (*Schwefelammonium*) gefällt (nicht dagegen aus saurer Lösung):

als *Sulfide*:

<i>Kobalt</i> : schwarz,	<i>Eisenoxyd</i> : schwarz,
<i>Nickel</i> : schwarz,	<i>Zink</i> : weiss,
<i>Eisenoxydul</i> : schwarz,	<i>Mangan</i> : fleischroth, an der Luft in braunschwarz übergehend.

Als *Hydroxyde*:

*Aluminium*: weiss, | *Chrom*: graublau.

event. als *Phosphate* und *Oxalate*:

*Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium*: weiss.

*Gruppe D.* Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (bei Gegenwart von Chlorammonium) werden nicht gefällt, wohl aber durch *Ammoniumcarbonat* als Carbonate:

*Calcium, Baryum, Strontium*: weiss.

*Gruppe E.* Lösungen, welche durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat nicht gefällt werden oder von den dadurch entstandenen Niederschlägen abfiltrirt sind, können von Basen noch enthalten:

*Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium.*

## Gruppe A.

Salzsäureniederschlag<sup>1)</sup>.

Entsteht durch Salzsäure in einer Probe der neutralen oder schwach sauren Lösung des Untersuchungsobjects *kein Niederschlag*, so gehe man behufs weiterer Prüfung zu **B.** (Tab. I) über. *Entsteht* dagegen durch Salzsäure *ein Niederschlag*, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst<sup>2)</sup>, so behandle man die ganze Menge der Lösung in gleicher Weise. Es werden gefällt: *Quecksilberoxydul* als  $Hg^2Cl^2$ , *Silber* als  $AgCl$ , *Blei* als  $PbCl^2$  (unvollständig). Der Niederschlag werde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und alsdann mit viel Wasser ausgekocht:

In Lösung geht:  
*Chlorblei.*

*Kaliumchromat* fällt daraus gelbes Bleichromat; *verdünnte Schwefelsäure* scheidet weisses Bleisulfat aus.

Ungelöst bleiben:  
*Chlorsilber, Quecksilberchlorür*

mit *Ammoniak* digerirt, geht Chlorsilber in Lösung und kann aus der ev. filtrirten Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt werden; *Quecksilberchlorür* wird durch Ammoniak geschwärzt und bleibt ungelöst.

Das Filtrat von obigem Salzsäureniederschlage werde zur Prüfung nach **B.** (Tab. I) verwendet, nachdem es ev. durch Eindampfen von Säureüberschuss befreit ist.

Ist die *concentrirte Auflösung* der Substanz ungefärbt, so enthält dieselbe weder Kupfer-, noch Platin-, noch Gold-, noch Kobalt-, noch Nickel-, noch Eisenoxyd-, noch Chromoxydsalz, noch Chromsäure.

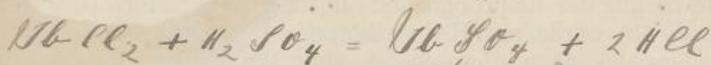
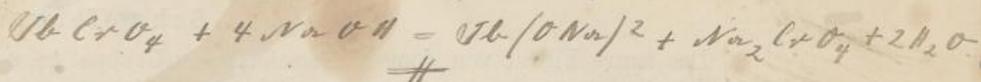
1) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in Salzsäure oder in Königswasser vor, so ist es überflüssig, auf Gruppe A. Rücksicht zu nehmen; man beginne daher die Prüfung bei Gruppe B.

2) Aus Brechweinsteinlösung entsteht durch Salzsäure auch ein Niederschlag, der sich jedoch in einem Ueberschusse der Säure wieder löst; ähnlich verhalten sich unter Umständen auch Wismuthsalzlösungen.

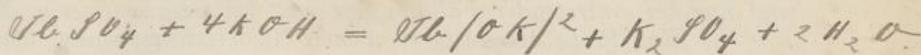
Blei



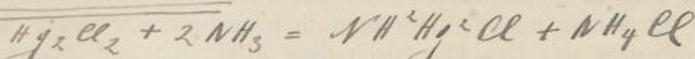
löslich in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u.  $\text{NaOH}$



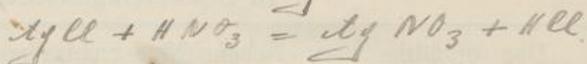
löslich in  $\text{KOH}$



Quecksilber

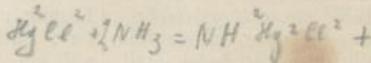


Silber. Wird durch  $\text{NH}_3$  in neutraler Lösung gelöst  
fällt als braunes  $\text{Ag}_2\text{O}$ , in saurer Lösung  
keine Fällung



$\text{PbCrO}_4$

$\text{AgCl}$



Gruppe B.

Schwefelwasserstoffniederschlag.

auf die Probe mit H<sub>2</sub>S auf die Lösung  
und neuer versetzen, wenn fester Niederschlag  
Gruppe C. an.

Tab. I.

Das saure Filtrat von dem Niederschlag der Gruppe A, oder die Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder endlich die Lösung der ursprünglichen Substanz in Salzsäure oder in Königswasser (nachdem sie durch Eindampfen möglichst von Säureüberschuss befreit ist, vgl. S. 48) werde mit H<sub>2</sub>S vollständig gesättigt. Entsteht ein Niederschlag, so überzeuge man sich, dass durch H<sub>2</sub>S Alles ausgefällt ist<sup>1)</sup>, filtrire den Niederschlag ab und wasche ihn mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus. Das Filtrat werde zur weiteren Prüfung nach Gruppe C. aufbewahrt. Entsteht kein Niederschlag, so gehe man direct zu Gruppe C. über<sup>2)</sup>. Obige Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung erst mit der Gesammelmenge derselben auszuführen.

Eine Probe des ausgewaschenen Niederschlags werde hierauf mit gelbem Schwefelammonium digerirt (40—50° C.), die Lösung abfiltrirt und mit HCl im Ueberschusse versetzt. Entsteht hierdurch, auch nach gelindem Erwärmen, nur eine milchige Trübung, so sind As, Sb, Sn, Pt und Au nicht vorhanden; der Rest des Niederschlags ist daher direct nach a. zu untersuchen. Löst sich dagegen in Schwefelammonium der gesamte H<sub>2</sub>S-Niederschlag, so sind Hg, Pb, Bi, Cu und Cd nicht vorhanden; der Rest des H<sub>2</sub>S-Niederschlags ist daher direct nach b. (Tab. II) zu untersuchen. Hat sich in Schwefelammonium nur ein Theil des H<sub>2</sub>S-Niederschlags gelöst (der durch HCl in der Schwefelammoniumlösung entstandene Niederschlag ist flockig und gelb, orangeroth oder braunschwarz gefärbt), so digerire man den Rest des H<sub>2</sub>S-Niederschlags mit gelbem Schwefelammonium, untersuche das Ungelöste nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser nach a., das Gelöste, nachdem es durch Salzsäure und darauffolgendes gelindes Erwärmen wieder abgeschieden ist, nach b. (Tab. II).

Sollte die Schwefelammoniumlösung trübe durch das Filter gehen (HgS, oder C<sub>2</sub>S), so setze man derselben etwas Ammoniumnitrat zu und digerire nochmals.

a. In Schwefelammonium unlöslicher Theil: HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS.

Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag werde mit chlorfreier Salpetersäure von etwa 1,15 spec. Gewicht gekocht:			
a. Der Rückstand kann bestehen aus <sup>3)</sup> :		β. Die Lösung kann enthalten: Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Cadmiumnitrat; dieselbe wird mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag 1. von der Flüssigkeit 2., nach dem Erkalten, abfiltrirt.	
<b>Schwefel,</b> durch Zersetzung des PbS, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> etc. erst gebildet: gelbe oder graue, in letzterem Falle etwas Schwefelmetall einsehl. Klümpchen.	<b>Quecksilbersulfid,</b> schwarz und pulverig; die Lösung in Königswasser liefert, nach dem Verdampfen auf ein kleines Volum, auf Zusatz von SnCl <sup>2</sup> einen weissen, beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von SnCl <sup>2</sup> grau werdenden Niederschlag.	1. Der Niederschlag enthält: Pb, Bi.	2. Die Flüssigkeit enthält: Cu, Cd.
<b>Bleisulfat,</b> weiss und pulverig; nach Abstumpfung der freien Säure durch Ammoniak, in Ammoniumtartrat löslich; in dieser Lösung durch Kaliumchromat und verdünnte Schwefelsäure fällbar. Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. ist das Blei nur in β.	Bei ungenügendem Auswaschen oder beim Kochen, mit chlorhaltiger Salpetersäure löst es sich auch grauweiss oder gelblich: 2HgS + HgNO <sub>3</sub> gefärbt. <i>2HgS + 2HNO<sub>3</sub> = 2Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>S</i> <i>2HgS + 2HNO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O = 2Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub></i>	<b>Blei<sup>4)</sup>,</b> Die Lösung des Niederschlags in möglichst wenig Salpetersäure gibt mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr ein Bleikorn und einen Bleibeslag liefert.	<b>Wismuth<sup>5)</sup>,</b> Die Lösung des Niederschlags in möglichst wenig Salpetersäure (in 3 Theile getheilt) wird durch Zusatz von viel Wasser, dem etwas Chlorammoniumlösung zugesetzt ist, weiss gefärbt. Jodkalium ruft in der obigen, schwach salpetersauren Lösung eine braunrothe Fällung hervor; Blei wird als gelbes Jodblei abgeschieden.
		<b>Kupfer,</b> Die ammoniakalische Lösung ist schön blau gefärbt; nach dem Ansäuern mit Salzsäure ruft Ferricyankalium einen rothbraunen Niederschlag hervor.	<b>Cadmium,</b> Bei Abwesenheit von Cu fällt H <sub>2</sub> S in einer Probe der ammoniakalischen Lösung gelbes C <sub>2</sub> S <sup>6)</sup> . Bei Anwesenheit von Cu versetzt man eine Probe der blauen ammoniakalischen Lösung mit Cyankalium bis zur Entfärbung und prüfe dann mit H <sub>2</sub> S <sup>7)</sup> .
		<sup>6)</sup> Sollte durch H <sub>2</sub> S, in Folge von gelbem Pb oder Bi, eine braunschwarze Färbung entstehen, so übersichtige man eine Probe der ammoniakalischen Lösung mit starkem H <sub>2</sub> S-Wasser: allmählig eintretende gelbe Zone; oder man versetze die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und einem gleichen Volum Alkohol, lasse absetzen und übersichtige die klare Flüssigkeit mit starkem H <sub>2</sub> S-Wasser: allmählig eintretende gelbe Zone.	

1) Die mit H<sub>2</sub>S gesättigte Lösung stösst beim Umschütteln den Finger ab; die Ausfällung ist eine vollständige, wenn eine Probe des Filtrats nach dem Vermischen mit dem 3—4fachen Volum starken H<sub>2</sub>S-Wassers, weder in der Kälte noch beim Erwärmen mehr verändert wird.

2) Bisweilen findet auch beim Einleiten von H<sub>2</sub>S nur eine Abscheidung von Schwefel statt; dieselbe kann bedingt sein durch Anwesenheit von Ferrisalzen, von Chromsäure, von Permanganaten, von schwefliger Säure, von Chlor, Brom, Jod etc., sie kann auch verursacht werden durch das Vorhandensein von zu viel Salpetersäure oder Königswasser. Im letzteren Falle ist die Lösung durch Eindampfen auf ein kleines Volum von Säureüberschuss noch zu befreien.

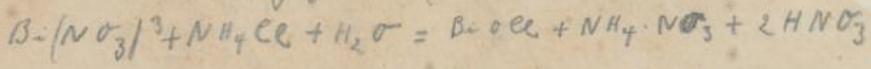
3) Bei Gegenwart von Gold oder Platin enthält der Rückstand auch einen Theil dieser Metalle, die dann mit dem Quecksilber in Lösung gehen. Die Lösung ist daher gelb gefärbt. Man prüfe in diesem Falle auf Quecksilber (falls dessen An- oder Abwesenheit nicht schon durch die Vorproben dargelegt sein sollte), indem man einige Tropfen der eingedampften Lösung mit etwas überschüssigem Natriumcarbonat eintrocknet und den Rückstand im Glührohrchen erhitzt: grauer Quecksilberanflug. In einer anderen Probe weise man das Platin durch Salmiaklösung nach: gelber, krystallinischer Niederschlag — und in dem Rest das Gold als solches durch Erwärmen mit Eisenvitriollösung oder Oxalsäurelösung: rothbraunes Pulver.

4) Bleisuperoxyd kennzeichnet sich (bei Abwesenheit von anderen Superoxyden und von Chromaten) durch Chlorentwicklung beim Erwärmen der ursprünglichen Substanz mit Salzsäure.

5) Ist in wasserlöslichen Substanzen nicht enthalten.

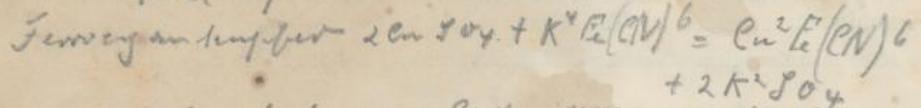
*Von... abgeleitet*

Blauwe durch  $\text{NH}_3$  gefüllt (braunes Bleisalz) wenn  
 Bismitth ( $\text{BiO} \cdot \text{OH}$  Bismitthhydrat) durch  
 durch  $\text{H}_2\text{O}$  gefüllt (braunes Salz)



Bi gefüllt durch  $\text{I} =$  braunes <sup>sol-</sup> Wismitth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{K}^3 = \text{BiI}^3 + 3\text{KNO}_3$ )

Stupfer durch  $\text{NH}_3$  füllt braunes Salz im Überschuß  
 gehört zu Cuprian von einem sehr mit einem braunen Salz  
Cu durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  braunrot in  $\text{HCl}$  unlöslich



Cadmium + Cyanidation = Cadmiumcyanid - Cyanid  
Kadmium  $\text{Cd}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$

Erklärung der Gruppe B

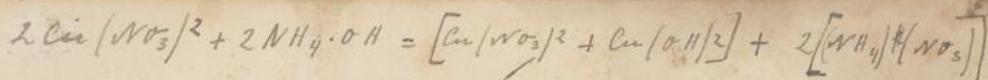
In saurer Lösung fallen als Sulfide durch  
 $\text{H}_2\text{S} = \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Bi}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{St. tin}$

und ruhen als  $\text{Hg}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Cu}_2\text{S}, \text{CdS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_3$   
 aus Arsenoxydsäurelösungen,  $\text{As}_2\text{S}_5$  aus Arsenlösung -  
 lösungen, ebenso verhält sich  $\text{Pb}$ , nämlich  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Sb}_2\text{S}_5, \text{SnS}$  (aus Oxidulösung)  $\text{SnS}_2$  (aus  
 Oxidlösungen)  $\text{St. S}_2$  u.  $\text{tin}_2\text{S}_3$

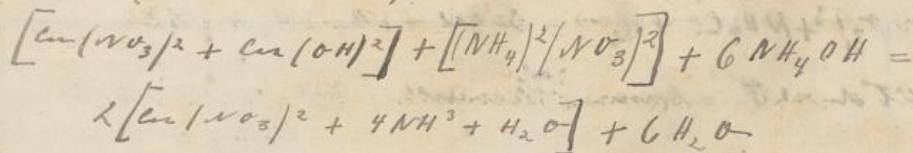
Erstere 5 in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  unlöslich.  
 Letztere 4 " " löslich

Der in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  unlösliche Teil wird mit  $\text{HNO}_3$  ge-  
 kocht, der Rückstand besteht aus  $\text{Pb}, \text{Sb}, \text{As}, \text{Hg}$   
 die Lösung " "  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
 und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

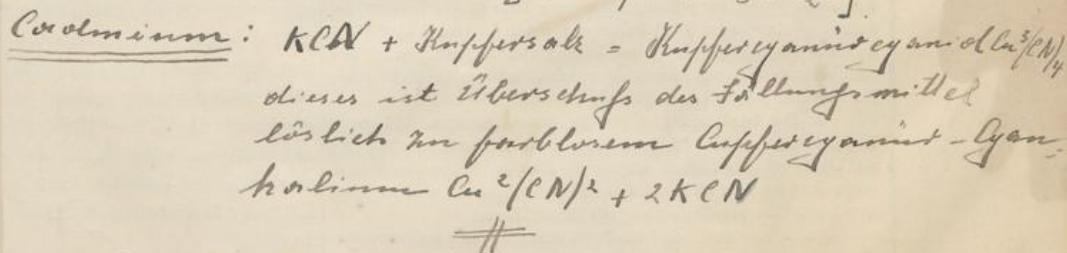
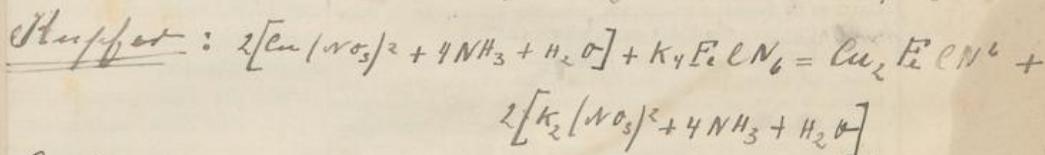
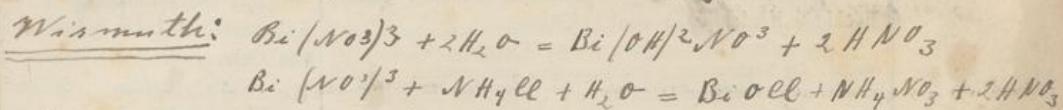
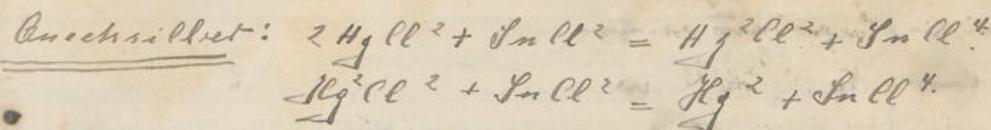
Erstere zwei in  $\text{NH}_3$  unlöslich, letztere löslich.  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$   
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$



Basisches Salz löslich im Überschuß des Fällungsmittels als Kupferammoniumsulfat. (losbar blauer)



Blei: Nachweise siehe Gruppe A.



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Gruppe B.

Tab. II.

Schwefelwasserstoffniederschlag (2. Theil).

b) In Schwefelammonium löslicher Theil.

<p>I. Der aus der Lösung in Schwefelammonium durch Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag ist <i>gelb</i> oder <i>orange-gelb</i> gefärbt: Gemenge von <math>As^2S^3</math>, <math>Sb^2S^3</math>, <math>SnS^2</math>, bei Gegenwart von Kupfer zeigt dieser Niederschlag häufig eine rothbraune Färbung. — Er werde mit Ammoniumcarbonatlösung im Ueberschuss digerirt (40—50° C.), nachdem er zuvor durch Auswaschen <i>sorgfältig</i> von <math>H^2S</math> befreit ist.</p>	<p>II. Der aus der Lösung in Schwefelammonium durch Salzsäure abgeschiedene Niederschlag ist <i>braunschwarz</i> gefärbt: Gemenge von <math>As^2S^3</math>, <math>Sb^2S^3</math>, <math>SnS^2</math>, <math>PtS^2</math>, <math>Au^2S^3</math> und ev. <math>CuS</math>.</p>	
<p><i>α. Die Lösung</i> kann enthalten: <i>Schwefelarsen</i>.          Sie wird mit Salzsäure übersättigt und dann ev. mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt: <i>gelber</i>, flockiger Niederschlag von <math>As^2S^3</math>.          Zur weiteren Kennzeichnung des <math>As^2S^3</math> werde die Mischung erwärmt, der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen und nach möglichst vollständigem Abtropfen nach 1 oder 2 auf <i>Arsen</i> geprüft. Letzteres ist besonders erforderlich, wenn der Niederschlag in Folge einer Beimengung von <math>Sb^2S^3</math> orange gefärbt ist.          1. Der Niederschlag werde in wenig rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein sehr kleines Volum eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Ein Theil davon werde mit Silbernitratlösung versetzt und die Mischung mit verdünntem Ammoniak <i>geschüttelt</i>: allmählig rothbraune Zone an der Berührungsflechte; — ein anderer Theil davon werde mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur (klare Lösung von Magnesiumsulfat und Salmiak in verdünntem Ammoniak) versetzt: weisser, krystallinischer Niederschlag (häufig erst nach einiger Zeit).          2. Der Niederschlag werde in etwas Salzsäure und wenig Kaliumchlorat gelöst, das freie Chlor durch Erwärmen verjagt und die klare, <i>erkaltete</i> Lösung mit der 2—3fachen Menge Bottenbusch'schen Reagens (mit HCl gesättigter Zinnchloridlösung von 1,9 spec. Gew.) versetzt: allmählig eintretende Braunfärbung.          Spuren von Arsen sind im Marsh'schen Apparat nachzuweisen.</p>	<p><i>β. Der von <math>As^2S^3</math> befreite Rückstand</i> kann enthalten: <i>Schwefelantimon</i> und <i>Schwefelzinn</i>.          Das Schwefelmetall werde mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat heiss gelöst, die Lösung durch Erwärmen von Chlor <i>vollständig</i> befreit und geprüft:          1. <i>Auf Antimon</i>, indem man einige Tropfen davon auf Platinblech mit einem kleinen Zinkkorn oder einem Stanniolkügelchen in Berührung bringt: <i>tief schwarzer</i>, am Platin haftender, in <i>Salzsäure unlöslicher</i> Fleck*) von der <i>Grösse des Flüssigkeitstropfens</i>.          2. <i>Auf Zinn</i>, indem man in die salzsäurehaltige Lösung einige Stücke Eisendraht bringt und sie damit <i>längere Zeit</i> digerirt. Das <i>farblose</i>, bezüglich <i>blau-grünliche</i> Filtrat mit wenig Quecksilberchloridlösung erwärmt, liefert einen weissen oder grauen, in <i>Salzsäure unlöslichen</i> Niederschlag: <math>Hg^2Cl^2</math>. — Etwa gleichzeitig vorhanden gewesenes Antimon wird durch das Eisen als schwarzes Pulver abgeschieden; letzteres kann nach dem Auswaschen durch Löthrohrreactionen (s. S. 21) als solches noch gekennzeichnet werden.</p>	<p>Die Schwefelmetalle werden mit <i>conc.</i> Salzsäure gekocht: Die <i>Lösung</i> enthält: <i>Antimon</i> und <i>Zinn</i>, deren Nachweis nach <i>Iβ</i> zu bewirken ist.          Der <i>Rückstand</i> enthält: <i>Arsen-, Platin- und Goldsulfid</i>; er werde getrocknet und im Glühröhrchen der Sublimation unterworfen. Es sublimirt Schwefelarsen und Schwefel, auf dem Boden des Röhrchens verbleiben Platin und Gold. Das Glühröhrchen werde dann zerschnitten und das Sublimat mit Ammoniumcarbonatlösung nach <i>Ic</i> geprüft.          Der aus Platin und Gold bestehende Rückstand werde in Königswasser gelöst, die Lösung vorsichtig auf ein kleines Volum verdampft und die rückständige Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit wenig Wasser, in 2 Theile getheilt. Ein Theil werde mit Salmiaklösung versetzt: allmählig gelber, krystallinischer Niederschlag von <math>(NH^4)^2PtCl^6</math>, — ein anderer Theil werde mit Eisenvitriol- oder Oxalsäurelösung erwärmt: rothbrauner Niederschlag von metallischem Gold. — (Vgl. Tab. I, Anm. 3.)</p>

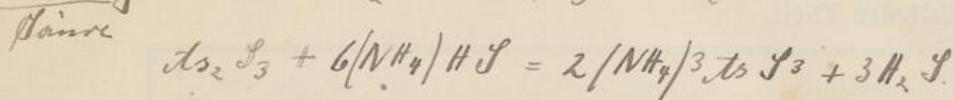
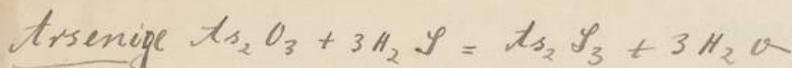
\*) Bei Gegenwart von *Kupfer* tritt *unter dem Zinkkorn* ein *rothbrauner*; bei Gegenwart von *Zinn* ein *grauer*, in *Salzsäure löslicher* Fleck auf. In letzterem Falle wende man an Stelle des Zinkkorns ein Stanniolkügelchen an. Bei *gleichzeitiger* Gegenwart von *Kupfer* und *Antimon* löst sich der Fleck häufig auch in Salzsäure.

Ob das *Quecksilber* als *Mercurio-* oder *Mercuriverbindung* in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, ist in *allen Fällen* nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Anhaltspunkte liefert meist schon das Verhalten des im Glühröhrchen erzeugten Sublimats (vgl. S. 40). Ungefärbte oder wenig gefärbte Substanzen durchfeuchte man mit Natronlauge, wodurch Mercurosalze schwarz, Mercurisalze rothgelb gefärbt werden. Endlich kann die Substanz auch mit kalter verdünnter Salpetersäure extrahirt und das Filtrat mit Salzsäure geprüft werden. Mercurosalze werden weiss gefällt, Mercurisalze dagegen nicht; letztere sind in dem Filtrate der Salzsäurelösung oder ev. direct in der salpetersauren Lösung durch Zinnchlorür zu ermitteln.

Zur Orientirung über die vorliegende Verbindungsform des *Arsens* koche man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Natriumcarbonatlösung und säure das *erkaltete* Filtrat mit Salpetersäure an: Eine Abscheidung eines gelben Niederschlags weist auf *Schwefelarsen* hin. Die eventuell abermals filtrirte Lösung werde sodann mit Silbernitrat- oder mit Kupfersulfatlösung auf arsenige Säure und auf Arsensäure geprüft (vgl. S. 28 und 29).

*Stannocerbindungen* unterscheiden sich von *Stanniverbindungen* durch die Farbe des  $H^2S$ -Niederschlags und die verschiedene Löslichkeit des  $SnS$  und  $SnS^2$  in farblosem Schwefelammonium (vgl. S. 21). Lässt sich ferner der ursprünglichen Substanz durch Digestion mit *farblosem* Schwefelammonium Zinn entziehen, so ist dasselbe als Stanniverbindung vorhanden; Stannosalze gehen nur durch Digestion mit *gelbem* Schwefelammonium in Lösung.

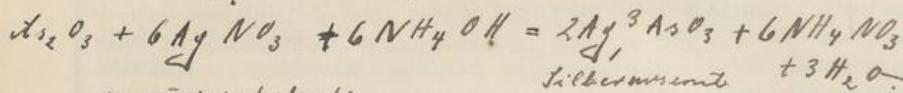
## Erklärung der Gruppe B.



Arsensäure: Wird durch  $H_2S$  gefällt bei Gegenwart von freier Salzsäure beim Erhitzen  
 $2H^3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$

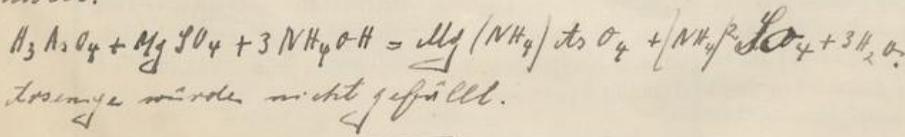
Der weitere Nachweis von  $As_2S_3$ .

$As_2S_3$  in überschüssiger  $HNO_3$  gelöst, eingedampft u. mit wenig  $H_2O$  nachgewaschen.



die ammoniakalische  
 Wird Silberarsenit erschritten, so scheidet sich metallisches Silber ab u. es bildet sich Arsensäure, welcher Filtrat nach der Neutralisation <sup>mit  $HNO_3$  durch  $AgNO_3$</sup>  einen rot-braunen Niederschlag von  $Ag^3AsO_4$

2. Nachweis:



1  
+  
1/4  
03  
0.  
=  
=  
0.

## Gruppe C.

Tab. III.

### Schwefelammoniumniederschlag.

Das Filtrat vom H<sup>2</sup>S-Niederschlag, oder falls durch H<sup>2</sup>S in saurer Lösung keine Fällung entstanden war, die zuvor mit etwas Salmiaklösung versetzte Lösung der ursprünglichen Substanz (falls sie vorher nicht sauer gemacht sein sollte), werde mit Ammoniak alkalisch gemacht und alsdann mit H<sup>2</sup>S gesättigt. War durch H<sup>2</sup>S in saurer Lösung (Gruppe B.) kein Niederschlag entstanden, so ist bei Gelbfärbung der Lösung auf event. Anwesenheit von *Chromsäure* bez. *Chromaten* insofern Rücksicht zu nehmen, als letztere vor dem Uebergange zu Gruppe C. durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Chromoxydsalz zu verwandeln sind. Den durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlag filtrire man ab und wasche ihn mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt sind, aus; das Filtrat\*) ist zur Untersuchung nach Gruppe D. aufzubewahren. Entsteht durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so gehe man direct zu Gruppe D. über. Obige Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung erst mit der Gesamtmenge derselben auszuführen.

Der gut ausgewaschene Schwefelammoniumniederschlag werde mit kalter Salzsäure (von 5 Proc. HCl) im Ueberschuss geschüttelt und der ungelöste Theil a) (doch nur, wenn er rein schwarz gefärbt ist) von der erzielten Lösung b) durch Filtration und Auswaschen getrennt.

a) Der schwarze Rückstand (a) kann enthalten CoS u. NiS.

*Kobalt:* Eine kleine Menge des Niederschlags werde in der Phosphorsalzperle geprüft: Blaufärbung, besonders der noch warmen Perle.

*Nickel:* Den Rest des Niederschlags löse man heiss in Königswasser, verdampfe die filtrirte Lösung bis auf ein sehr kleines Volum, nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf und prüfe in folgender Weise:

Man setze Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu, koche die klare Lösung auf, füge das doppelte Volum starker Natronlauge zu und schichte die warme Mischung mit Bromwasser im Ueberschuss; Nickel scheidet sich allmählig als schwarze Zone oder als schwarzer Niederschlag: Ni(OH)<sup>2</sup>, aus.

b) Die Lösung (b) kann enthalten die Chlorüre des Fe, Cr, Al, Mn und Zn, sowie die Phosphate und Oxalate des Ca, Ba, Sr und Mg.

Eine kleine Probe dieser Lösung werde zunächst, nach Entfernung des H<sup>2</sup>S durch Erwärmen, auf Phosphorsäure (mit dem doppelten Volum Ammoniummolybdatlösung einige Zeit bei Seite gesetzt: gelber, krystallinischer Niederschlag —) und eine zweite Probe auf Oxalsäure geprüft (mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung kochen, filtriren, Filtrat mit Essigsäure übersättigen und mit wenig Chlorcalciumlösung versetzen: weisse, meist erst nach einiger Zeit eintretende Trübung). Löst sich das Untersuchungsobject in Wasser, so ist die Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten in Lösung (b) ausgeschlossen.

#### I. Bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die Lösung (b) werde bei Gegenwart von Eisen (Vorprüfung in nachstehender Weise) mit Salpetersäure gekocht, um vorhandenes Ferrosalz zu oxydiren (eintretende Gelbfärbung), alsdann event. etwas eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort abfiltrirt. Ist kein Eisen vorhanden, so koche man die Lösung b. nur bis sie nicht mehr nach H<sup>2</sup>S riecht und füge dann Ammoniak im Ueberschuss zu.

d) Die Lösung (d)\*\*\*) kann enthalten:

Mn(OH)<sup>2</sup>, Zn(OH)<sup>2</sup>.

Bei Abwesenheit von Co oder Ni prüfe man zunächst eine Probe, davon mit H<sup>2</sup>S; entsteht (auch nach einiger Zeit) keine Fällung, so ist weder Mn, noch Zn vorhanden, und umgekehrt. Zum Einzelnachweis von Mn und Zn koche man den Rest der Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs: Mn scheidet sich aus der noch stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit in braunschwarzen Flocken ab, die beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche, oder Erhitzen mit Soda in der Oxydationsflamme des Bunsen'schen Brenners (am Platindrahte) nach dem Erkalten eine grüne Schmelze liefern. — Die vom abgeschiedenen Mn abfiltrirte Flüssigkeit werde mit Essigsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zn geprüft: weisser, sich langsam absetzender Niederschlag. —

Bei Anwesenheit von Co oder Ni koche man die Lösung d. direct mit Natronlauge und verfähre sonst wie oben erörtert ist. Der durch Natronlauge abgeschiedene Niederschlag kann hier event. auch nur Co oder Ni (ev. auch Cr.) enthalten, muss jedoch trotzdem auch auf Mn in obiger Weise geprüft werden. S. auch Anmerkung \*\*\*).

e) Der Niederschlag (c) kann enthalten: Al<sup>3</sup>(OH)<sup>3</sup>, Fe<sup>3</sup>(OH)<sup>3</sup>, Cr<sup>3</sup>(OH)<sup>3</sup>\*\*).

*Aluminium.* 20/4/1

Der Niederschlag werde mit Natronlauge einige Zeit gekocht, das Filtrat dazu mit HCl sauer gemacht und hierauf mit Ammoniumcarbonatlösung im geringen Ueberschuss versetzt: gallertartiger sich häufig erst allmählig abscheidender Niederschlag.

*Eisen.*

Eine Probe des von Natronlauge nicht Gelösten löse man in verdünnter HCl und setze einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu: blauer, in HCl unlöslicher Niederschlag.

*Chrom.*

Den Rest des von Natronlauge nicht Gelösten schmelze man mit etwas Salpeter in einem Porcellantiegel: der wässrige, filtrirte Auszug der Schmelze ist gelb gefärbt, besonders auf Zusatz von Essigsäure.

Bei Gegenwart von Mangan sieht die erkaltete Schmelze zunächst grün aus.

\*) Bei Gegenwart von Nickel ist das Filtrat bisweilen braunschwarz gefärbt; man verdampfe dann dasselbe, bis sich das gelöste NiS in Flocken abgeschieden hat, filtrire ab und untersuche diese Flocken mit nach a. Bei Gegenwart von Chrom ist das Filtrat häufig röthlich gefärbt.

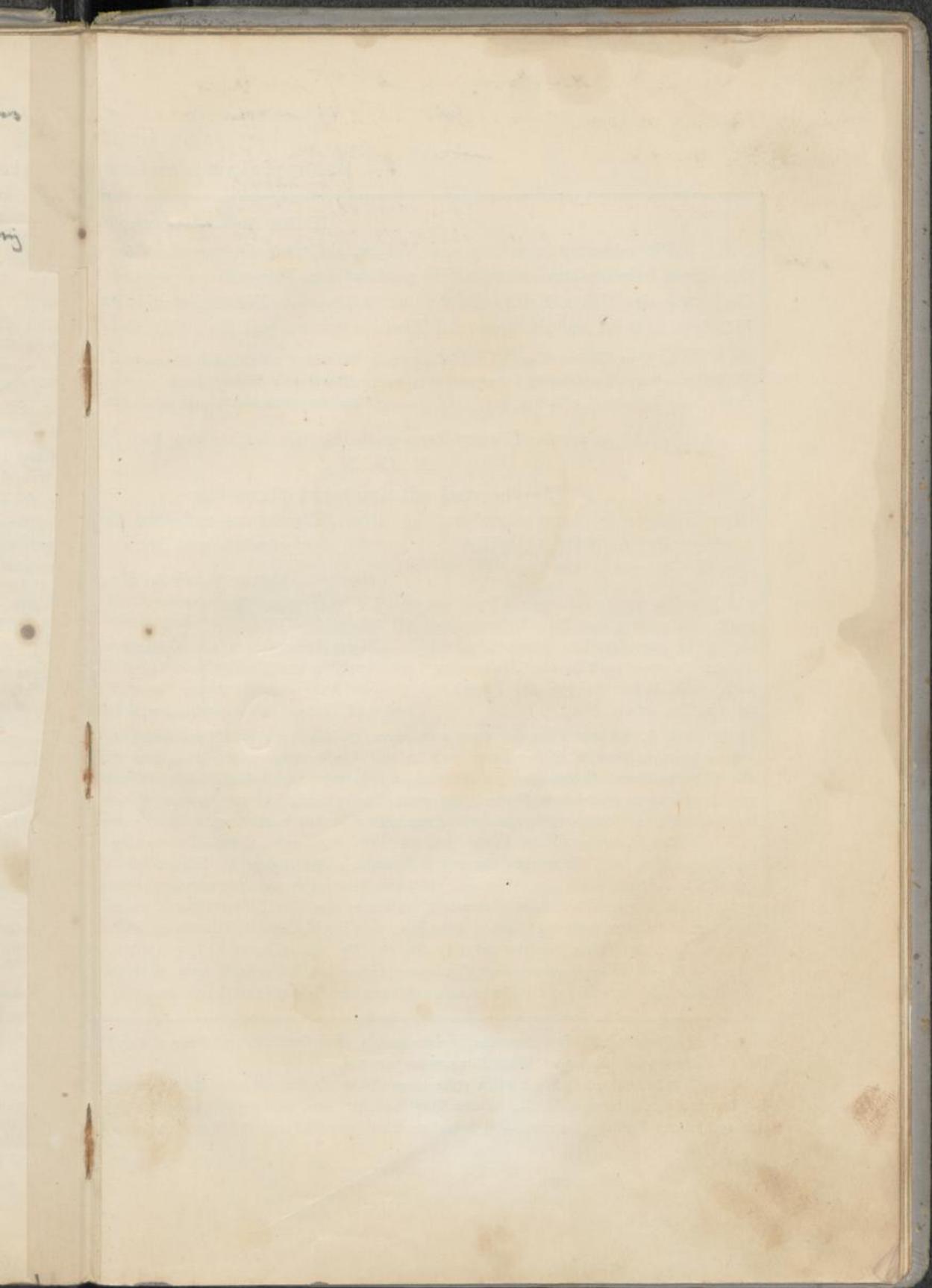
\*\*\*) Enthält häufig auch Mangan; eine Probe davon ist sauer mit Soda und Salpeter, oder Soda allein (vgl. d.) darauf zu prüfen.

\*\*\*\*) Bei Gegenwart von Chrom besitzt dieselbe meist gelbe oder roth-violette Farbe; auf letztere ist keine weitere Rücksicht zu nehmen. Chromate scheiden sich von Chromoxydsalzen meist durch die Färbung der wässrigen oder salpetersauren Lösung der ursprünglichen Substanz; Chromate: gelb oder rothgelb; Chromoxydsalze: grün oder violett.

Nickel - Kyanid - Nickelcyanid  $Ni(CN)_2$  im Über-  
schuß löslich durch Lösen fällt  $Ni(CN)_2$  wieder aus  
bei Zusatz  $NaOH$  in Bromwasser fällt  $Ni(OH)_2$ .

Chrom mit Kaliumnitrat ( $KNO_3$ ) geschmolzen <sup>gelbe Schmelze</sup>  
Zusatz von  $CH_3COOH$  gibt Farbe  $Na_2CrO_4$  gelbe Flüssig-  
keit

Ist wenig vorhanden kochte man einen  
Zeit mit  $NaOH$  filtriere von ungelöstem  
Niederschlag ab. kochte mit Filtrat  $H_2S$  ein fällt  
dann heraus.



## Gruppe C.

Tab. IV.

### Schwefelammoniumniederschlag (2. Theil).

#### II. Bei Anwendung von Phosphorsäure und Oxalsäure.

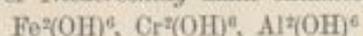
Die salzsaure, von CoS und NiS ev. abfiltrirte Lösung des Schwefelammoniumniederschlags (vgl. Tab. III) werde bei Gegenwart von Eisen mit etwas Salpetersäure gekocht [um vorhandenes Ferrosalz zu oxydiren, eintretende Gelbfärbung], oder bei Abwesenheit von Eisen nur bis zur Verjagung des H<sub>2</sub>S gekocht, alsdann mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort abfiltrirt. Die Flüssigkeit (d) ist auf Mangan und Zink zu prüfen (vgl. Tab. III); der Niederschlag (c) nach *α.* oder *β.* weiter zu untersuchen.

*α.* Der Niederschlag (c) werde in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit 2–3 g conc. Schwefelsäure und 2–3 g gesättigter Kaliumsulfatlösung versetzt und die Mischung soweit eingedampft, bis sich dicke, weisse Nebel von Schwefelsäure verflüchtigen. Nach dem Erkalten werde die Masse mit der 3–4fachen Menge Alkohol verrieben, der Rückstand abfiltrirt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen\*) und schliesslich mit verdünnter Salzsäure gekocht.

Die salzsaure Lösung kann enthalten die Sulfate des Fe, Cr, Al, Ca, Mg.

Dieselbe wird mit Ammoniak übersättigt:

Der Niederschlag kann enthalten:



(ev. auch Mangan, s. Tab. III, Anm. \*\*).

Derselbe werde auf obige Körper geprüft, wie unter c. auf Tab. III angegeben ist. (Bei ungenügendem Auswaschen mit Alkohol [s. oben] enthält der Niederschlag auch noch kleine Mengen der Phosphate des Ca, Ba, Sr.)

Das Filtrat kann enthalten die Sulfate des Ca und Mg.

*Calcium:* Die ammoniakalische Lösung werde mit Kaliumoxalatlösung versetzt: weisser, häufig erst nach einiger Zeit auftretender Niederschlag von Calciumoxalat.

*Magnesium:* Die ev. vom Calciumoxalat nach vollständiger Klärung abfiltrirte Flüssigkeit werde mit Natriumphosphatlösung versetzt: weisser, krystallinischer, häufig erst nach einiger Zeit entstehender Niederschlag.

Das in Salzsäure nicht Gelöste kann enthalten die Sulfate des (Ca), Ba, Sr.

Die gut ausgewaschenen Sulfate des (Ca), Ba und Sr werden mit conc. Natriumcarbonatlösung einige Zeit gekocht, nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit möglichst klar durch ein Filter gegossen, der Rückstand in der gleichen Weise noch 2–3mal mit Natriumcarbonatlösung behandelt und endlich auf dem nämlichen Filter gesammelt. Nach dem Auswaschen löse man die der Hauptsache nach aus Carbonaten bestehende Masse in verdünnter Essigsäure und untersuche die filtrirte Lösung auf (Ca), Ba und Sr, wie unter Gruppe D. erörtert ist.

*β.* 1. Ist nur Phosphorsäure vorhanden, so löse man den Niederschlag c. in starker Salpetersäure, füge bleifreie Zinnfolie im Ueberschuss zu (die 8fache Menge von der vorhandenen Phosphorsäure), erhitze und koche einige Zeit. Nach dem Absetzen überzeuge man sich zunächst in einer kleinen Probe der klaren Flüssigkeit, dass alle Phosphorsäure abgeschieden ist (Prüfung mit Ammoniummolybdat); andernfalls ist noch mehr Zinnfolie zuzusetzen und von Neuem zu kochen. Der aus Metazinn- und Zinnphosphat bestehende Niederschlag werde hierauf abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das gesammte Filtrat durch Eindampfen von Säureüberschuss möglichst befreit. Letzteres werde dann mit Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und nach Tab. III c. auf Al, Fe, Cr und ev. auch auf Mn geprüft.

Das ammoniakalische Filtrat vom Al-, Fe-, Cr- und ev. Mn-Niederschlag werde in zwei Theile getheilt, der eine nach Gruppe D., II. (s. Tab. V.) auf Calcium und der andere, nach Uebersättigung mit Essigsäure, nach Gruppe D., III. (s. Tab. V.) auf Baryum und Strontium geprüft. Zur Prüfung auf Magnesium werde die event. vom Calciumoxalat, nach dem Absetzen, abfiltrirte Flüssigkeit mit Natriumphosphatlösung versetzt (vgl. Gruppe E.).

2. Ist nur Oxalsäure vorhanden, so koche man den Niederschlag c. einige Zeit mit conc. Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss, filtrire heiss, wasche den hierdurch von Oxalsäure befreiten Niederschlag aus, löse ihn alsdann in Salzsäure, fülle die Lösung mit Ammoniak und prüfe den hierdurch erhaltenen Niederschlag auf Al, Fe, Cr (ev. Mn), das Filtrat dagegen auf Ca, Ba, Sr, Mg, wie es unter *β.* 1. erörtert ist.

3. Ist Phosphorsäure und Oxalsäure vorhanden, so scheidet man zunächst nach *β.* 1. die Phosphorsäure mit Zinn ab, dampfe das phosphorsäurefreie Filtrat ein, versetze es alsdann mit conc. Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss, koche einige Zeit und verfähre wie unter *β.* 2. erörtert ist.

\*) Die alkoholischen Auszüge, welche neben Phosphorsäure nur Spuren von Fe, Cr, Al und Mg enthalten, können bei der weiteren Prüfung unberücksichtigt bleiben. Die Oxalsäure wird bei obiger Behandlungsweise zerstört.

Um zu entscheiden, ob etwa gefundenes Eisen als Ferro- oder als Ferrisalz vorhanden ist, löse man eine Probe der ursprünglichen Substanz in Salzsäure und theile die filtrirte Lösung in zwei Theile. Einen Theil versetze man mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung; Ferrosalze verursachen einen blauen Niederschlag, Ferrisalze rufen eine rothbraune Färbung hervor; — den andern Theil versetze man mit Ferrocyankaliumlösung; Ferrisalze verursachen einen blauen Niederschlag.

Gruppe C.

Schwefelammonium - Niederschlag 2 Teil

II Bei Anwesenheit von Phosphorsäure in Pflanzensäure

Pflanzensäurelösung (Gruppe C Tab. III b) mit  $NH_3$  gekocht kocht mit  $SO_2$  bis verdünntem und doppeltes Volumen Alkohol zusetzen Ca, Ba, Sr werden als Sulphate niedergeschlagen

a) Niederschlag: kann enthalten  $SO_4 Ca, SO_4 Ba, SO_4 Sr$  aufschließen mit  $CO_2, K_2CO_3$  in verdünnter  $CH_3COOH$  lösen - nach D. V. untersuchen

b) Lösung über dem Niederschlag

Alkohol durch Erwärmen beseitigen, mit  $NaOH$  stark über sättigen, einige Zeit kochen, mit  $H_2O$  stark verdünnen, Niederschlag abfiltrieren

[Niederschlag = c) Lösung = a)]

c) Niederschlag kann sein,  $Mg, Fe, Cr$  -

Probe für Magnesium mit  $Na_2CO_3$  -  $KNO_3$

Rest mit  $HCl$  lösen mit  $NH_3$  fällen:

Niederschlag:  $Fe_2(OH)_6, Cr_2(OH)_6$

Lösung:  $Mg$  mit  $SO_4 Na_2 H$  versetzen.

d) Lösung enthält  $Mg$  in  $Al$  als  $Al(OH)_3$  bzw.  $Al_2(OH)_6$

Probe dieser Lösung mit  $NH_3$  erwärmen: Niederschlag  $Al_2(OH)_6$  andere

Probe nach Zusatz von  $CH_3COOH$  mit  $H_2 S$  sättigen weniger Niederschlag =  $Kr I$

Seite IV

wenn  $H_2 S$  Wasser hinzugefügt fällt  $Al$  - Schwefelammonium Gruppe mit aus

## Gruppe D.

Tab. V.

### Ammoniumcarbonatniederschlag.

Die vom Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit werde zur Verjagung und Zersetzung des Schwefelammoniums eingedampft, alsdann mit Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen geklärt, filtrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Ammoniumcarbonatlösung im Ueberschuss versetzt. Hierauf erwärme man die Mischung auf 60—70° C., bis sich nur noch sehr wenig CO<sup>2</sup> entwickelt (um die in Lösung bleibenden Bicarbonate des Ca, Ba, Sr zu zersetzen), füge noch einige Tropfen Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung zu und filtrire nach vollständiger Ausfällung den entstandenen Niederschlag (a) ab; das Filtrat (b) ist zur weiteren Prüfung nach Gruppe E. aufzubewahren. War in der ursprünglichen Lösung nur durch H<sup>2</sup>S ein Niederschlag entstanden, so dampfe man das Filtrat zur Verjagung des H<sup>2</sup>S ein und behandle es wie oben. War dagegen weder durch H<sup>2</sup>S, noch durch (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S eine Fällung entstanden, so werde die Lösung der ursprünglichen Substanz mit Salmiaklösung (falls sie vorher nicht sauer gemacht sein sollte) versetzt und dann wie oben behandelt. Obige Operationen sind zunächst nur mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung mit der Gesamtmenge derselben auszuführen.

Der Niederschlag (a), welcher CaCO<sup>3</sup>, BaCO<sup>3</sup>, SrCO<sup>3</sup> enthalten kann, werde in verd. Essigsäure gelöst und die Lösung in 3 Theile getheilt.

I. Theil.	II. Theil.	III. Theil.
<p>Werde mit dem 3—4fachen Volum gesättigter Calciumsulfatlösung versetzt: Die Flüssigkeit bleibt selbst nach Stunden klar:</p> <p style="text-align: center;"><i>nur Calcium.</i></p> <p>Die Flüssigkeit trübt sich sofort oder bei öfterem Umschütteln nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten):</p> <p>Es können alle drei Erden: Ca, Ba, Sr, zugegen sein, gewiss aber ist <i>Baryum</i> oder <i>Strontium</i>, oder beide vorhanden.</p>	<p>Man fälle durch verdünnte Schwefelsäure Ba und Sr vollständig aus<sup>1)</sup>, lasse bis zur vollständigen Klärung einige Zeit stehen, filtrire, mache das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und füge Kaliumoxalatlösung zu: weisser, bisweilen erst allmählig sich ausscheidender, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.</p> <p style="text-align: center;"><i>Calcium.</i></p> <p>1) Bei Abwesenheit von Ba und Sr ist die Fällung mit H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> unnöthig; die Prüfung kann dann direct ausgeführt werden.</p>	<p>Man füge Kaliumdichromatlösung im Ueberschuss zu und lasse einige Zeit stehen: gelber Niederschlag:</p> <p style="text-align: center;"><i>Baryum.</i> <i>BaCO<sub>3</sub></i></p> <p>Man filtrire die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit nach vollständiger Klärung vom ev. entstandenen Niederschlag ab, füge das gleiche Volum Calciumsulfatlösung und einige Tropfen verd. Schwefelsäure zu, und lasse längere Zeit stehen: weisser, meist erst allmählig sich ausscheidender Niederschlag:</p> <p style="text-align: center;"><i>Strontium.</i> <i>SrCO<sub>3</sub></i></p>

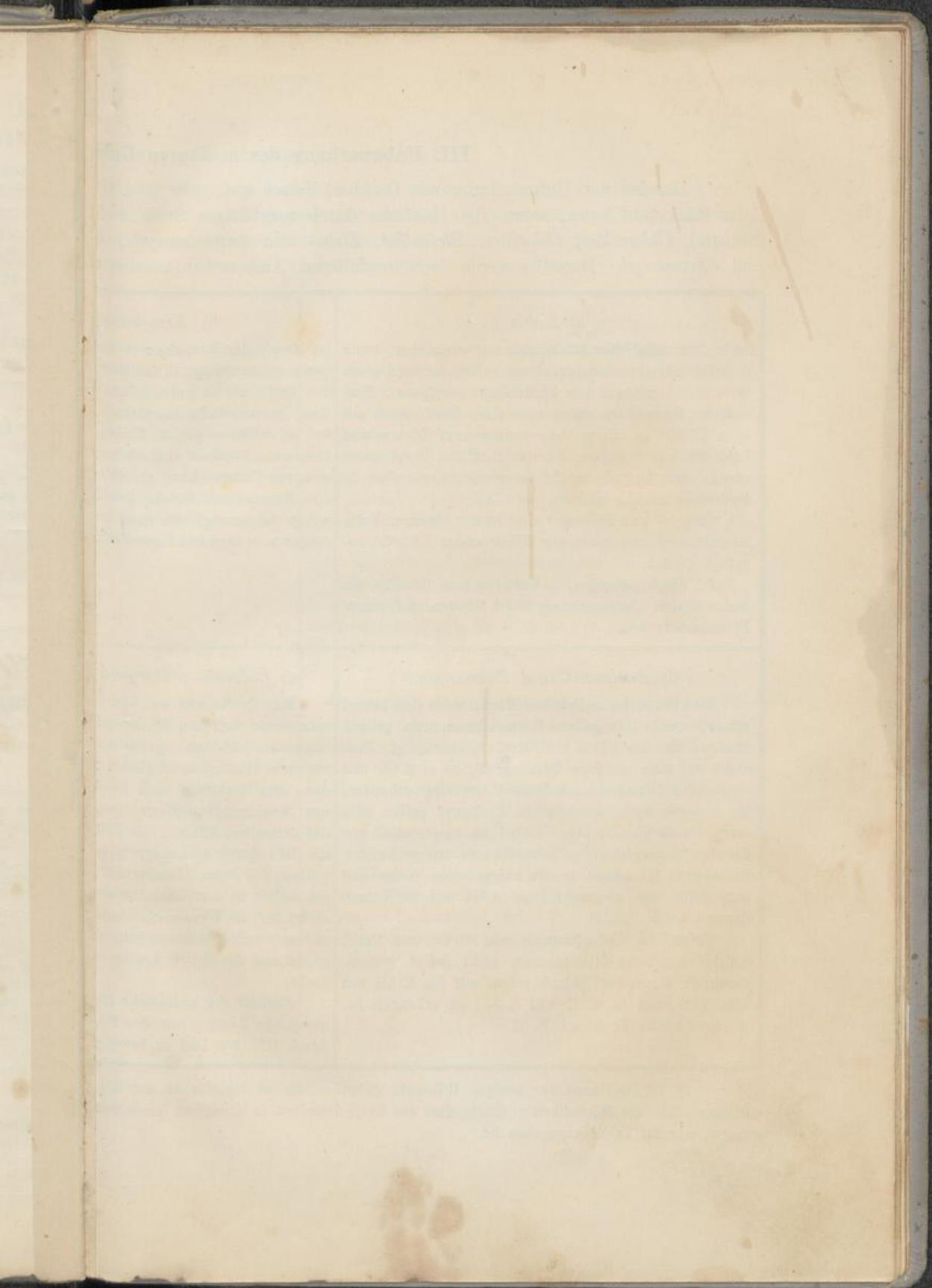
## Gruppe E.

Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat fällbare Körper nicht enthält, oder nach Gruppe A, B, C und D davon befreit worden ist. Sie kann enthalten Salze des Mg, K, Na, Li und NH<sup>4</sup>.

Prüfung auf Ammoniak.	Prüfung auf Magnesium.	Prüfung auf Kalium, Natrium, Lithium.
<p>Die ursprüngliche Substanz wird mit überschüssiger Natronlauge erwärmt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Ammoniak</i></p> <p>giebt sich zu erkennen: 1. durch den Geruch, 2. die Bildung weisser Nebel, welche beim Nähern eines mit HCl befeuchteten Glasstabes entstehen, 3. die Blaufärbung des feuchten rothen Lackmuspapieres und 4. die Schwärzung eines mit Mercuronitrat-Lösung betupften Papierses.</p> <p>Sind in den Untersuchungsobjecten Cyanverbindungen enthalten, so ist obige Prüfung auf Ammoniak mit verdünnter Natronlauge oder mit Natriumcarbonatlösung auszuführen.</p>	<p>Ein Theil obiger Flüssigkeit (Gruppe E.) werde mit Ammoniak im starken Ueberschuss und dann mit etwas Natriumphosphatlösung versetzt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Magnesium</i></p> <p>giebt sich durch einen weissen, krySTALLINISCHEN Niederschlag zu erkennen, welcher sich sogleich oder erst nach einiger Zeit bildet.</p> <p>Eine sofort eintretende weisse Trübung, die sich beim Stehen zu amorphen Flocken absetzt, rührt meist von einer kleinen Menge Calcium her. Man lasse dann diese Flocken in verd. Essigsäure, füge Kaliumoxalatlösung zu, lasse längere Zeit stehen und prüfe schliesslich die geläuterte Flüssigkeit, wie oben angegeben, auf Magnesium.</p> <p><i>im HCl verdünnt / klar</i></p>	<p>a) Bei Abwesenheit von Magnesium. Man verdampfe einige Tropfen obiger (nicht mit Natriumphosphat versetzter) Flüssigkeit (Gruppe E.) auf einem blanken Platinbleche zur Trockne, glühe den Rückstand schwach, befeuchte die Stelle, auf der die Verdunstung stattfand, mit einem Tropfen Wasser und verdunste diesen sbermals, ohne zu glühen. Bleibt kein Rückstand, so sind K, Na, Li nicht vorhanden, andernfalls verdampfe man eine grössere Menge obiger Flüssigkeit zur Trockne, verjage die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen des Verdampfungsrückstandes im Tiegel und prüfe die restirende Masse (m), nach dem Durchsüchten mit Salzsäure, am Platindrähte in der Flamme des Bunsen'schen Brenners. Die Flamme färbt sich:</p> <p><i>violett: Kalium;</i> durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, erscheint die Flamme ponceauroth. Ein Theil des ammoniaksalzfreien Glührückstandes (m) werde ferner in wenig HCl enthaltendem Wasser gelöst und mit Platinchlorid- oder Weisssäurelösung geprüft (vgl. S. 1).</p> <p><i>carminroth: Lithium;</i> durch eine dünne Schicht eines Indigoprismas betrachtet, erscheint die Flamme roth, durch Kobaltglas oder dickere Schichten des Indigoprismas betrachtet, verschwindet die Färbung. Die Kaliumflamme, welche durch die des Lithiums verdeckt wird, ist durch Kobaltglas sichtbar.</p> <p><i>intensiv gelb: Natrium;</i> durch Indigoprismas und Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Färbung. <i>Kalium</i> ist durch Kobaltglas, <i>Lithium</i> durch Indigoprismas wahrnehmbar. <i>Lithium</i> kann dem Glührückstande (m) auch durch ein Gemisch aus gleichen Theilen absol. Alkohols und Aether entzogen und dann durch die Flammenfärbung erkannt werden.</p> <p>b) Bei Anwesenheit von mehr als Spuren von Magnesium. Der ammoniaksalzfreie Glührückstand (m) werde mit Wasser aufgeweicht, mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, das Gemisch aufgekoacht und filtrirt. Aus dem Filtrate werde der Barytüberschuss durch verdünnte H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> entfernt, die abermals filtrirte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand, wie oben erörtert ist, geprüft.</p>

(N<sup>o</sup> 4/80)

Trifling auf. Kalium: sehr conc. Weinsäure  
— unge dem Nat. acetat Lösung — fuge dann  
Alkohol hinzu



## III. Untersuchung des in Säuren Unlöslichen, „des unlöslichen Rückstandes“.

Der bei der Untersuchung von Oxyden, Salzen etc., oder von Gemengen derselben (s. S. 48) verbleibende, in Säuren (Königswasser) unlösliche Rückstand kann, wenn alles Lösliche durch sorgfältiges Auskochen mit Säuren und Auswaschen entfernt ist, enthalten: *Kohle*, *Kieselsäure* (Silicate), *Chlorsilber*, *Chlorblei*, *Bleisulfat*, *Zinn-* und *Antimonoxyde*, *Baryum-*, *Calcium-*, *Strontiumsulfat* und ev. auch *Eisen-*, *Aluminium-* und *Chromoxyd*. Derselbe werde nach sorgfältigem Auswaschen successive nach a, b, c, d, e und f geprüft.

<p>a) <i>Kohle</i>.</p> <p>Ist in dem unlöslichen Rückstande nur vorhanden, wenn derselbe schwarz oder dunkelgrau gefärbt ist, und wenn er beim Erhitzen auf dem Platinbleche <i>verglimmt</i>. Zum weiteren Nachweise erhitzt man einen Theil davon mit conc. <math>H^2SO^4</math> in einem Reagensglase zum Kochen und leitet die entweichenden Dämpfe in klares Barytwasser oder in ammoniakalische Chlorbaryumlösung: weisse, in Essigsäure lösliche Fällung von <math>BaCO^2</math>. —</p> <p><i>Graphit</i> und <i>Diamant</i> sind in der gleichen Weise zu erkennen, nur muss der <math>H^2SO^4</math> etwas <math>K^2Cr^2O^7</math> zugefügt werden.</p> <p>Ist <i>Kohle</i> gefunden, so entferne man dieselbe vor der weiteren Untersuchung durch Rösten auf einem Porzellanscherven.</p>	<p>b) <i>Kieselsäure</i> (Silicate).</p> <p>Ist durch das Verhalten in der <i>glühenden</i> Phosphorsalzperle nachzuweisen: Kieselsäureskelett (s. S. 30).</p> <p>Sollte der in praxi selten vorkommende Fall eintreten, dass der unlösliche Rückstand mit einem <i>Silicat</i> gemengt ist, so entferne man die Beimengungen möglichst nach beistehenden Angaben und schliesse dann den Rückstand zur weiteren Untersuchung als <i>Silicat</i> auf (s. S. 50, <math>\beta</math> und <math>\gamma</math>).</p> <p><i>Kieselsäure</i>, welche dem unlöslichen Rückstande <i>als solche</i> beigelegt ist, kann bei den nebenstehenden Prüfungen a, c, d, e und f gewöhnlich unberücksichtigt bleiben.</p>	<p>c) <i>Silber</i>, <i>Blei</i>.*).</p> <p>Eine kleine Probe des unlöslichen Rückstandes werde mit <math>(NH^4)^2S</math> befeuchtet; bei Anwesenheit von Silber oder Blei tritt <i>Schmelzung</i> ein, andernfalls sind dieselben nicht vorhanden; ihre Anwesenheit ist jedoch erst durch folgende Reactionen <i>weiter zu constatiren</i>:</p> <p><i>Silber</i> (<math>AgCl</math>, <math>AgBr</math>): Eine Probe werde mit Ammoniak digerirt und das Filtrat mit <math>HNO^3</math> sauer gemacht, weisser oder gelblich-weisser, käsiger Niederschlag. — Ist Silber gefunden, so werde dasselbe <i>vor der Prüfung auf Blei etc.</i> aus der gesammten Menge des unlöslichen Rückstandes erst durch Digestion mit Ammoniak entfernt.</p> <p><i>Blei</i> (<math>PbCl^2</math>, <math>PbSO^4</math>): werde in dem silberfreien Rückstande durch Schmelzen mit Natriumcarbonat auf der Kohle nachgewiesen: ductile Metallkörner und gelber Beschlag.</p>
<p>d) <i>Antimon-</i> und <i>Zinnoxyde</i>.</p> <p>Eine Probe des unlöslichen Rückstandes (Rückstand von c) werde mit <i>gelbem</i> Schwefelammonium gelinde erwärmt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Entsteht nur eine milchige Trübung: S, so sind Sb und Sn in schwefelammoniumlöslicher Form nicht vorhanden, im anderen Falle entsteht ein flockiger, gelber oder orangerothter Niederschlag. Ist so die Anwesenheit von Sb oder Sn dargethan, so behandle man den gesammten unlöslichen Rückstand in der angegebenen Weise und untersuche das ausgeschiedene <math>Sb^2S^3</math> und <math>SnS^2</math> nach Gruppe B., b. Tab. II.</p> <p>Ueber die Ueberführung von <math>Sb^2O^3</math> und <math>SnO^2</math>, welche von Schwefelammonium nicht gelöst werden, deren ev. Gegenwart jedoch schon auf der Kohle mit dem Löthrobre (s. S. 21 und S. 41) zu erkennen ist, in eine lösliche Form vgl. S. 52.</p>	<p>e) <i>Calcium-</i>, <i>Baryum-</i>, <i>Strontiumsulfat</i>.</p> <p>Man koche den ev. von Sb und Sn durch Schwefelammonium befreiten Rückstand einige Zeit mit conc. Natriumcarbonatlösung, giesse nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit möglichst klar durch ein Filter, koche dann den Rückstand noch 2—3mal in der gleichen Weise mit Natriumcarbonatlösung aus und sammle ihn endlich auf demselben Filter. Das <i>Filtrat</i> ist nach dem Ansäuern mit <math>HCl</math> durch Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure zu prüfen; bei deren Abwesenheit können Ca, Ba und Sr nicht als Sulfate in dem Rückstande vorhanden sein. Der <i>Rückstand</i> (ev. im Wesentlichen aus <math>CaCO^2</math>, <math>BaCO^2</math>, <math>SrCO^2</math> bestehend) werde nach sorgfältigem Auswaschen in Essigsäure gelöst und die filtrirte Lösung dann nach Gruppe D. untersucht.</p> <p><i>Enthält der unlösliche Rückstand Blei</i>, so ist obige essigsäure Lösung vor der Prüfung nach Gruppe D. erst durch <math>H^2S</math> von Blei zu befreien.</p>	<p>f) <i>Chrom-</i>, <i>Eisen-</i>, <i>Aluminiumoxyd</i>.</p> <p>Sollte der unlösliche Rückstand Chrom-, Eisen- oder Aluminiumoxyd enthalten (durch die Farbe, die Vorproben etc. zu erkennen, vgl. S. 52), so würden diese schliesslich, nachdem die übrigen Körper nach beistehenden Angaben möglichst entfernt sind, noch als solche zurückbleiben. Um dieselben zu lösen, koche man den Rückstand längere Zeit mit einem Gemisch gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser und weise dann in der mit Wasser verdünnten, filtrirten Lösung Cr, Fe und Al nach Gruppe C. I. (Tab. III.) nach, oder man schliesse den Rückstand durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (vgl. S. 52) auf und untersuche die wässerige oder salzsaure Lösung der Schmelze nach Gruppe C. I. (Tab. III.).</p>

\*) Ist im Gange der Analyse *Wismuth* gefunden, so ist dasselbe ev. vor der Prüfung auf Ag und Pb durch Auskochen des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure zu entfernen, falls die Möglichkeit vorliegt, dass ein Theil desselben in denselben hineingegangen ist. Der hierdurch erzielte salzsaure Auszug kann ev. noch auf Pb und Bi geprüft werden, wie auf Tab. I angegeben ist.

Hier man einen unvoll. Röhrichte  
so hoch man der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. sehr  
nach ob derselbe aufgeben, sondern  
man eine Probe in Epigramme hat.  
In die Lösung leute man  $\text{H}_2\text{S}$  ein ~~in die~~  
Ib. muss fällen u. unterhalb des Filtrats  
auf Calc., Bay. Thron

die anderen unvoll. Röhrichte <sup>auf</sup>  
Ib, la Ba, Hb, werden sich in Epigramme  
nicht lösen.

#### IV. Untersuchung der Säuren.

Da bei Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse die Anwesenheit gewisser Basen die gleichzeitige Anwesenheit gewisser Säuren in dem Untersuchungsobjecte ausschliesst, so überlege man, ehe man zur Prüfung auf die Säuren schreitet, welche Säuren, bei Berücksichtigung der gefundenen Basen, überhaupt vorhanden sein können.

a) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne saure Reaction:*

so kann bei Gegenwart einer andern Base als *Alkalien* weder *Kieselsäure*, noch *Kohlensäure*, noch *Phosphorsäure*, noch *Fluor* vorhanden sein, und umgekehrt.

b) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne alkalische Reaction:*

so kann bei Gegenwart eines *Schwermetalls* kein *Schwefelmetall* in der Substanz enthalten sein, ebensowenig kann sich bei Anwesenheit von *Blei* gleichzeitig *Schwefelsäure* vorfinden.

c) *Zeigt die Lösung neutrale oder saure Reaction:*

so kann bei Anwesenheit von *Baryum* oder *Strontium* keine *Schwefelsäure* vorhanden sein, ebensowenig bei Anwesenheit von *Silber-* oder *Quecksilberoxydulsalz* gleichzeitig *Chlor*, *Brom* oder *Jod*.

#### Vorprüfung auf Säuren.

In einem trocknen Reagensglase werde eine kleine Messerspitze voll der ursprünglichen, trocknen Substanz mit dem 3 bis 4fachen Volum conc. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt. Man beobachte, ob sich Dämpfe entwickeln und welche Eigenschaften dieselben haben. Findet keine Entwicklung von Dämpfen statt, so ist die Gegenwart flüchtiger, bezüglich durch  $H^2SO^4$  abscheidbarer oder zersetzbarer Säuren ausgeschlossen.

a) *Farblose Gase oder Dämpfe.*

*Chlorwasserstoff:* stechend riechend, Nebel bildend, Wasser am Glasstab nicht trübend.

*Fluorwasserstoff:* stechend riechend, bei Anwesenheit von Kieselsäure (auch von Glas) Wasser am Glasstab trübend (vgl. S. 34).

*Salpetersäure:* fast farblose Dämpfe, auf Zusatz von Ferrosulfat oder von Kupfer roth werdend.



*Chlorwasserstoff* zugegen, ist der entstandene Niederschlag dagegen *gelblich* oder *gelb* gefärbt, so ist auch *Brom-* oder *Jodwasserstoff* vorhanden, und prüfe man alsdann auf *Chlorwasserstoff* nach 4 g) oder h).

Bei Gegenwart von **Silber** (ev. auch von **Quecksilber** und **Blei**) digerire man zur Prüfung auf *Chlor-*, *Brom* oder *Jod* eine Probe des ursprünglichen Untersuchungsobjectes erst einige Zeit mit Zinkpulver und verdünnter Schwefelsäure, filtrire alsdann und untersuche das Filtrat nach 1, 2 und 3, bez. 4.

2. *Bromwasserstoff*. Prüfung wie auf Chlorwasserstoff: *gelblicher*, in Ammoniak schwer löslicher Niederschlag: AgBr.

Zur weiteren Charakterisirung vorhandenen Brommetalls werde:

a) Das gefällte Bromsilber: AgBr, durch Decantiren ausgewaschen, etwas Schwefelkohlenstoff zugefügt und *tropfenweise* starkes Chlorwasser zugesetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt: Gelb- bis Braunfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Vgl. auch 4 e.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz mit der gleichen Menge Braunsteinpulver gemischt und das Gemisch mit der 2—3fachen Menge conc. Schwefelsäure erwärmt: Entwicklung von braunen Bromdämpfen.

3. *Jodwasserstoff*. Prüfung wie auf Chlorwasserstoff: *gelber*, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag: AgJ.

Zur weiteren Charakterisirung vorhandenen Jodmetalls werde:

a) Das gefällte Jodsilber: AgJ, durch Decantiren ausgewaschen, etwas Schwefelkohlenstoff zugefügt und *tropfenweise* starkes Chlorwasser zugesetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt: Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Vgl. auch 4 e.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Stärkelösung versetzt: Blaufärbung.

4. *Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoff nebeneinander*. Ist der durch wenig Silbernitrat in salpetersaurer Lösung erzeugte Niederschlag gelb oder gelblich gefärbt, so enthält er Brom- oder Jodsilber, mithin ist *Brom-* oder *Jodwasserstoff*, ev. neben *Chlorwasserstoff* vorhanden. In letzterem Falle werde der durch *überschüssiges* Silbernitrat erzeugte gelbe Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen und mit Ammoniak im Ueberschuss gelinde erwärmt:

a) Es löst sich der *ganze* Niederschlag, so ist kein Jodsilber, mithin auch *kein Jodwasserstoff* vorhanden.

b) Es löst sich der Niederschlag nur *theilweise*, so kann *Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoff* gleichzeitig vorhanden sein. In diesem Falle werde die ammoniakalische Lösung abfiltrirt und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt. Es entsteht hierdurch:

<i>α.</i> kein Niederschlag:	<i>β.</i> ein rein weisser Niederschlag:	<i>γ.</i> ein gelblicher Niederschlag:
Abwesenheit von HCl und HBr.	Anwesenheit <i>nur</i> von HCl.	ev. Anwesenheit von HCl und HBr.

Zur weiteren Charakterisirung der einzelnen Halogene benutze man die unter 4c, d, e, f, g und h angegebenen Reactionen.

e) *Bromwasserstoff neben Chlorwasserstoff.* Der nach *γ* erhaltene gelbliche Niederschlag ist nach dem Auswaschen durch Decantiren nach 2a auf Brom zu prüfen. Der Nachweis des Broms kann ev. auch nach 2b geführt werden.

d) *Bromwasserstoff neben Jodwasserstoff.* Die Scheidung des Silberniederschlags ist, wie oben erörtert, durch Ammoniak zu bewirken und die weitere Charakterisirung nach 2a bez. 3a auszuführen.

e) *Bromwasserstoff* kann neben *Jodwasserstoff* meist auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man den mit salpetersäurehaltigem Wasser gemachten Auszug der ursprünglichen Substanz, oder letztere selbst, nach dem Anschütteln mit Wasser, mit Schwefelkohlenstoff und alsdann *tropfenweise* mit starkem Chlorwasser versetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Jodwasserstoff tritt hierbei zunächst eine *Violettfärbung* des Schwefelkohlenstoffs ein, die *bei weiterem vorsichtigem Zusatz von Chlorwasser allmählig verschwindet*, um bei Gegenwart von Bromwasserstoff schliesslich einer *gelbbraunen* oder *braunen* Färbung Platz zu machen<sup>1)</sup>. Diese Reaction kann auch zum Einzelnachweis von Brom- und Jodwasserstoff dienen.

f) *Jodwasserstoff neben Chlor- oder Bromwasserstoff.* Der in Ammoniak unlösliche Theil des Silberniederschlags (vgl. oben) werde nach 3a geprüft. Der Nachweis des Jods kann ev. auch nach 3b oder 4e geführt werden.

g) *Chlorwasserstoff neben Brom- und ev. auch neben Jodwasserstoff.* Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit der gleichen Menge Kaliumdichromat gemischt und mit der drei-

1) Bei Gegenwart von leicht oxydirbaren Substanzen [z. B.  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})_6$ ] treten die Jod- oder Bromfärbungen des Schwefelkohlenstoffes erst dann ein, wenn jene Substanzen durch das Chlor oxydirt sind.

fachen Menge *reiner* conc. Schwefelsäure in einer trocknen Retorte destillirt. Das Destillat zeigt bei Gegenwart von Chlor, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, eine *gelbe* Farbe. (Vgl. S. 31.)

h) *Chlorwasserstoff* kann neben *Brom-* und *Jodwasserstoff* meist auch derartig nachgewiesen werden, dass man den mit verdünnter Salpetersäure hergestellten und ev. filtrirten Auszug der ursprünglichen Substanz *tropfenweise* mit Silbernitratlösung versetzt und die Mischung nach jedem Zusatz tüchtig durchschüttelt. Es scheidet sich hierbei zunächst gelbes Jodsilber, dann blassgelbes Bromsilber und *schliesslich rein-weisses* Chlor-silber aus.

β. Bei Anwesenheit von Cyanverbindungen.

5. Um *Chlor-Brom-Jodwasserstoff* neben *Cyanverbindungen* nachzuweisen, werde der durch *überschüssige* Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung erhaltene Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen, noch feucht mit einer Mischung gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser übergossen und die Mischung dann nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gekocht:

a) löst sich der Niederschlag (namentlich nachdem das Auskochen mit Schwefelsäure wiederholt ist) *vollständig*, so ist weder Chlor-, noch Brom-, noch Jodwasserstoff vorhanden.

b) löst sich der Niederschlag *nur theilweise*, so koche man das Ungelöste nach dem Decantiren der darüber stehenden Lösung abermals mit obiger Schwefelsäuremischung aus, lasse erkalten, verdünne mit Wasser, wasche das Ungelöste durch Decantiren aus und untersuche es, wie oben erörtert ist, auf Chlor, Brom und Jod.

6. *Schwefel*. Der Schwefel scheidet sich beim Auflösen der Substanz in verdünnten Säuren entweder als solcher in zusammengeballten Massen ab, oder er entweicht als Schwefelwasserstoff beim Uebergiessen und Erwärmen der Substanz mit Salzsäure.

7. *Schwefelsäure*. Eine Probe der Substanz werde mit verdünnter Salzsäure digerirt und die ev. filtrirte Lösung mit Chlorbaryum versetzt: weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag. — Schwer- oder unlösliche Sulfate ( $PbSO_4$ ,  $BaSO_4$  etc.) koche man anhaltend mit einer conc. Lösung von Natriumcarbonat, filtrire, mache das Filtrat mit Salzsäure sauer und prüfe dann mit Chlorbaryum.

8. *Salpetersäure*. Eine Probe der fein gepulverten Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch (ohne zu filtriren) mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure gemischt und die *heisse* Mischung alsdann mit Eisenvitriollösung überschichtet:

Braune, bisweilen erst allmählig auftretende Zone an der Berührungsfäche.

Bei sehr *dunkel gefärbten*, namentlich unlöslichen Substanzen, verwende man einen salzsauren Auszug derselben zur Prüfung.

Bei Gegenwart von **Jod-**, ev. auch **Brommetallen**, sowie von **Chromaten** versetze man den wässerigen oder schwach salzsauren Auszug der Substanz mit Bleiessig, lasse einige Zeit stehen, filtrire und prüfe dann das Filtrat, wie oben erörtert ist.

Bei Gegenwart von **Ferro-** oder **Ferricyaniden** oder von **Rhodaniden**, versetze man den wässerigen oder schwach salzsauren Auszug der Substanz zunächst mit einer genügenden Menge Bleiacetatlösung und hierauf mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction. Nach dem Absetzen werde die Mischung filtrirt und das Filtrat, wie oben erörtert ist, mit Schwefelsäure und Eisenvitriollösung geprüft.

9. *Kohlensäure*. Eine Probe der Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch aufgeköcht und alsdann mit Salzsäure vorsichtig versetzt: Entwicklung eines geruchlosen Gases (Aufbrausen), welches beim Annähern eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes denselben *sofort* weiss beschlägt.

#### 10. *Phosphorsäure*.

a) *Bei wasserlöslichen* Substanzen, welche **nur Alkalimetalle als Base enthalten** (K-, Na-, Li-,  $\text{NH}_4$ -Verbindungen). Die Lösung werde mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak und endlich die *klare* Mischung mit Magnesiumsulfatlösung versetzt: sofort oder nach einiger Zeit weisser, *körnig-krySTALLINISCHER* Niederschlag.

b) *Bei säurelöslichen Substanzen*. Die Phosphorsäure findet sich nach dem analytischen Gange entweder im Schwefelammonium-Niederschlag oder in der davon abfiltrirten [ $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  freien] Flüssigkeit. Eine Probe dieses Niederschlags oder jener Flüssigkeit oder auch der ursprünglichen Substanz (bei Abwesenheit von Arsen) werde in Salpetersäure gelöst, die ev. filtrirte Lösung mit dem 2fachen Volum Ammoniummolybdatlösung versetzt und die Mischung einige Zeit bei Seite gestellt: *gelber, körniger* Niederschlag.

11. *Borsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Schälchen mit der 2fachen Menge conc. Schwefelsäure übergossen und die Mischung nach Zusatz von Alkohol angezündet. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erscheint die Flamme grün gefärbt (besonders kurz vor dem Erlöschen).

Bei Gegenwart von **Kupfer** ist letzteres erst durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung der ursprünglichen Substanz zu entfernen, das Filtrat einzudampfen und der Rückstand dann, wie oben angegeben, zu prüfen.

12. *Oxalsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Natriumcarbonatlösung *im Ueberschusse* gekocht, das Filtrat mit Essigsäure *sauer* gemacht und mit wenig Chlorcalciumlösung versetzt: *allmählig* weisse Trübung oder Fällung.

13. *Essigsäure*.

a) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit dem gleichen Volum Alkohol und conc. Schwefelsäure in einem Reagensglase bis nahe zum Kochen erhitzt: Geruch nach Essigäther, besonders nachdem die Mischung einige Zeit gestanden hat.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Porzellanschälchen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure *gelinde* erwärmt und die Mischung bedeckt einige Zeit bei Seite gestellt: Geruch nach Essigsäure.

c) In zweifelhaften Fällen sind zum Vergleiche diese Reactionen mit einem essigsauren Salze auszuführen, oder ist ev. die Kakodylreaction (s. S. 37) zur Anwendung zu bringen.

14. *Weinsäure*.

a) Bei Gegenwart von Weinsäure tritt Schwärzung und Geruch nach Caramel auf, wenn man eine Probe der Substanz auf dem Platinbleche erhitzt.

b) Kocht man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Kaliumcarbonatlösung, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und dampft dasselbe auf ein kleines Volum ein, so scheiden sich *nach einiger* Zeit kleine, weisse Krystalle von Weinstein ab (beim Erhitzen auf dem Platinblech schwarz werdend).

c) Erhitzt man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit einer Lösung von Resorcin in conc. *reiner* Schwefelsäure (etwa 1:100) auf 125—130° C., so tritt bei Gegenwart von Weinsäure eine *intensiv violett-rothe* Färbung ein.

Durch die Gegenwart von **Nitrat**en, **Nitrit**en und **Jodid**en wird diese Reaction unbrauchbar gemacht; man prüfe in diesem Falle die nach 14b erhaltenen Weinsteinkryställchen in obiger Weise.

15. *Cyan-*, *Ferrocyan-*, *Ferriocyan-* und *Rhoda*nwasserstoff. Ueber den Nachweis dieser Säuren s. S. 44. Enthält die untersuchte Substanz *Quecksilber*, so ist für den Nachweis des *Cyanwasserstoffs* eine Probe derselben mit Wasser auszukochen, die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber zu befreien und alsdann das Filtrat in der üblichen Weise (s. S. 46) auf Cyanwasserstoff zu prüfen.

16. *Fluor*. Ueber den Nachweis von Fluor s. S. 44. Zur Erkennung von Fluor in *fluorhaltigen Silicaten* (Glimmer, Topas, Lepidolith etc.) schmelze man die feingepulverte Substanz mit der dreifachen Menge Kalium-Natriumcarbonat im Platintiegel, weiche die Schmelze mit heissem Wasser auf, füge Ammoniumcarbonatlösung zu und digerire damit einige Zeit. Der entstehende, die Kieselsäure etc. enthaltende Niederschlag werde abfiltrirt, das Filtrat davon zur Trockne verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise auf Fluor geprüft.

Bei nicht *zu geringen* Mengen von Fluor gelingt der Nachweis desselben neben Kieselsäure auch, wenn man das fluorhaltige Silicat mit conc. Schwefelsäure in einem Reagensglase erhitzt und das entweichende Gas ( $\text{SiF}_4$ ) durch ein angefeuchtetes Glasrohr in Wasser leitet. Enthält das Gas Fluorsilicium:  $\text{SiF}_4$ , so trübt sich das Rohr durch ausgeschiedene Kieselsäure (beim Trocknen des Rohres als weisser Ueberzug hervortretend) und nimmt das Wasser saure Reaction an; häufig findet auch in dem Wasser Abscheidung gallertartiger Kieselsäure statt.

17. *Kieselsäure*. Ueber den Nachweis durch die Phosphorsalzperle s. S. 30. Bei Gegenwart von *Fluor* ist behufs Nachweis von Kieselsäure in der unter 16 angegebenen Weise zu verfahren. Der durch Ammoniumcarbonat erhaltene Niederschlag (s. oben) werde ausgewaschen, mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit conc. Salzsäure durchfeuchtet und nach einigem Stehen mit Wasser ausgezogen. Etwa vorhandene Kieselsäure bleibt als weisses Pulver zurück. (Phosphorsalzperlenreaction.)

Soll in der zu untersuchenden Substanz auch der ev. Nachweis von *schwefliger Säure, unterschwefliger Säure, salpetriger Säure, unterchloriger Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure*, sowie von *Titan, Caesium, Rubidium, Thallium, Beryllium, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Uran, Selen* und *Tellur* geführt werden, so ist dies nach den in der ersten Abtheilung, bezüglich im Anhang angegebenen Reactionen oder durch die Vorprüfung zu bewirken.

## Anhang.

### Reactionen einiger seltener Elemente.

#### 1. Titan (Titansäure).

a) *Ammoniak, ätzende und kohlen saure Alkalien*, sowie *Schwefelammonium* scheiden aus salzsaurer Lösung der Titansäureverbindungen weisse, gallertartige *Orthotitansäure*:  $H^2TiO^4$ , ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Salzsäure löslich ist. Findet die Fällung durch obige Agentien in der Siedehitze statt, so scheidet sich weisse, in Salzsäure unlösliche *Metatitansäure*:  $H^2TiO^3$ , aus. *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor.

b) *Metallisches Zink* oder *Zinn* scheiden aus der salzsauren Lösung der Titansäure *Titansequioxyd* ab, welches zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmähig sich aber als violettes Pulver absetzt.

c) *Wasserstoffsperoxyd* ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung eine intensiv gelbe bis tief orangefarbene Färbung hervor.

d) *Ferrocyankalium* erzeugt in salzsaurer Lösung eine dunkelbraune Fällung.

e) *Die Phosphorsalzperle* wird in der Oxydationsflamme nicht gefärbt; bei lang anhaltendem Erhitzen in der Reductionsflamme tritt nach dem Erkalten Violettfärbung ein. Ein Zusatz von etwas Zinn beschleunigt die Färbung. Eisenhaltige Titansäure (z. B. Rutil, Titaneisen) färbt die Phosphorsalzperle in der reducirenden Flamme blutroth.

Unlösliche Titansäureverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1:6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der kalten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung und kann darin durch obige Reactionen erkannt werden; bei längerem Kochen scheidet sich aus obiger Lösung unlösliche Metatitansäure aus.

#### 2. Caesium und Rubidium.

a) *Platinchlorid, Weinsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure* und *Ueberchlorsäure* verhalten sich wie gegen die Kaliumsalze.

b) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Caesium- und Rubidiumsalze violett gefärbt; durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Flammenfärbung nicht.

c) Das Spectrum der Caesiumflamme kennzeichnet sich durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive, orangerothe Linie. Das Spectrum der Rubidiumflamme zeigt zwei rothe und zwei blauviolette Linien.

#### 3. Thallium.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutraler Lösung der Thalliumsalze starker Säuren nur einen Theil des Thalliums als schwarzes *Thalliumsulfür*:  $Tl^2S$ , ab; bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren findet keine Fällung statt, wohl aber nach Zusatz von Natriumacetat im Ueberschuss.

- b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Thalliumsulfür*:  $Tl_2S$ , unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure, schwieriger löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.
- c) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fallen weisses *Chlorthallium*:  $TlCl$ .
- d) *Jodkalium* scheidet gelbes *Jodthallium*:  $TlJ$ , ab.
- e) *Platinchlorid* erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag ( $Tl_2PtCl_6$ ).
- f) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* rufen keine Fällung hervor.
- g) *Thallium* und seine Salze färben die Flamme intensiv grün; im Spectrum zeigt die *Thalliumflamme* eine grüne Linie.

#### 4. Beryllium.

- a) *Ätzende* und *kohlensaure Alkalien* bewirken weisse Fällungen, die sich in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels in der Kälte wieder lösen; beim Kochen letzterer Lösungen tritt von Neuem Fällung ein.
- b) *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor; *Schwefelammonium* fällt weisses Hydroxyd:  $Be(OH)_2$ .
- Natürliche Beryllverbindungen (*Beryll*, *Chrysoberyll*, *Euklas* etc.) sind durch Schmelzen mit der 4fachen Menge *Kalium-Natriumcarbonat* aufzuschliessen. Die Schmelze ist dann zur Abscheidung der *Kieselensäure* mit *Salzsäure* im Ueberschuss einzudampfen, der Rückstand mit starker *Salzsäure* zu durchfeuchten und nach einiger Zeit schliesslich mit *Wasser* zu extrahiren. Letztere Lösung ist dann zur Prüfung auf *Be* etc. zu verwenden.

#### 5. Vanadin (Vanadinsäure).

- a) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* reduciren die *Vanadinsäure* in saurer Lösung zu *Vanadindioxyd*:  $VO_2$ , welches mit blauer Farbe gelöst bleibt.
- b) *Schwefelammonium* erzeugt in der Lösung der *Vanadinsäure* und deren Salze einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem *Schwefelammonium* mit brauner, in farblosem *Schwefelammonium* mit kirschrother Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit *Salzsäure* scheidet sich aus letzterer Lösung braunes *Schwefelvanadin* ab.
- c) *Gerbsäure* fällt die neutralen vanadinsauren Salze blauschwarz.
- d) *Zink* ruft in der salzsauren Lösung der *Vanadate* eine blaue Färbung hervor.
- e) Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Salzes mit *Wasserstoffsperoxydlösung* und *Aether*, so nimmt letzterer eine dunkelrothe Farbe an.
- f) In der *Borax*- und in der *Phosphorsalzperle* lösen sich die *Vanadinsäure* und die *Oxyde* des *Vanadins* in der oxydirenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der reducirenden Flamme färbt sich die *Perle* in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün.
- Zum Nachweis von *Vanadin* im *Brauneisenstein*, *Eisenschlacken* etc. schmelze man dieselben (in nicht zu kleiner Menge) im fein gepulverten Zustande mit *Salpeter* und *Soda*, ziehe die Schmelze mit wenig *Wasser* aus und weise in dieser ev. gelb gefärbten Lösung nach obigen Angaben das *Vanadin* nach.
- Vanadinblei* löst sich in *Salpetersäure* beim Kochen auf. Auf der *Kohle* liefert es ein *Bleikorn*, in der *Phosphorsalzperle* die *Vanadinreaction*.

## 6. Cer.

Die *Ceroxydsalze* sind ungefärbt; die wasserlöslichen besitzen süssen, etwas zusammenziehenden Geschmack und zeigen kein Absorptionsspectrum. Die *Cerdioxydsalze* sind gelb, gelbroth oder braun gefärbt.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht keine Fällung; *Schwefelammonium* scheidet weisses *Cerhydroxyd*:  $Ce^2(OH)^2$ , ab.

b) *Kalihydrat* fällt weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches *Cerhydroxyd*:  $Ce^2(OH)^2$ , welches nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine gelbe Farbe annimmt. Streut man von dem hierbei entstandenen Cerdioxydhydrat etwas in eine Lösung von Strychnin in conc. Schwefelsäure (1:1000), so tritt eine intensiv blaue, bald in Rothviolett übergehende Färbung auf.

c) *Oxalsäure* scheidet weisses, allmähig krystallinisch werdendes *Ceroxydoxalat* ab, welches in überschüssiger Oxalsäurelösung unlöslich ist. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das Ceroxydoxalat in *Cerdioxyd*:  $CeO^2$ , über, welches heiss orangeroth, kalt gelblichweiss gefärbt ist.

d) *Kaliumsulfat* (gesättigte Lösung) fällt weisses, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung unlösliches *Kaliumceroxydsulfat*:  $3K^2SO^4 + Ce^2(SO^4)^3$ .

e) *Natriumhypochlorit* fällt gelbrothes *Cerdioxydhydrat*:  $Ce(OH)^2$ , welches sich in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung löst.

f) *Bleisuperoxyd* in geringerer Menge zu einer Lösung eines Ceroxydsalzes in verdünnter Salpetersäure gesetzt, ruft, nachdem die Mischung einige Minuten gekocht ist, eine Gelbfärbung der Lösung (von gebildetem Cerdioxydsalz herrührend) hervor.

g) *Wasserstoffsuperoxyd* färbt die mit Ammoniumacetat versetzte Lösung der Ceroxydsalze braun; beim Schütteln der Mischung scheidet sich braunes, gallertartiges Basisch-Cerdioxydacetat aus. In verdünnten Lösungen tritt nur eine Gelbfärbung ein; beim Erwärmen findet jedoch auch hier Abscheidung von Basisch-Cerdioxydacetat statt.

h) Die *Borax-* und *Phosphorsalzperle* lösen die Cerverbindungen in der Oxydationsflamme mit gelbrother Farbe, die jedoch beim Erkalten verschwindet. In der Reduktionsflamme resultiren farblose Perlen.

*Cerit* und *Orthit* werden im fein gepulverten Zustande durch Digestion mit conc. Schwefelsäure, unter Abscheidung von Kieselsäure, gelöst.

## 7. Molybdän.

a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt in geringer Menge in saurer Molybdänsäurelösung eine Blaufärbung, in grösserer Menge einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag ( $MoS^2$ ). Die über dem braunen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist in Folge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Fällung als  $MoS^3$  tritt ein, wenn zur Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird.

b) Betupft man die Molybdänsäure oder deren Salze auf einem muldenförmig gebogenen Platinbleche mit conc. Schwefelsäure, erhitzt hierauf bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, lässt alsdann erkalten und haucht schliesslich wiederholt auf das Platinblech, so nimmt die Schwefelsäure eine blaue Färbung an.

c) *Schwefeleyankalium* färbt die salzsaure Lösung der Molybdänsäure und der Molybdate gelb, auf Zusatz von Zink tritt eine schön rothe Färbung ein. Aether entzieht der rothen Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangerother, an der Luft carminroth werdender Farbe.

d) *Natriumphosphat* erzeugt bei mässiger Erwärmung (40—50° C.) in stark salpetersaurer, die Molybdänsäure *im Ueberschuss* enthaltender Lösung eine gelbe, krystallinische Fällung (vgl. S. 27).

e) *Zink* ruft in salzsaurer Lösung zunächst eine Blaufärbung hervor, die allmählig in Grün und endlich in Braun übergeht.

f) Die *Phosphorsalzperle* wird in der reducirenden Flamme grün, die *Boraxperle* dagegen braun gefärbt. Beide Färbungen verschwinden wieder nahezu in der Oxydationsflamme.

*Molybdänglanx* liefert in der Phosphorsalzperle Molybdänreaction, färbt die Flamme zeisig-grün und giebt mit Soda auf der Kohle geschmolzen Hepar. Derselbe löst sich in Königswasser und nach dem Rösten in Ammoniak.

*Gelbbleierz* liefert auf der Kohle ein Bleikorn und in der Phosphorsalzperle Molybdänreaction. Dasselbe wird durch Digestion mit Salpetersäure, meist unter Abscheidung von Molybdänsäure, zersetzt.

### 8. Wolfram.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht. Vermischt man dieselben aber mit *Schwefelammonium* und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches *Schwefelwolfram*:  $WS^3$ , ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

b) Säuren fallen aus der Lösung der Wolframate weisse Wolframsäure, die sich beim Kochen gelb färbt, ohne sich im Ueberschuss der Säure zu lösen.

c) *Zinnchlorür* bewirkt in der Lösung der Wolframate einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen sich schön blau färbt.

d) *Zink* ruft bei der durch Salzsäure abgeschiedenen Wolframsäure allmählig eine Blaufärbung hervor, die schliesslich in Braun übergeht.

e) Die Verbindungen des Wolframs ertheilen der *Phosphorsalzperle* in der reducirenden Löthrohrflamme, namentlich auf Zusatz von etwas Stanniol, eine tiefblaue Färbung, die in der oxydirenden Löthrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrothe Färbung, die jedoch auf Zusatz von Stanniol ebenfalls in Blau übergeht. Die *Boraxperle* wird in der oxydirenden Flamme durch Wolframverbindungen nicht gefärbt, in der reducirenden Flamme tritt Gelbfärbung ein.

*Wolframit* und *Scheelit* liefern in der Phosphorsalzperle die Wolframreaction und scheiden bei der Digestion mit Königswasser gelbe Wolframsäure ab.

### 9. Uran.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Uransalze nicht; *Schwefelammonium* scheidet braunschwarzes *Uranoxysulfid*:  $UO^2S$ , ab, welches in verdünnten Säuren und in Ammoniumcarbonat löslich ist. Bei Gegenwart von viel Ammoniumcarbonat werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt.

b) *Ammoniak* und *ätzende Alkalien* fallen aus Uranoxysalzen gelbes, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches *Alkaliuranat*.

c) *Ammoniumcarbonat*, *Kalium-* und *Natriumbicarbonat* rufen gelbe Fällungen hervor, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Beim Kochen letzterer Lösung tritt von Neuem Fällung ein.

- d) *Ferrocyankalium* ruft eine tief rothbraune Fällung hervor.  
 e) Die *Phosphorsalz-* und die *Boraxperle* lösen die Uranverbindungen in der oxydirenden Flamme mit gelber, beim Erkalten gelbgrün werdender Farbe. In der reducirenden Flamme geht die Färbung in Grün über.

*Uranpecherz* liefert in der Phosphorsalzperle die Uranreaction; es löst sich beim Kochen in Salpetersäure.

### 10. Selen.

a) *Alle Selenverbindungen* entwickeln beim Schmelzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat auf der Kohle einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert, und liefern eine Schmelze, welche blankes Silber schwärzt und mit Säuren übergossen, übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt.

b) *Selen* (freies) löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe; durch Wasser wird es aus dieser Lösung als rothes Pulver wieder gefällt.

c) *Selen* (freies) verbrennt unter Entwicklung eines weissen Rauches mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach faulem Rettig.

d) Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung der *selenigen Säure* oder der angesäuerten Lösung der *Selenite* gelbes Schwefelselen:  $\text{SeS}^2$ , welches löslich in Schwefelammonium ist.

e) Schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Reducionsmittel scheiden aus der Lösung der *selenigen Säure* und der *Selensäure*, sowie der *Selenite* und der *Selenate* allmählig rothes Selen ab, welches beim Kochen schwarz wird.

f) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt.

g) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Chlorbaryum fällt weisses Baryumselenat:  $\text{BaSeO}^4$ , unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in conc. Salzsäure unter Entwicklung von Chlor.

### 11. Tellur.

a) *Alle Tellurverbindungen* liefern auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme einen weissen Beschlag; bläst man mit der inneren Löthrohrflamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme. Mit Kaliumcarbonat auf der Kohle geschmolzen liefern die Tellurverbindungen Tellurkalium:  $\text{K}^2\text{Te}$ , welches sich in Wasser mit rother Farbe löst und mit Salzsäure übergossen, unangenehm riechenden Tellurwasserstoff liefert.

b) *Tellur* (freies) löst sich in conc. Schwefelsäure mit carminrother Farbe; Wasser scheidet es mit schwarzgrüner Farbe wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur ohne Geruch mit blauer Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid:  $\text{TeO}^2$ .

c) Aus salzsaurer Lösung der *tellurigen Säure* und der *Tellurite* fällt Schwefelwasserstoff schwarzbraunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefeltellur:  $\text{TeS}^2$ ; schweflige Säure und Zinnchlorür scheiden schwarzes Tellur ab.

d) *Tellursäure* und *Tellurate* werden beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reducirt.

## Säuren.

## 1. Ameisensäure, Formiate.

- a) *Quecksilberchlorid* ruft beim Erwärmen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem *Quecksilberchlorür* hervor.
- b) Fein vertheiltes *gelbes Quecksilberoxyd* wird beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung grau gefärbt (Ausscheidung von Quecksilber).
- c) *Silbernitrat* wird beim Erwärmen geschwärzt.
- d) *Conc. Schwefelsäure* ruft beim Erwärmen Entwicklung von Kohlenoxyd hervor (mit bläulicher Flamme brennbar).

## 2. Bernsteinsäure, Succinate.

- a) Die freie Bernsteinsäure kennzeichnet sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (ohne Abscheidung von Kohle); durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch ihren Schmelzpunkt (184° C.)
- b) *Neutrale Eisenoxydsalze* rufen in Bernsteinsäurelösung sofort oder nach einiger Zeit einen voluminösen, braunen Niederschlag hervor, ohne dass jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisirt wird.
- c) Bernsteinsäure und ihre Salze werden durch *Kalkwasser* nicht gefällt; erst auf Zusatz von Alkohol scheidet sich voluminöses Calciumsuccinat aus.
- d) *Bleiacetat* fällt Bleisuccinat, welches sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem grossen Ueberschuss von Bleiacetat löslich ist.

## 3. Aepfelsäure, Malate.

- a) *Kalkwasser* ruft weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Fällung hervor.
- b) *Bleiacetat* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und deren Salze weisses, nach längerem Stehen krystallinisch werdendes *Bleimalat*; beim Kochen wird letzteres zum Theil gelöst, zum Theil schmilzt es harzartig zusammen.
- c) Durch Erhitzen auf 150° C. wird die Aepfelsäure in die schwer lösliche, gut krystallisirende *Fumarsäure* übergeführt. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200° C. in *fumarsaure Salze* über.

## 4. Citronensäure, Citrate.

- a) *Kalkwasser*, bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, ruft in der Kälte keine Fällung hervor, beim Kochen scheidet sich *Calciumcitrat* aus, welches sich beim Erkalten der Mischung wieder auflöst.
- b) *Bleiacetat* fällt weisses *Bleicitrat*, löslich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkaliocitrat.
- c) *Conc. Schwefelsäure* löst Citronensäure und Citrate bei mässigem Erwärmen (unter 90° C.) unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid ohne Bräunung auf.
- d) Bei raschem Erhitzen an der Luft findet Verkohlung statt unter Entwicklung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruchs.

## 5. Benzoösäure, Benzoate.

- a) Die *freie* Benzoösäure kennzeichnet sich zunächst durch das Aeussere, durch die leichte Sublimirbarkeit, durch den Schmelzpunkt (120° C.) und meist auch durch einen eigenthümlichen Geruch (von kleinen Beimengungen aus dem Darstellungsmaterial herrührend).

b) Durch *Kalkwasser* tritt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Fällung ein.

c) *Bleiacetat* fällt Benzoësäurelösung nicht, wohl aber die der Benzoate.

d) *Eisenchlorid* scheidet aus der Lösung der Benzoësäure und der Benzoate voluminöses, gelbrothes *Ferribenzoat* aus.

### 6. Salicylsäure, Salicylate.

a) *Eisenoxydsalze* rufen eine schön violette Färbung hervor.

b) *Kupfersulfat* färbt die Lösung der Salicylsäure und der Salicylate schön grün; freie Mineralsäuren und ätzende Alkalien hindern die Reaction.

c) *Bleiacetat* fällt Salicylsäurelösung nicht, wohl aber die der Salicylate; der Niederschlag löst sich in Essigsäure und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, nicht dagegen in Ammoniak.

d) Mit *Aetzkalk* im Glühröhrchen erhitzt, tritt Phenolgeruch auf.

Nachweis von *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure*, *Apfelsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure* nebeneinander.

Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (durch Kochen der Substanz mit  $K_2CO_3$  und Neutralisiren des Filtrats mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumacetat und dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt.

In Lösung bleiben die Kalksalze der *Bernsteinsäure*, *Apfelsäure* und *Citronensäure*

Man erhitzt die filtrirte Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden.

Niederschlag:

*Calciumcitrat*:

beim Erkalten der Flüssigkeit sich grösstentheils wieder lösend.

*Kochend heisses Filtrat*:

*Calciumsuccinat*:

Neutrales  $Fe^{2+}Cl^e$  fällt nach dem Erkalten in der *neutralen*, ev. zuvor eingedampften Flüssigkeit flockiges, rothbraunes *Ferrisuccinat*.

*Calciummalat*:

Bleiacetat fällt aus der erhalteten, *neutralen*, ev. zuvor eingedampften Flüssigkeit weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches *Bleimalat* (vergl. S. 70).

Gefällt werden die Kalksalze der *Oxalsäure* und *Weinsäure*

Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht.

Rückstand:

*Calciumoxalat*:

in Salzsäure löslich.

Filtrat:

*Calciumtartrat*:

Auf Zusatz von Ammoniak oder von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction scheidet sich wieder weisses *Calciumtartrat* ab. Letzteres ist in Chlorammonium löslich.

## Analyse

### von Substanzen, Mineralien etc.,

welche die selteneren Elemente enthalten:

Ti, Tl, W, Mo, Se, Te, U, Be, Ce, La, Di, Th, Zr, Y, Jr,  
Pd, Ru, Os, Jn, Ga etc.

Die Mehrzahl obiger Elemente wird sich schon durch die Färbung der Flamme, sowie durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle bemerkbar machen: Färbung in der oxydirenden und in der reducirenden Löthrohrflamme, in letzterer häufig nach Zusatz von etwas Zinnfolie (vgl. S. 42 u. f.).

Die *Auflösung* bezüglich *Aufschliessung* geschieht im Allgemeinen in der auf S. 47 u. f. angegebenen Weise. Auch die weitere Untersuchung der erzielten Lösungen ist im Allgemeinen die systematische des üblichen Ganges.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Titanits* oder *titan-säurehaltigen Minerals* wahrscheinlich gemacht, so schliesse man die sehr fein gepulverte Substanz durch *lang anhaltendes Schmelzen* mit  $\text{KHSO}^4$  (1:6) auf, behandle die Schmelze mit vielem *kalten oder lau-warmen* Wasser, dem einige Tropfen  $\text{H}^2\text{SO}^4$  zugesetzt sind, und prüfe die erzielte Lösung auf Titansäure nach S. 65. Durch anhaltendes Kochen ist dann die Titansäure abzuscheiden und das Filtrat in der üblichen Weise auf andere Basen zu prüfen.

Um *Titansäure in Silicaten* nachzuweisen, schliesse man durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat auf und scheidet die Kieselsäure ab (vgl. S. 50).

Ein Theil der Titansäure findet sich dann bei der abgeschiedenen Kieselsäure, der andere geht in die salzsaure Lösung und fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak (mit Fe, Al etc.).

Um die Titansäure in letzterem Niederschlag zu finden, schmelze man ihn mit  $\text{KHSO}^4$  und verfähre, wie oben erörtert ist.

Von der Kieselsäure lässt sich die Titansäure durch wiederholtes Erhitzen mit Flussssäure und Schwefelsäure, oder durch schwaches Glühen mit Fluorammonium trennen. Kieselsäure entweicht hierbei als Fluorsilicium, Titansäure bleibt zurück.

## Gruppe A.

### Salzsäureniederschlag.

Ausser Pb, Ag und Hg (Mercuroverbindungen) können durch HCl noch gefällt werden:

- a) Aus neutraler oder schwach salpetersaurer Lösung: Tl.
- b) Aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung: Wolframsäure (unter Umständen auch  $\text{SiO}^2$  und  $\text{MoO}^3$ );  $\text{WO}^3$ ,  $\text{MoO}^3$  und  $\text{SiO}^2$  werden auch durch  $\text{HNO}^3$  gefällt. Die Kennzeichnung von Pb und Hg geschieht in der üblichen Weise, ebenso auch die des Ag, wenn kein Wolfram vorhanden ist.

<i>Thallium.</i>	<i>Wolfram.</i>	<i>Molybdän.</i>
Weisser, anfangs käsig, allmählig pulveriger, lichtbeständiger Niederschlag: $TlCl$ . Grünfärbung der Flamme. Die heisse wässrige Lösung giebt mit $KJ$ und $H^2PtCl^6$ gelbe Fällungen. Vergl. S. 65. Zur weiteren Charakterisirung benutze man das Spectroskop.	Weisser, pulveriger, beim Kochen gelb werdender Niederschlag: $WO^3$ . Verhalten in der Phosphorsalz- und Boraxperle, sowie Verhalten gegen Zink zu untersuchen (s. S. 68). <i>W</i> und <i>Ag</i> . Aus dem $NH^3$ Auszug des $HCl$ Niederschlages werde <i>Ag</i> durch $H^2S$ gefällt, das $Ag^2S$ abfiltrirt, ausgewaschen, in $HNO^3$ gelöst und durch $HCl$ nachgewiesen. Wird das Filtrat vom $Ag^2S$ dann mit $HCl$ schwach angesäuert, so fällt $WS^3$ . Letzteres ist in der Phosphorsalz- und Boraxperle weiter zu kennzeichnen (s. S. 68).	Weisser, krystallinischer Niederschlag: $MoO^3$ . In der Phosphorsalz- und Boraxperle zu kennzeichnen (s. S. 68). <i>Wenig</i> $H^2S$ färbt die saure Lösung <i>blau</i> . In $NH^3$ gelöst, die Lösung <i>in</i> überschüssige $HNO^3$ gegossen, <i>wenig</i> $Na^2HPO^4$ zugefügt und auf $50^0$ erwärmt: gelber, krystallinischer Niederschlag.

### Gruppe B.

#### Schwefelwasserstoff-Niederschlag.

Ausser den auf Tab. I angegebenen Elementen werden durch  $H^2S$  in saurer Lösung noch gefällt:

Mo, Se, Te, Pd, Jr, Os, Ru, Rh.

(Bei Gegenwart von V, Mo und auch W pflegt die über dem  $H^2S$ -Niederschlag befindliche Flüssigkeit blau gefärbt zu sein.)

Nach vollständiger Ausfällung werde der  $H^2S$ -Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit gelbem Schwefelammonium digerirt; [zunächst eine Probe des Niederschlages, und nur wenn etwas in Lösung geht, die ganze Menge. Vgl. Tab. I].

a) *In*  $(NH^4)^2S$  sind löslich:  $As^2S^3$ ,  $Sb^2S^3$ ,  $SnS^2$ ,  $Au^2S^3$ ,  $PtS^2$ ,  $JrS^2$ ,  $MoS^3$ ,  $SeS^2$ ,  $TeS^2$ .

b) *In*  $(NH^4)^2S$  sind unlöslich:  $HgS$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $Bi^2S^3$ ,  $PdS$ ,  $OsS^4$ ,  $Ru^2S^3$ ,  $Rh^2S^3$ .

a) *In*  $(NH^4)^2S$  unlöslicher Theil.

Da Pd, Ru, Rh, Os nur bei der Analyse der Platinmetalle in Frage kommen (worüber Specialwerke zu befragen sind), so ist dieser Theil des  $H^2S$ -Niederschlages direct nach Tab. I zu untersuchen.

b) *In*  $(NH^4)^2S$  löslicher Theil.

a) Bei Abwesenheit von Pt, Au und Jr.

Man trockne den durch  $HCl$  aus der Schwefelammonium-Lösung abgetrennten Niederschlag, mische ihn innig mit je der gleichen Menge  $Na^2CO^3$  und  $NaNO^3$  und trage das Gemenge in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in welchem 2 Theile  $NaNO^3$  bei mässiger Wärme zum Schmelzen gebracht sind. Ist Alles oxydirt, so giesse man die Schmelze in einen Porzellanschalen, weiche sie nach dem Erhalten mit kaltem Wasser auf, filtrire das Ungelöste ( $NaSbO^3$  und  $SnO^2$ ) ab,

wasche es mit Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen aus, löse es in HCl und untersuche die Lösung nach Tab. II,  $\beta$ . auf *Sb* und *Sn*.

Die Temperatur der Schmelze darf nicht zu hoch gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange ausgedehnt werden, um die Bildung von wasserlöslichem  $\text{Na}^2\text{SnO}^3$  zu verhüten.

Das Filtrat von  $\text{NaSbO}^3$  und  $\text{SnO}^2$ , oder bei deren Abwesenheit, die Lösung der Schmelze, welche ev.  $\text{Na}^3\text{AsO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{MoO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{SeO}^4$  und  $\text{Na}^2\text{TeO}^4$  enthält, werde eingedampft, in 3 Theile getheilt und diese auf *As*, *Se* und *Te*, sowie auf *Mo* in nachstehender Weise geprüft:

I. Theil: <i>Arsen.</i>	II. Theil: <i>Selen, Tellur.</i>	III. Theil: <i>Molybdän.</i>
<p>Die Lösung werde mit <math>\text{HNO}^3</math> sauer gemacht und a) mit Ammonmolybdat-Lösung <i>im Ueberschuss</i> erwärmt: Gelber, krystallinischer Niederschlag. b) mit <math>\text{AgNO}^3</math>-Lösung versetzt und mit Ammoniak geschichtet: Rothbraune Zone. c) mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt: <i>allmählig</i> krystallinischer Niederschlag, ev. nach 24 Stunden zu sammeln, mit <math>\text{NH}^3</math> auszuwaschen, in verdünnter <math>\text{H}^2\text{SO}^4</math> zu lösen und mit viel <math>\text{H}^2\text{S}</math>-Wasser (erwärmen), oder mit Bettendorfschem Reagenz, oder im Marsh'schen Apparat zu prüfen.</p>	<p>Die Lösung werde mit <i>starker</i> Salzsäure einige Zeit gekocht: Bildung von <math>\text{H}^2\text{SeO}^3</math> und <math>\text{H}^2\text{TeO}^3</math> unter Chlorentwicklung. Dann erwärme man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure und lasse sie einige Zeit lang stehen. <i>Selen</i>: allmählig rothe Abscheidung: <i>Se</i>. <i>Tellur</i>: allmählig schwarze Abscheidung: <i>Te</i>. <i>Se</i> und <i>Te</i> sind ev. nach S. 69 weiter zu kennzeichnen. <i>Trennung des Se von Te</i>. Man sammle den durch <math>\text{SO}^2</math> erzeugten Niederschlag, trockne ihn, schmelze ihn mit KCN, löse die Schmelze in Wasser und setze die klare Lösung in einer Schale der Luft aus: allmähliche Abscheidung von schwarzem <i>Te</i>. <i>Se</i> bleibt hierbei in Lösung und kann aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen <i>Te</i> durch HCl <i>allmählig</i> als rothes Pulver abgeschieden werden.</p>	<p>Die Lösung werde mit HCl oder <math>\text{HNO}^3</math> angesäuert und dann wie S. 67 u. f. angegeben ist, auf Molybdän geprüft.</p>

$\beta$ ) Bei vermuthlicher Anwesenheit von *Pt*, *Au* und *Jr*.

Man mische den trocknen, ev. die Sulfide des *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se*, *Te*, *Pt*, *Au*, *Jr* enthaltenden Niederschlag innig mit 1 Theil  $\text{NH}^4\text{-NO}^3$  und 5 Theilen  $\text{NH}^4\text{-Cl}$  und erhitzte das Gemisch in einem trocknen Reagenzglase, oder besser in einem Porzellanschiffchen, welches sich in einem horizontal liegenden Glasrohr (1,5 cm weit, 30—40 cm lang) befindet, in einem langsamen Luftstrom. Als Sublimationsrückstand verbleiben: *Pt*, *Au*, *Jr* als Metalle; während *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se* und *Te* sich in dem entstandenen Sublimat befinden. *Pt*, *Au* und *Jr* werden durch Zerschneiden des Reagenzglases oder durch Herausnehmen des Schiffchens von dem Sublimat getrennt, in Königswasser gelöst und die Lösung nach Tab. II auf *Pt* und *Au* geprüft; *Jr* bleibt hierbei im Wesentlichen zurück. Das Sublimat, welches ev. *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se*, *Te* enthält, wird in Salzsäure gelöst und werden aus der Lösung die Elemente als Schwefelverbindungen durch  $\text{H}^2\text{S}$  abgeschieden. Die weitere Untersuchung der letzteren geschieht dann nach a) s. S. 74.

## Gruppe C.

## Schwefelammoniumniederschlag.

Aus alkalischen Lösungen werden bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausser den auf Tab. III angegebenen Elementen gefällt:

als Sulfide: *U, Tl, Jn* und *Ga*.

als Hydroxyde: *Be, Th, Zr, Y, Ce, La, Di, Ta, Nb, Er*.

Der Fall, dass alle diese Elemente gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, kommt in praxi nie vor, vielmehr wird es sich immer nur um Scheidung gewisser zu einander in Beziehung stehender oder gemeinsam vorkommender Elemente handeln.

Der gut ausgewaschene Schwefelammoniumniederschlag werde mit kalter Salzsäure (5%  $\text{HCl}$ ) im Ueberschuss geschüttelt; es bleiben *CoS* und *NiS* im Wesentlichen ungelöst (s. Tab. III). Die erzielte salzsaure Lösung werde hierauf mit  $\text{HNO}_3$  gekocht (um Ferrosalze zu oxydiren), alsdann mit  $\text{NH}_3$  übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) sofort von der Flüssigkeit (d) abfiltrirt (s. Tab. III).

1. Die Lösung d kann enthalten: *Mn, Zn, Ga* und *Tl*.

Die Trennung geschieht nach der Tab. III; *Ga* und *Tl* verbleiben hierbei mit dem Zink in Lösung und sind ev. durch das Spectroscop nachzuweisen. *Tl* kann nach dem Neutralisiren der alkalischen Lösung mit  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen ev. auch durch *KJ* nachgewiesen werden (s. S. 66). Der Nachweis des *Tl* kann auch direkt in einer Probe des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlags geführt werden. (Lösen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelinde erwärmen, bis  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt ist, dann mit  $\text{NH}_3$  annähernd neutralisiren und mit *KJ* prüfen.)

2. Der Niederschlag c kann enthalten: Die Hydroxyde des *Fe, Cr, Al, Be, U, Jn, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Th, Zr* und das Phosphat des *Ca*; die Phosphate des *Ba, Sr* und *Mg*, ebenso Oxalate des *Ca, Ba* und *Sr* dürften im Verein mit obigen Elementen in praxi kaum vorkommen. *Jn* ist spectroscopisch nachzuweisen.

Der Niederschlag werde mit kalter, conc. Kalilauge im Ueberschuss geschüttelt, die Mischung etwas mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und filtrirt:

*In Lösung gehen:*  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ,  $\text{Be}(\text{OH})^2$  und  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ . Die Lösung werde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und längere Zeit gekocht; es werden abgeschieden:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Be}(\text{OH})^2$ .  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$  bleibt in Lösung und kann durch conc.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aus der filtrirten Flüssigkeit gefällt werden.

*Trennung von Cr und Be.* Der Niederschlag werde mit 2 Theilen  $\text{KClO}_3$  und 2 Theilen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und die Lösung mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert. *Be* wird durch  $\text{NH}_3$  im geringen Ueberschuss gefällt; *Cr* bleibt mit gelber Farbe gelöst.

*Ungelöst bleiben:* die Hydroxyde des *Fe, Ur* und der seltneren Elemente, ebenso  $\text{Ca}^2(\text{PO}_4)^2$  [ev. auch etwas  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ]. Der Niederschlag werde wiederholt längere Zeit mit conc. Ammoncarbonatlösung kalt geschüttelt.

*Es bleiben ungelöst:*  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ ,  $\text{Ca}^2(\text{PO}_4)^2$  u. ev. auch etwas  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ . [Ueber deren Trennung s. Tab. III und IV.]

*Gelöst werden:* die Hydroxyde des *Ur, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Zr, u. Th*.

*Ur.* Eine Probe dieser Lösung werde mit  $\text{HCl}$  angesäuert und mit  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$  versetzt: braunrother Niederschlag. Der Rest der Lösung werde zum Kochen erhitzt; *Th, Zr, Y* werden abgeschieden.

Aus dem eingeeengten Filtrate scheidet conc. Oxalsäurelösung im Ueberschuss: *Ce, La, Di* ab. (Nach längerem Stehen auch *Ur*.)

### Gruppe D und E.

Das Filtrat vom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlage kann bei brauner oder braunrother Färbung ausser den alkalischen Erden etc. noch *Ni*, *V* und *W* enthalten. Man säure dasselbe mit  $\text{HCl}$  schwach an, filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus und schmelze ihn nach dem Trocknen mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nach dem Aufweichen mit Wasser bleibt *NiO* ungelöst. Die Lösung werde mit soviel festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, dass noch etwas ungelöst bleibt. *V* wird nach einiger Zeit als Ammoniumvanadat abgeschieden; dasselbe werde gesammelt und nach S. 66 gekennzeichnet. Das Filtrat von Ammoniumvanadat werde mit  $\text{HCl}$  im Ueberschuss eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Ungelöste in der Phosphorsalz- und Boraxperle auf *W* geprüft. Das Filtrat hiervon ist alsdann in der üblichen Weise nach *Gruppe D* auf *Ca*, *Ba* und *Sr*, sowie nach *Gruppe E* auf *Mg*, *K*, *Na*, *Li* zu prüfen. *Rb* und *Cs*, welche ev. mit den Alkalien nach *Gruppe E* zurückbleiben, sind spectroscopisch nachzuweisen.

### Unlöslicher Rückstand.

Bei Berücksichtigung der seltneren Elemente kann der in Königswasser unlösliche Rückstand noch enthalten die Sauerstoffverbindungen des *Be*, *Ti*, *W*, *Mo*, *Th*, *Zr*, *Ce*, *Ta*, *Nb* und die Platinmetalle *Jr*, *Os*, *Ru*, *Rh*. In vielen Fällen wird dann die Phosphorsalzperle in der reducirenden Flamme blau, violett oder blutroth (bei Gegenwart von *Fe*), namentlich unter Zusatz von etwas Stanniol, gefärbt werden. Man schliesse zunächst durch anhaltendes Schmelzen im Silbertiegel mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$  auf und extrahire die Schmelze mit heissem Wasser. Das Ungelöste schliesse man mit  $\text{KHSO}_4$  (1:6) auf und löse in viel Wasser. Die Lösungen sind nach obigen Angaben weiter zu prüfen.

## Register.

	Seite		Seite
Aepfelsäure . . . . .	70	Kupfer . . . . .	16
Aluminium . . . . .	6	Lithium . . . . .	2
Ameisensäure . . . . .	70	Magnesium . . . . .	5
Ammoniumverbindungen . . . . .	2	Mangan . . . . .	13
Antimon . . . . .	20	Mercuriverbindungen . . . . .	14
Antimonsäure . . . . .	52	Mercurverbindungen . . . . .	15
Arsen . . . . .	20	Molybdän . . . . .	67
Arsenige Säure . . . . .	28	Natrium . . . . .	2
Arsensäure . . . . .	29	Nickel . . . . .	9
Baryum . . . . .	4	Oxalsäure . . . . .	37, 63
Benzoësäure . . . . .	70	Phosphorsäure . . . . .	27, 62
Bernsteinsäure . . . . .	70	Platin . . . . .	23
Beryllium . . . . .	66	Quecksilber . . . . .	14
Blei . . . . .	17	Rhodianwasserstoff . . . . .	36, 49
Borsäure . . . . .	29	Rubidium . . . . .	65
Bromsäure . . . . .	32	Salicylsäure . . . . .	71
Bromwasserstoff . . . . .	32, 59	Salpetersäure . . . . .	26, 61
Cadmium . . . . .	19	Salpetrige Säure . . . . .	27
Caesium . . . . .	65	Schwefel . . . . .	61
Calcium . . . . .	3	Schwefelmetalle . . . . .	26
Cer . . . . .	67	Schwefelsäure . . . . .	24, 61
Chlorsäure . . . . .	31	Schwefelwasserstoff . . . . .	26
Chlorwasserstoff . . . . .	30, 58	Schweflige Säure . . . . .	25
Chrom Eisenstein . . . . .	52	Selen . . . . .	69
Chromverbindungen . . . . .	7	Silber . . . . .	15
Chromsäure . . . . .	36	Silicate . . . . .	30, 50
Citronensäure . . . . .	70	Stannverbindungen . . . . .	22
Cyanide . . . . .	44, 45, 49	Stannoverbindungen . . . . .	21
Cyanwasserstoff . . . . .	34	Strontium . . . . .	4
Eisen . . . . .	10	Sulfate, natürliche . . . . .	52
Essigsäure . . . . .	37, 63	Tellur . . . . .	69
Ferricyanide . . . . .	35, 49	Thallium . . . . .	65
Ferrocyanide . . . . .	35, 49	Thiosulfate . . . . .	24
Ferriverbindungen . . . . .	11	Titan . . . . .	65, 73
Ferroverbindungen . . . . .	10	Unterchlorige Säure . . . . .	31
Fluor . . . . .	64	Unterschweflige Säure . . . . .	24
Fluoride . . . . .	34, 44, 49	Uran . . . . .	68
Gold . . . . .	23	Vanadin . . . . .	66
Hypochlorite . . . . .	31	Vorprüfung . . . . .	40, 57
Jodsäure . . . . .	33	Weinsäure . . . . .	38, 63
Jodwasserstoff . . . . .	33, 59	Wismuth . . . . .	18
Kalium . . . . .	1	Wolfram . . . . .	68
Kieselsäure . . . . .	30	Zink . . . . .	12
Kobalt . . . . .	8	Zinn . . . . .	21
Kohlensäure . . . . .	30, 62	Zinnstein . . . . .	52

Verlag von Tausch & Grosse in Halle a. S.

---

Die  
**Pharmacie bei den alten Culturvölkern.**

Historisch-kritische Studien

von

**Dr. J. Berendes,**

Apotheker.

Mit einem Vorworte von

Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig.

---

Zwei Bände in hochfeiner Ausstattung mit einer Tafel und einer Karte.

Geheftet: M 17, in einen eleganten Halbfranzband gebunden: M 20.

---

**Auszug aus der Vorrede**

des Herrn Professors Dr. H. Beckurts in Braunschweig.

Als ein Teil der Culturgeschichte ist die Geschichte der Pharmacie für jeden Apotheker von großer Bedeutung, weil er aus ihr erfährt, welchen Entwicklungsgang seine Wissenschaft genommen hat. Aber auch kaum kann es Anziehenderes für den gebildeten Apotheker geben, als in seinen Mußestunden sich der Betrachtung hinzugeben, wie das, was wir als unsere tägliche Beschäftigung betreiben, sich aus den kleinsten Anfängen zur heutigen Vollendung entwickelt hat, welche Leistungen der Pharmacie schon vor Jahrtausenden mit den im Vergleich zur Gegenwart primitivsten Hilfsmitteln zu verzeichnen sind; einen Blick zu werfen in das Laboratorium der Alten und zu erfahren, welche Zwecke unsere Vorgänger in grauer Vorzeit verfolgten, und welchen Zielen sie zustrebten; zu sehen, wie so manches im Laufe der Zeit beiseite gesetzt wurde, um später seinem ursprünglichen Dienste wieder gewidmet zu werden.

Verdienen nun alle auf das Studium der geschichtlichen Entwicklung der Pharmacie gerichteten Bestrebungen, daß wir sie durch Zuwendung unseres Interesses unterstützen, so dürfte die vorliegende, auf höchst mühevollen Studien beruhende Leistung auf diesem Gebiete dies im hervorragenden Grade wert sein. Der Inhalt der Arbeit wird zur Verbreitung unserer Kenntnisse der Geschichte der Pharmacie beitragen und zu neuen Studien auf diesem interessanten Gebiete anregen; er wird den Sinn für eine ideale Auffassung des pharmaceutischen Berufes wachrufen und erhalten, und dadurch belebend auf eine auf wissenschaftlicher Grundlage beruhende Entwicklung der heutigen Pharmacie einwirken. Möge eine recht weite Verbreitung des Werkes diesem Zwecke förderlich sein, und dadurch dem Verfasser die beste Anerkennung seiner verdienstvollen Thätigkeit zu teil werden.

Verlag von Tausch & Grosse in Halle a. S.

---

**Der angehende Apotheker.**  
Lehrbuch  
der  
**pharmazeutischen Hilfswissenschaften**  
zum Gebrauch für den Unterricht der Eleven  
von  
**Dr. J. Berendes,**  
Apotheker.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 1895.

- I. Band: *Physik und Chemie*. 590 Seiten. gr. 8° mit 146 Holzschnitten und 1 farbigen Spektraltafel. **Gebunden M 7,50.**  
II. Band: *Botanik, Pharmakognosie, spezielle Pharmazie*. 514 S. gr. 8° mit 486 Holzschnitten. **Gebunden M 8,50.**

**Jeder Band ist einzeln käuflich.**

**Pharmaceutische Rundschau:** Die Ausstattung des Werkes ist in jeder Weise eine solide und schöne, die Abbildungen und besonders der gröfsere Teil der botanischen und pharmakognostischen sind von einer Sauberkeit und Schönheit, wie sie in solchen Lehrbüchern, selbst bei der bekannten Vortrefflichkeit deutscher Illustration, nicht oft gefunden werden. Möge das schöne, anregend geschriebene und mit praktischem Sinne verfaßte Werk verdiente Verbreitung finden.

**Apotheker-Zeitung:** Klar geschrieben, übersichtlich dargestellt, bietet das Werk nicht nur das nötige Wissensquantum für den angehenden, sondern auch eine Menge Stoff für den fertigen Apotheker, der sich den gesetzlich vorgeschriebenen gründlichen Unterricht seiner Lehrlinge am Herzen liegen läßt.

**Pharmaceutische Centralhalle:** Die Vorzüge dieses Werkes — speziell sei noch die fleißige Behandlung des Stoffes erwähnt — versprechen eine bereitwillige Aufnahme unter den jungen Fachgenossen.

**Pharmaceutische Wochenschrift:** So ist denn auch der zweite Band dieses Werkes von der ersten bis letzten Seite in jeder Beziehung als vorzüglich zu bezeichnen; nicht nur unsern angehenden Kollegen, sondern auch unseren älteren Fachgenossen möchten wir das ganze Buch zu recht fleißiger Benutzung empfehlen.

**Süddeutsche Apotheker-Zeitung:** Alles in Allem genommen, „Der angehende Apotheker“ bildet eine wertvolle Bereicherung des pharmazeutischen Bücherstandes, seine Anschaffung und, Nota bene, recht fleißige Benutzung kann der heranwachsenden Jugend des Standes wärmstens empfohlen werden.

olz-  
50.  
t S.

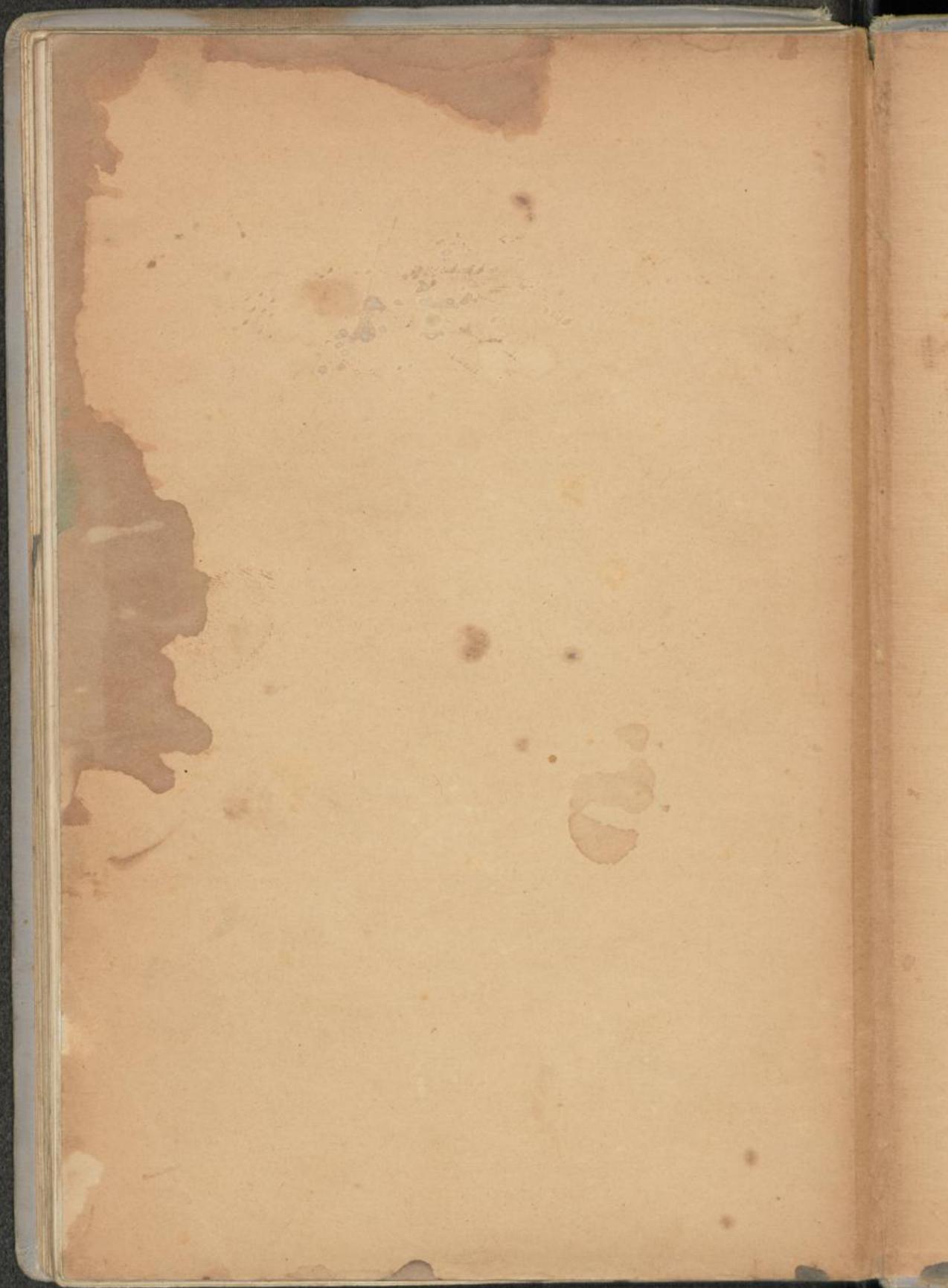
eder  
sere  
reit  
nten  
öge  
nne

das  
lern  
den  
rzen

sei  
reit-

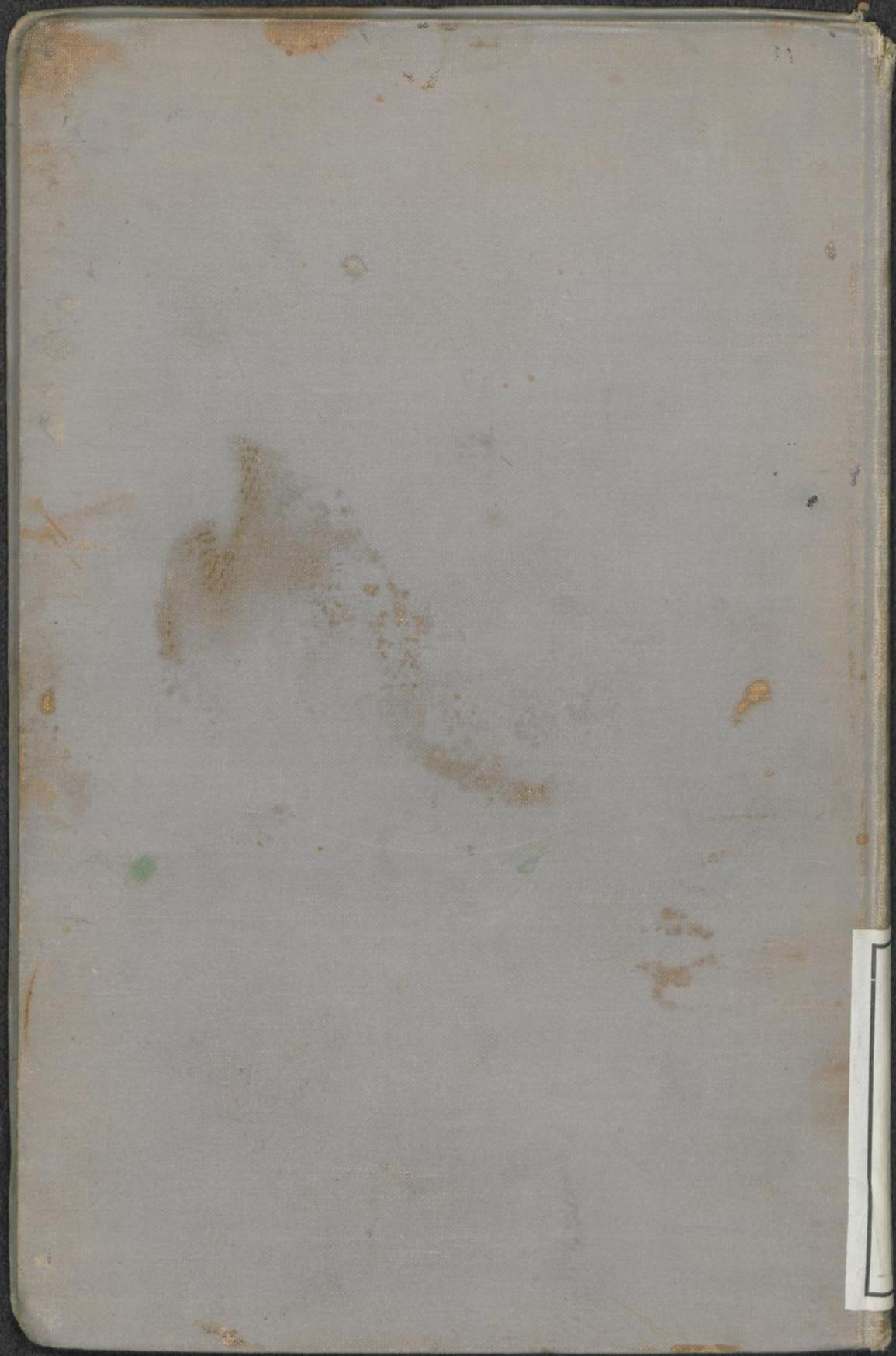
eses  
als  
lern  
echt

Der  
des  
ene,  
ndes



ai 00

2.58



11