

## Dritte Abtheilung.

### Chemische Analyse.

Die chemischen Grundstoffe und ihre unorganischen Verbindungen haben bei gewissen Gruppen derselben nicht selten so gleiche oder ähnliche äussere, d. h. physische Eigenschaften, dass selbst der Erfahrenste aus diesen nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob der ihm vorliegende Körper der eine oder der andere Grundstoff, die eine oder die andere Verbindung sei. Bei einer derartigen Unsicherheit geben nur die inneren oder chemischen Eigenschaften des Körpers die Anhaltspunkte, ihn bestimmt zu erkennen.

Diese chemischen Eigenschaften des Körpers lassen sich nun an den Erscheinungen nachweisen, welche er bei einer passenden Behandlung mit irgend einem anderen Körper hervortreten lässt. Man führt den fraglichen Körper, wenn er es nicht schon ist, in einen Zustand über, der ihn geeignet macht, mit anderen differenten Körpern in chemische Wechselwirkung treten zu können; man erhitzt ihn, selbst bis zum Schmelzen oder Verdampfen — wenn er schmelzbarer oder flüchtiger Beschaffenheit ist — oder löst ihn in einer indifferenten oder, wenn diese unwirksam ist, in einer chemisch wirkenden Flüssigkeit u. s. w. In diesem veränderten physischen oder chemischen Zustand lässt man nun auf ihn andere Körper wirken, die bestimmte und bekannte Erscheinungen für einzelne oder mehrere Grundstoffe und deren einfachste Verbindungen veranlassen. Giebt der eine zugesetzte Körper keine auffallende Erscheinung, so wendet man einen anderen an und so fort, bis einer eine Erscheinung veranlasst, woraus man auf die Natur eines Körpers oder einer Körpergruppe schliessen kann. Zur bestimmten Ermittlung des fraglichen Körpers prüft man ihn nun weiter mit solchen Mitteln, die für jeden der Körper einer Gruppe ganz charakterische, d. h. ihm nur eigenthümliche Er-

scheinungen hervorrufen. Man stellt also an einen unbekanntem Körper durch die Prüfungsmittel Fragen und er giebt in gewissen Erscheinungen die Antworten, die man durch die Kenntniss von den oder durch das Nachlesen der chemischen Eigenschaften in der Beschreibung der Grundstoffe auflöst und nöthigen Falles durch die geeigneten Hilfsproben feststellt. Daraus geht aber hervor, dass die Ermittlung eines Körpers eine genaue Kenntniss des chemischen Wissens und Erfahrung, in welcher Weise dabei zu operiren ist, erfordert und dass eine Sicherheit in den Resultaten nur durch lange rationell geleitete Uebung erzielt werden kann.

Die Lehre von der Art und Weise, die Körper auf chemischem Wege zu erkennen und zu bestimmen, heisst die chemische Ermittlungslehre und die über die Eigenschaften der Probenmittel oder sog. Reagentien die Reagentienlehre. Diese beiden Lehren, wie die Lehre von der chemischen Zergliederung der Verbindungen in einfachere oder in die Grundstoffe bilden den Theil der praktischen Chemie, welcher die chemische Untersuchung oder Analyse, die analytische Chemie genannt wird. Diese selbst zerfällt bei ihrer Anwendung, je nachdem man nur die Art der vorhandenen Grundstoffe oder näheren Bestandtheile eines Körpers oder auch die Quantitäten jener bestimmt, in die qualitative und in die quantitative chemische Analyse; fast ohne Ausnahme muss die qualitative Untersuchung der quantitativen Analyse vorangehen, weil nur aus den Resultaten der ersteren der Gang der letzteren so festgestellt werden kann, um nach ihm zuverlässige Resultate zu erzielen.

Die Lehren von der Ermittlung der Art der chemischen Heilmittel und der Prüfung derselben auf Verunreinigungen und Verfälschungen sind als besondere Zweige der chemischen Analyse zu betrachten und bereits in der zweiten Abtheilung an den betreffenden Orten dargelegt worden. Für die dem Werk gestellten Zwecke sind in dieser dritten Abtheilung also noch die für solche und die meisten übrigen chemischen Untersuchungen dienenden Reagentien und analytischen Apparate, so wie der Gang der Untersuchung im Allgemeinen und für besondere Fälle, wobei jedoch nur die in der zweiten Abtheilung aufgeführten Grundstoffe und deren wichtigste Verbindungen in Betracht gezogen werden können, zu erörtern.

### I. Die Reagentien.

Die Reagentien sind, wie bereits angedeutet, diejenigen Mittel bei der chemischen Untersuchung, durch welche an einem

Körper oder den Gliedern einer Gruppe eine gewisse, unter gleichbleibenden Umständen unabänderliche Erscheinung hervorgerufen wird. Man kann die Reagentien im Allgemeinen in drei Reihen zusammenstellen, nemlich in solche, die lösend wirken, in solche, die Farbenveränderungen, Aufbrausen und dergl. veranlassen, und in solche, welche die Fällung eines Bestandtheiles oder einer neuen Verbindung bedingen, und demnach Lösungsreagentien, Erkennungsreagentien und Fällungsreagentien unterscheiden. Da aber ein Glied der einen Reihe gegen Körper einer anderen Gruppe seine Functionen umändern, d. h. im Lösungsmittel für die Glieder einer Körpergruppe gegen die Glieder einer anderen Gruppe als Fällungsmittel auftreten oder in einer anderen Gruppe Brausen, Farbenänderung u. s. w. veranlassen und ein Erkennungs- oder Fällungsmittel für die Glieder einer anderen Gruppe ein Lösungsmittel sein kann, so müsste man für die verschiedenen Körpergruppen auch die Reagentienreihen modificiren. Es ist daher kürzer, die Reagentien ganz abgesehen von ihrer Function zusammenzustellen, diejenigen aber, welche bei den sog. Löthrohrversuchen in Anwendung kommen, bei der Erörterung dieses qualitativen Untersuchungsverfahrens anzureihen.

Als Reagens kann man im strengsten Sinn des Wortes jeden Stoff betrachten, der in einem anderen unter bestimmten Bedingungen eine gewisse chemische Veränderung, wenn sie auch den Sinnen nicht wahrnehmbar ist, bedingt; desshalb lässt sich auch der Begriff von Reagens über alle Naturstoffe ausdehnen, indem jeder derselben mit irgend einem anderen differenten Körper in chemische Wechselwirkung gesetzt werden kann. Im Besonderen werden aber nur diejenigen Körper als Reagentien aufgestellt, welche an einzelnen Körpern oder Gruppen derselben die auffallendsten und charakteristischsten Erscheinungen veranlassen, so dass durch dieselben leicht der zu untersuchende Körper erkannt werden kann. Man kann diese die allgemeinen Reagentien, diejenigen aber, welche nur für besondere Fälle in Anwendung kommen, die Hilfsreagentien nennen.

Es geht aus dem eben Gesagten hervor, dass die Zahl der Reagentien eine unbestimmte ist; die Herren Verf. der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe verordnen für das pharmaceutisch-chemische Prüfungscabinet einige dreissig vorrätbig zu halten, die unten bemerkt sind. Eine Hauptbedingung zum sicheren Gebrauch der Reagentien ist deren absolute Reinheit und der Pharmaceut, wie überhaupt jeder praktischer Chemiker, darf als Reagentien nur solche Körper verwenden, von denen er sich durch eigene, allseitig angestellte Prüfungen überzeugt hat, dass dieselben auch nicht einmal Spuren fremder Stoffe, die sie für den arzneilichen Verbrauch und andere Verwendungen noch zulässig machen, enthalten. Es dürfen für die Reindarstellung der Reagentien weder Mühe noch Kosten gescheut werden, wenn dieselben ihren Zwecken

entsprechen und richtige Resultate gewähren sollen. So ist z. B. die Ermittlung des Arsens in irgend einer Substanz durch den Marsh'schen Apparat mittels Schwefelsäure und Zink nur dann als eine wahre zu betrachten, wenn durch Vorversuche nachgewiesen ist, dass weder die Schwefelsäure, noch das Zink Arsen enthält; die Beseitigung dieser so häufigen Verunreinigung in den genannten Stoffen ist zwar ausführbar, erfordert jedoch viel Mühe und Aufwand. Hat der Pharmaceut diese nicht gescheut, so kann er mit Gewissensruhe seine Resultate einer ihm übergebenen gerichtlich-chemischen Untersuchung einer mit Arsen vermischten Substanz dem Gericht darlegen und braucht nicht zu befürchten, durch Einwendungen compromittirt zu werden, wenn er von den bei der Untersuchung in Anwendung gebrachten Reagentien einen Theil aufbewahrt hat, um sie nöthigen Falles durch einen Unparteiischen auf die Abwesenheit von Arsen prüfen zu lassen. Die Methoden der Reindarstellung der Reagentien finden sich in der zweiten Abtheilung an betreffenden Stellen.

### Allgemeine Reagentien.

#### 1. Destillirtes Wasser. Vergl. S. 230.

Die allgemeinste Verwendung findet das Wasser als Lösungs- oder Verdünnungsmittel, so wie zum Aussüssen der Niederschläge; eine charakteristische Erscheinung veranlasst es in den Antimonoxydsalzen (mit Ausnahme des Brechweinsteins) und den Wismuthoxydsalzen, welche schon durch wenig Wasser weiss gefällt werden; auch mehrere andere Metallsalze (z. B. schwefelsaures Quecksilberoxyd) zerfallen beim Kochen mit vielem Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze.

Bei der Verwendung des destillirten Wassers zur Lösung und Aussüssung ist es zweckmässig und sogar in manchen Fällen nöthig, dasselbe zur Entfernung der beim langen Stehen absorbirten Kohlensäure  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch aufzukochen.

#### 2. Weingeist. Vergl. S. 595—598.

Der Weingeist dient mit verschiedenem Wassergehalt, vom Branntwein bis zum wasserfreien Alkohol, als Lösungsmittel verschiedener Körper; nach der Oestreich. Pharmakopöe soll höchstrectificirter Weingeist, nach der Preussischen hingegen alkoholisirter Weingeist im Prüfungscabinet vorhanden sein. In einigen Fällen benutzt man den Weingeist auch als Fällungsmittel gewisser in Wasser gelöster Salze, z. B. des Gypses. Bei der Zerlegung organischer Gebilde ist er ein unentbehrliches Lösungs- und Scheidungsmittel.

#### 3. Aether. Vergl. S. 585.

Diese Flüssigkeit dient bei den Untersuchungen unorganischer Körper nur in wenig Fällen, aber sehr häufig bei denen organischer Gebilde als Lösungs- und Fällungsmittel. Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben ihn als Reagens aufgeführt.

#### 4. Essigsäure. Vergl. S. 560—570.

Der concentrirte Essig ist in der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgenommen, kommt aber nur in wenigen Fällen und dann gewöhnlich als Lösungsmittel bei chemischen Untersuchungen in Anwendung.

#### 5. Salzsäure. Vergl. S. 260.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben ihr officinelles, natürlich chemisch reines Präparat als Reagens aufgeführt. Sie dient und zwar gewöhnlich als zweites Versuchslösungsmittel, d. h. wenn Wasser nicht gewirkt hat, und bilden sich auch im Fall der Lösung Chloride, so geben doch diese bei den Prüfungen mit den Reagentien die den Sauerstoffsalzen desselben Metalls entsprechenden Erscheinungen. Die Salzsäure dient ferner als Erkennungsmittel für Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalze, so wie für die Superoxyde, die aus ihr Chlor entwickeln.

#### 6. Salpetersäure. Vergl. S. 235.

Die genannten Pharmakopöen führen ihre officinellen Präparate, nemlich die Oestreich. das von 1,30, die Preuss. das von 1,20 spec. Gewicht als Reagentien an. Die Salpetersäure wird nur dann als Lösungsmittel angewendet, wenn bei unorganischen Stoffen Wasser und Salzsäure sich passiv verhalten. In keinem Fall zeigt sie sich als Fällungsmittel und auch als Erkennungsmittel hat sie nur insofern Interesse, dass sie mit den meisten brennbaren Körpern bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Stickstoffoxydgas und dieses bei Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases die bekannten rothen Dämpfe der Salpetersäure giebt, dass sie alle in Wasser unlöslichen Barytsalze mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Lösung nimmt, und dass sie aus Salzsäure und geringen Mengen von Chlormetallen Chlor, dessen Abscheidung aus dem Gemische durch dessen Löslichkeitsvermögen für Goldblättchen sich kund giebt, in Freiheit setzt.

#### 7. Königswasser. Vergl. S. 257.

Dieses Gemische wird bei unorganischen Stoffen dann in Anwendung genommen, wenn Wasser, Salzsäure und Salpetersäure nicht lösend wirken; sein Lösungsvermögen ist durch das Freiwerden von Chlor bedingt und es wird besonders bei Gold und Platin, aber auch bei verschiedenen Schwefelmetallen als Lösungsmittel benutzt.

### 8. Schwefelsäure. Vergl. S. 283.

Als Lösungsmittel kommt sowohl die concentrirte wie die wässrige Schwefelsäure, die beide von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für das Prüfungscabinet aufgeführt sind, im Allgemeinen wenig in Anwendung. Sie dient vielmehr als Erkennungs- und Fällungsmittel des Bleioxydes und der erdigen Alkalien, so wie zur Abscheidung der Borsäure und flüchtigen Säuren und — mit oder ohne Braunstein — des Chlors, Broms und Iods. Theilweise mit Basis verbunden und dadurch feuerbeständiger, als saures schwefelsaures Kali, benutzt man sie zur Oxydation und Löslichmachung einiger Metalle, die als solche oder in ihren Legirungen damit geschmolzen werden.

### 9. Aetzkali oder Aetznatron. Vergl. S. 494.

Beide Stoffe wirken in den meisten Fällen ganz gleich und man wählt jetzt gewöhnlich das Aetznatron, weil sich dieses billiger und leichter rein darstellen lässt und es auch ein grösseres Sättigungsverhältniss als das Kali hat. Man benutzt diese Alkalien im festen Zustand und in Wasser gelöst; nur die Lösungen sind in den betreffenden Pharmakopöen unter den vorrätbig zu haltenden Reagentien aufgeführt und zwar von der Oestreich. Pharmakopöe die des Aetzkalis, von der Preuss. die des Aetznatrons. Sie dienen im festen und im flüssigen Zustand zur Ermittlung der sauren Natur gewisser Stoffe, denen die gewöhnlichen charakteristischen Eigenschaften der Säuren fehlen, indem man dieselben mit der Lösung in gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur behandelt oder mit den Alkalien schmilzt. Die alkalischen Laugen dienen als Erkennungsmittel für Ammoniumverbindungen, indem sie aus diesen Ammoniak entwickeln, als Fällungsmittel für sämmtliche Erden und die Oxyde der schweren Metalle und als Unterscheidungsmittel der Thonerde, des Zinkoxydes und des Bleioxydes von den übrigen Erden und Metalloxyden, indem nur die drei genannten Basen in überschüssiger Aetzlauge löslich, die übrigen aber unlöslich sind.

### 10. Ammoniak. Vergl. S. 244.

Diese alkalische Flüssigkeit ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als Fällungsmittel der Erden und schweren Metalloxyde, und als Erkennungsmittel für flüchtige Säuren, indem diese in die Nähe gebracht weisse Nebel verursachen. Das Ammoniak ist ferner ein wichtiges Unterscheidungsmittel für die in überschüssiger Kalilauge

lösliche Thonerde, Zinkoxyd und Bleioxyd, indem es im Ueberschuss nur das Zinkoxyd löst, und des Kupferoxydes und Nickeloxyduls, da es im Ueberschuss auf diese lösend wirkt.

**11. Kohlensaures Kali oder Natron.** Vgl. S. 499 u. 474.

Diese beiden Salze wirken wie die reinen Alkalien analog, doch wählt man gewöhnlich das Natronsalz, und zwar aus denselben Gründen, die unter 9 angegeben sind; die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben auch nur die Lösung des kohlensauren Natrons in der vierfachen Menge destillirten Wassers als Reagens aufgeführt. Das trockne resp. entwässerte kohlensaure Alkali wird wie die trocknen Aetzalkalien zur Ermittlung der sauren Natur unlöslicher Körper, besonders aber zum Aufschliessen der Silicate, d. h. zum Einschmelzen derselben, wodurch sie in Salzsäure löslich werden, benutzt. Die wässrige Lösung der kohlensauren Alkalien ist ein Erkennungsmittel für Ammoniumverbindungen und ein Fällungsmittel für die Erden und Metalloxyde, aber auch für die alkalischen Erden, welche durch die reinen Alkalien nicht gefällt werden.

**12. Kohlensaures Ammoniak.** Vergl. S. 521.

Ist in der 4 oder 5fachen Menge destillirten Wassers gelöst in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wirkt als Fällungsmittel auf dieselben Basen, wie die feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, unterscheidet sich aber von diesen darin, dass es im Ueberschuss wie das reine Ammoniak das Zinkoxyd, Kupferoxyd und Nickeloxydul, aber auch das Kobaltoxydul löst. Es ist ferner das wichtigste Auffindungsmittel für die Verbindungen der Alkalimetalle, da es aus gemischten Lösungen beim Kochen und in hinreichender Menge alle übrigen erdig-alkalischen, erdigen und metallischen Basen als kohlensaure Salze, gewässerte oder reine Oxyde fällt und das erzeugte lösliche Ammoniaksalz beim Eindampfen und Glühen mit Rücklassung der Alkaliverbindungen verflüchtigt werden kann.

**13. Schwefelwasserstoff.** Vergl. S. 285.

Diese Verbindung, deren wässrige Lösung nach der Oestreich. Pharmakopöe beim Gebrauch bereitet werden soll, nach der Preuss. aber vorrätzig gehalten werden kann, ist das wichtigste Erkennungs- und Fällungsmittel für die Oxyde des Arsens und Antimons und, mit Ausnahme des Manganoxyduls, Zinkoxydes, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Chromoxydes und Eisenoxyduls, aller Metalle, welche aus ihren sauren Auflösungen entweder als

Schwefelmetalle gefällt werden oder, wie das Eisenoxyd, die Abscheidung von Schwefel bedingen.

Man verwendet den Schwefelwasserstoff entweder und besonders bei einfachen Prüfungen in seiner wässrigen Lösung oder — wenn grössere Quantitäten von Metallen abgeschieden werden sollen — als Gas. In letzterem Fall bedient man sich des S. 286 beschriebenen Apparates und verwendet, wie die betreffenden Pharmakopöen es auch unter den Reagentien aufführen, das Schwefeleisen zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas, indem man jenes — um die Gasentwicklung nicht zu stürmisch auszuführen — in etwa erbsengrossen und von den pulverigen Theilen befreiten Stücken in das Entwicklungsgefäss giebt und die verdünnte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugiesst, so dass nach beendigter Fällung der gebildeten Schwefelmetalle auch alsbald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört.

#### 14. Schwefelammonium. Vergl. S. 531.

Das von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführte Schwefelammonium ist nicht allein für alle diejenigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus ihren sauren Lösungen niedergeschlagen werden, sondern auch für Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd ein Fällungsmittel und bildet in jedem Fall, auch in Eisenoxydlösungen, ein Schwefelmetall. Auch die Thonerde wird aus ihren Lösungen durch das Schwefelammonium, aber nicht als Schwefelmetall, sondern als Hydrat niedergeschlagen, während es sich gegen die Lösungen der reinen und niedrigen Alkalien indifferent verhält. Zugleich ist das Schwefelammonium ein Lösungsmittel des Schwefelarsens, Schwefelantimons und aller derjenigen Schwefelmetalle, deren metallische Grundlage elektronegativer Beschaffenheit ist, wesshalb es bei analytischen Arbeiten als Scheidungsmittel der Schwefelverbindungen der elektronegativen und elektropositiven Metalle benutzt wird.

#### 15. Chlorbaryum. Vergl. S. 449.

Die Lösung desselben in der 8 oder 9fachen Menge destillirten Wassers ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als Erkennungs- und Fällungsmittel der freien und gebundenen Schwefelsäure, aber auch mehrerer anderer Säuren. Von den in solchen säurehaltigen Flüssigkeiten durch Chlorbaryum entstehenden Niederschlägen ist nur der von Schwefelsäure in Salpetersäure unlöslich.

#### 16. Salpetersaurer Baryt. Vergl. S. 447.

Die Oestreich. Pharmakopöe führt die Lösung dieses Salzes in der achtfachen, die Preuss. hingegen in der 19fachen Menge destillirten Wassers als Reagens auf; es dient, wie auch der

essigsäure Baryt (s. S. 580) in Wasser gelöst, für die Fälle als Fällungs- oder Erkennungsmittel für Schwefelsäure und andere fällbare Säuren, in welchen das Chlorbaryum Nebenfällungen veranlasst, wie z. B. bei der Prüfung der salpetersauren oder essigsäuren Salze von Silber und Quecksilber auf Schwefelsäure, oder in quantitativen analytischen Arbeiten, wo neben der Bestimmung von Schwefelsäure auch die von Chlor vorkommt. Der trockne salpetersäure Baryt wird auch bei der Aufschliessung derjenigen Silicate benutzt, die selbst ein Alkali enthalten, wie z. B. der Glasarten, der Feldspathe und anderer Mineralien, indem er dabei die Salpetersäure entlässt und aus der Lösung der eingeschmolzenen Masse in Salzsäure der Baryt leicht entfernt werden kann.

**17. Oxalsäure.** Vergl. S. 552.

Die Lösung dieser Säure in der achtfachen Menge destillirten Wassers ist nur von der Oestreich. Pharmakopöe, dagegen nur in der Preuss. die des oxalsauren Ammoniaks (s. S. 555) in der 25fachen Menge destillirten Wassers als Reagens aufgeführt. Beide Lösungen dienen besonders zur Erkennung, Fällung und Bestimmung des Kalks (der niedergeschlagene oxalsäure Kalk wird bei quantitativen Arbeiten schwach geglüht, wodurch er in kohlsauren Kalk übergeht und ein etwaiger Verlust von Kohlensäure durch schwächeres Erhitzen mit etwas kohlsauren Ammoniaks ersetzt), mitunter auch für die Ausscheidung des Goldes aus seinen Lösungen beim Kochen, zur Fällung von Kupfer und Nickel und zur Umwandlung des Eisenoxydes in Oxydul bei Einwirkung des Sonnenlichtes (indem man ein gelöstes Eisenoxydsalz mit Oxalsäure vermischt und das Gemische dem Sonnenlicht aussetzt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäuregas oxalsaures Eisenoxydul krystallinisch abgeschieden wird).

**18. Weinsäure.** Vergl. S. 633.

Wird von der Oestreich. Pharmakopöe unter den Reagentien aufgeführt; ihre concentrirte wässrige Lösung dient zur Erkennung der Kalisalze, die damit einen krystallinischen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag geben.

**19. Kieselfluorwasserstoffsäure.** Vergl. S. 268.

Die Lösung dieser Säure dient zur Unterscheidung des Kalks und Strontians vom Baryt, der durch sie niedergeschlagen wird, während die beiden anderen Basen lösliche Verbindungen damit bilden, und zur Fällung von Kali.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man dadurch, dass man ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulverten Flussspathes und Kiesels in einer Glas- oder Bleiretorte mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergießt, dass ein breiiges Gemische entsteht, und dann erhitzt, das dabei auftretende Gas aber in wenig Wasser oder Weingeist leitet und die gesättigte Lösung nach dem Klären hell abgiesst.

#### 20. Kalkwasser. Vergl. S. 456.

Dieses Reagens, welches nur in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt ist, dient zur Ermittlung der freien und gebundenen Kohlensäure und als Fällungsmittel für Arsenigsäure und gewisse phosphorsaure Salze.

#### 21. Chlor. Vergl. S. 255.

Wird in der wässerigen Lösung nur von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als solches zur Ermittlung von Brom und Iod in ihren Verbindungen, indem die genannten Elemente durch das Chlor in Freiheit gesetzt werden, so dass sie den später beigegebenen Stärkekleister orange oder blau färben können.

Bei sehr geringen Quantitäten der Brom- oder Iodverbindungen in wässerigen Lösungen ist das Chlorwasser nicht ausreichend, wenn man jene nicht zuvor durch Verdampfen concentrirt hat; ist dieses nicht ausführbar, so leitet man durch die Flüssigkeit selbst Chlorgas bis zur Sättigung und setzt dann den Stärkekleister zu. Sind Brom und Iod gleichzeitig vorhanden, so wird bei dem Zumischen des Stärkekleisters durch die Iodreaction die des Broms maskirt; gießt man aber den Stärkekleister langsam und vorsichtig zu der Probeflüssigkeit, so dass sich diese nur berühren, aber nicht sogleich vermischen, so wird an den Berührungspunkten anfänglich die Bromreaction hervorgerufen und erst nach längerer Zeit durch die auftretende Blaufärbung maskirt.

#### 22. Chlorammonium. Vergl. S. 526.

Die Lösung des Salmiaks in der 4fachen Menge destillirten Wassers ist in der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wird besonders zur Fällung und Bestimmung des Platins benutzt. Die Salmiaklösung dient ferner zur Fällung der Thonerde aus ihrer alkalischen Lösung und als Unterscheidungsmittel der Magnesia, des Manganoxyduls, Zinkoxydes, Nickeloxyduls und Kobaltoxyduls von den übrigen der durch Ammoniak fällbaren Oxyde und der kohlensauren, arsenigsauren und arsensauren von den übrigen, mit Kalk Niederschläge gebenden Alkalisalzen, indem die durch Ammoniak oder Kalk in den Lösungen der genannten Basen oder Salze hervorgebrachten Fällungen bei Zusatz von Salmiaklösung wieder verschwinden.

Dieses Verhalten der Salmiaklösung hat man zu berücksichtigen, wenn die Lösung der Magnesia und der genannten Metalloxyde in überschüssiger

Salzsäure oder die angeführten Alkalisalze mit Salmiaklösung vermischt sind, wo jene dann durch das beim Mischen mit Ammoniak sich bildende, diese durch das vorhandene Chlorammonium in Folge der Bildung von löslichen Doppelsalzen nicht fällbar sind. Besonders muss man bei einer gewissen Methode der Ermittlung des Arsens aus organischen Substanzen, z. B. aus dem Mageninhalt oder den Speisen, indem jene durch Einwirkung von Chlor zerstört werden, dieses Verhalten beachten und in die erhaltene Flüssigkeit, wenn aus ihr das Arsen durch Kalk gefällt werden soll, die vorhergehende Neutralisation mit Kali, aber nicht mit Ammoniak vornehmen.

**23. Platinchlorid.** Vergl. S. 333.

Man benutzt das in Weingeist gelöste Platinchlorid zur Erkennung, Fällung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks und Kalis, deren Verbindungen in der möglichst gesättigten oder durch Verdampfen concentrirten Lösung mit dem Platinchlorid gelbe Niederschläge geben, von denen beim Glühen der mit Ammoniaksalzen erzeugte reines Platin, der in Kalisalzen gebildete aber ein Gemenge von Metall mit Chlorkalium hinterlässt.

**24. Eisenchlorid.** Vergl. S. 423.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird die Lösung des krystallisirten Eisenchlorides in der achtfachen, nach der Preuss. aber das Gemische ihrer officinellen Eisenchloridlösung mit der vierfachen Menge destillirten Wassers als Reagens vorrätbig gehalten. Es dient als Erkennungsmittel für Cyan in seinen gelösten Verbindungen und, mit essigsaurem Natron vermischt, für Gerbestoff.

**25. Zinnchlorür.** Vergl. S. 323.

Die frisch bereitete Lösung desselben dient zur Erkennung des Goldes und zur Reduction einiger leicht desoxydirbarer Metalloxyde.

**26. Schwefelsaures Eisenoxydul.** Vergl. S. 409.

Dieses Salz ist in beiden Pharmakopöen trocken als Reagens aufgeführt, weil sich die Lösung bald verändert; es dient zur Fällung des Goldes und zur Erkennung freier Salpetersäure, wodurch in dem Gemische eine braune Färbung veranlasst wird.

**27. Salpetersaures Silberoxyd.** Vergl. S. 338.

Die Lösung dieses Salzes in 15 oder 16 Theilen destillirten Wassers ist in der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient vorzüglich zur Erkennung des Chlors in der Verbindung mit Wasserstoff oder Metallen, das damit eine in Ammoniak, etwas auch in Salzsäure und Kochsalzwasser lösliche, weisse, am Licht schwarz werdende Fällung giebt, und zur

Ermittlung von Phosphorsäure, Borsäure, Arsenigsäure und Arsensäure in ihren löslichen Salzen, die damit in Ammoniak und in Salpetersäure lösliche Niederschläge bilden. Für die Prüfung der Soda auf unterschweflige Salze ist das salpetersaure Silberoxyd (oder Quecksilberoxydul) von hoher Wichtigkeit (vgl. S. 476).

Bei den Prüfungen mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure oder Chlormetalle ist es zweckmässig, die Flüssigkeit mit Salpetersäure anzusäuern, damit nicht etwa durch Vorhandensein der eben genannten Säuren Nebenfällungen veranlasst werden. Das salpetersaure Silberoxyd, wie überhaupt jedes lösliche Silbersalz, ist zwar auch ein Fällungsmittel für Brom und Iod, man hat aber für diese anderweite, mehr charakterisirende Reactionen.

#### 28. Schwefelsaures Silberoxyd. Vergl. S. 340.

Dieses Salz in 100 Theilen destillirten Wassers aufgelöst ist von der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wird hauptsächlich nur als Prüfungsmittel auf Salzsäure oder Chlormetalle in schwefelsauren Salzen benutzt, weil in diesen bei einiger Concentration der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd ein, aber in vielem Wasser verschwindender Niederschlag von schwefelsaurem Silberoxyd erzeugt wird.

#### 29. Schwefelsaures Kupferoxyd. Vergl. S. 394.

Die Lösung dieses Salzes in 5 Theilen destillirten Wassers gelöst ist nur in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, aber sehr entbehrlich, da ihre Hauptverwendung, nemlich die zur Erkennung von Arsenigsäure, täuschende Resultate geben kann; es ist ein sicheres Erkennungsmittel der Quellsäuren.

#### 30. Quecksilberchlorid. Vergl. S. 351.

Diese Quecksilberverbindung in 19 Theilen destillirten Wassers gelöst ist von der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient besonders zur Prüfung der Phosphorsäure und deren Salze auf Phosphorigsäure und Unterphosphorigsäure, indem durch diese das Chlorid zu Chlorür oder Metall reducirt wird; ferner auf die vollständige Sättigung der doppelkohlensauren Alkalien (vergl. jedoch S. 479).

#### 31. Phosphorsaures Natron. Vergl. S. 483.

In der 4fachen Menge destillirten Wassers gelöst ist dieses Salz von der Oestr. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt; es dient zur Prüfung und Erkennung der Magnesia, die damit ein sehr schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz bildet. Auch das phosphorsaure Ammoniak (s. S. 525) im basischen Zustand ist ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für Magnesia und wird, wenn

zugleich Kalk vorhanden, nach der vollständigen Abscheidung desselben durch oxalsaures Ammoniak, zur Prüfung des Filtrates verwendet.

**32. Chlorsaures Kali.** Vergl. S. 504.

Dieses Salz wird von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, ist aber sehr überflüssig.

**33. Kaliumeisencyanür.** Vergl. S. 544.

Die Lösung in 9 Theilen destillirten Wassers ist in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient zur Erkennung von Eisen und Kupfer in den Lösungen der Erden, der Magnesia und der erdigen und reinen Alkalien.

**34. Kaliumeisencyanid.** Vergl. S. 546.

Dieses Cyanid in 4 Theilen destillirten Wassers aufgelöst ist ebenfalls nur in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient dazu, in Eisenoxydsalzen Eisenoxydul nachzuweisen.

**35. Schwefelsaure Magnesia.** Vergl. S. 441.

Die Lösung in 8 Theilen Wassers ist in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt, aber sehr entbehrlich.

**36. Essigsaures Bleioxyd.** Vergl. S. 573.

Dieses Salz in der 8 oder 9 fachen Menge destillirten Wassers gelöst ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt; es wird zur Erkennung von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen und Chromsäure, so wie der Iodalkalimetalle benutzt.

**37. Schwefeleisen.** Vergl. S. 427.

Diese Substanz ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wohl nur deshalb unter den Reagentien aufgeführt, weil es zur Gewinnung des Schwefelwasserstoffes (s. S. 818) benutzt wird.

**38. Zink.** Vergl. S. 379.

Dieses Metall ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, wahrscheinlich, weil es zur Entwicklung von Wasserstoffgas bei der Ermittlung von Arsen nach dem Marsh'schen Verfahren benutzt wird. Für diesen Zweck ist aber die Vorschrift der zuerst genannten Pharmakopöe zur Reinigung des Zinks ungenügend. Das Zink schlägt verschiedene Metalle aus ihren Lösungen nieder.

**39. Eisen.** Vergl. S. 404.

Die Oestreich. Pharmakopöe führt Eisenplättchen als Reagens auf, jedenfalls für die Prüfung der Extracte und ähnlicher Arzneimittel auf Kupfer.

**40. Kupfer.** Vergl. S. 390.

Auch dieses Metall ist in Plattenform von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, vielleicht für die Nachweisung von Quecksilber oder Silber in Metallsalzlösungen. Als Feile ist das Kupfer ein gutes Erkennungsmittel für Salpetersäure und salpetersaure Salze, indem es aus ersterer für sich, aus den Salzen bei Zusatz von Schwefelsäure rothe Dämpfe entwickelt.

**41. Gallustinctur.**

Ist in der Preuss. Pharmakopöe, aber ohne Angabe der Bereitungsart, als Reagens aufgeführt und wird als Prüfungsmittel auf Eisen benutzt.

Man bereitet die Gallustinctur durch Extraction der zerquetschten Galläpfel mit wässerigem Weingeist, kann aber auch eine reine Lösung von Tannin (s. S. 630) verwenden.

**42. Blaues und rothes Lackmuspapier.** Vergl. S. 708.**43. Curcumäpapier.** Vergl. S. 706.

Die Anwendung dieser gefärbten Papiere zur Ermittlung der sauren und basischen Beschaffenheit einer Flüssigkeit ist so bekannt, dass sie wohl desshalb, obgleich sie ein ganz unentbehrliches Hilfsmittel bei chemischen Prüfungen sind, keine Aufnahme in der Reagentienliste der Preuss. Pharmakopöe gefunden haben.

Die wichtigeren Hilfsreagentien sind:

Antimonsaures Kali (vergl. S. 511), das einzige directe Erkennungsmittel für die löslichen Natronverbindungen;

Schwefelsaure Thonerde (vergl. S. 434), die mit concentrirten Lösungen von Kali- und Ammoniaksalzen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge giebt;

Bernsteinsaures Ammoniak (vergl. S. 612), dient mitunter zur Nachweisung von Baryt, so wie auch zu der von geringen Mengen Manganoxyduls in Eisenoxydlösungen;

Chromsaures Kali (vergl. S. 512), im neutralen und sauren Zustand, dient zur Feststellung von Bleioxyd und Silberoxyd;

Schwefelsaures Kali (vergl. S. 505), dient zur Erken-

nung der seltneren Erden und des Ceroxydul und, wie die verdünnte Schwefelsäure, zur Prüfung auf Baryt und Bleioxyd;

Saures kohlen-saures Natron (vergl. S. 477), dient zur Unterscheidung der Magnesia von Alaunerde, und der erdigen Alkalien von Manganoxydul;

Schwefelsaurer Kalk (vergl. S. 464), dient zur Erkennung der Oxalsäure und zur Unterscheidung der Baryt- und Strontiansalze von Kalksalzen;

Salpetersaures Quecksilberoxydul (vergl. S. 345), dient zur Fällung von Gold und Platin, so wie zur Nachweisung von unterschwefligsaurem Natron in der Soda;

Kieselsaures Kali (vergl. S. 509), dient zur Fällung der an Alaunerde gebundenen Phosphorsäure;

Salpetersaures Kali (vergl. S. 496), als Pulver und erhitzt, dient zur Nachweisung brennbarer Stoffe, im Besondern der Kohle und kohlenstoffhaltiger Körper, wenn nach stattgefunder Verpuffung die zurückbleibende Salzmasse mit Säuren aufbraust;

Schwefelsaures Manganoxydul (vergl. S. 430), dient nach S. 479 zur Ermittlung der vollständigen Sättigung der doppelt kohlen-sauren Alkalien;

Iodkalium (vergl. S. 515), dient zur Erkennung von Bleioxyd und zur Unterscheidung der Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze;

Goldchlorid (vergl. S. 328), dient zur Erkennung von Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalzen;

Cyanquecksilber (vergl. S. 539), dient zur Fällung von Palladium;

Rhodankalium (vergl. S. 547), dient zur Nachweisung von Eisenoxyd;

Schwefligsäure (vergl. S. 277), wird zur Prüfung der Schwefelsäure auf Selen benutzt;

Gold (vergl. S. 325), dient als Blattgold zum Nachweis von freiem Chlor;

Kohlenstickstoffsäure (vergl. S. 810), dient als Fällungsmittel des Kalis;

Iod (vergl. S. 265), in der wässerigen Lösung, wird für Stärkmehl (s. S. 786) und dieses mit Wasser abgekocht für freies Iod als Erkennungsmittel benutzt;

Zucker (vergl. S. 774) ist bei etwa 100° C. ein Erkennungsmittel für freie Schwefelsäure und Salzsäure z. B. im Essig, indem man eine Zuckerlösung auf einer flachen Schale im Dampf des kochenden Wassers vollkommen eindunstet und dann von der zu prüfenden Flüssigkeit einzelne Tropfen auf die Zuckerfläche giebt, die, wenn jene eine der genannten Säuren enthält, durch weite-

res Erhitzen verdunsten und eine concentrirtere Säure bilden, von denen die Schwefelsäure den Zucker rein schwarz, die Salzsäure aber braun bis braunschwarz färbt;

Indig (vergl. S. 699), in Schwefelsäure gelöst, ist ein Erkennungsmittel für Salpetersäure und deren Salze, indem man ein paar Tropfen der Indiglösung auf einer Platte über Wasserdampf erhitzt und dann einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zusetzt; die ursprünglich freie oder durch die Schwefelsäure der Indiglösung in Freiheit gesetzte Salpetersäure zerstört den Indig unter Gelbfärbung der Berührungsfläche.

Ausser den angeführten allgemeinen und Hilfsreagentien giebt es noch verschiedene andere für ganz besondere Fälle, in welcher Beziehung das in der zweiten Abtheilung angegebene Verhalten der verschiedenen Säuren und Basen, so wie ihrer Salze zu vergleichen und hier nur zu bemerken ist, dass die löslichen Chlor-, Brom- und Iodmetalle in Betreff des metallischen Bestandtheiles mit den Reagentien genau dieselben Erscheinungen geben, wie die Sauerstoffbasen derselben Metalle in ihren Salzen und Lösungen.

## II. Die analytischen Apparate.

Für die Anstellung chemischer Prüfungen und Untersuchungen sind verschiedene Geräthschaften erforderlich, die zum Theil bei chemisch-pharmaceutischen Arbeiten in Anwendung kommen, zum Theil aber nur für die analytischen Operationen benutzt werden. Die hauptsächlichsten Geräthschaften sind:

- 1) Ambos und Hammer oder Mörser und Keule von Stahl, zum vorläufigen Zerkleinern sehr harter Körper;
- 2) Reibschalen von Achat, Stahl und Porzellan oder Glas zum Verwandeln der Körper in Pulver bis zum feinsten Staub;
- 3) Lösungsgefässe von dünnwändigem Glas in Form der Kolben oder sog. Nönnchengläser für die Lösung der Körper in der geeigneten Flüssigkeit bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur;
- 4) Trichter von Glas in verschiedener Grösse nebst Filtrirpapier zur Absonderung flüssiger von festen Körpern;
- 5) Probirgefässe aus Glas in Form von 3 bis 6 Zoll langen und  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll weiten, an der einen Seite zugeschmolzenen Röhren, in einem Holzgestell befindlich, so dass ihr Inhalt beschaulich bleibt, zum Theil auch als Lösungs- und Sublimationsgefässe dienend;
- 6) Gasentwicklungsgefässe von Glas in verschiedener Grösse und Form oder die einzelnen Theile derselben, nemlich

die Flasche und verschiedenartig gebogene Glasröhren mit durchbohrten Korken oder Caoutchouckappen und Schläuchen (der Marsh'sche Apparat);

7) Spritzflaschen für destillirtes Wasser (oder andere Flüssigkeiten), um feste Körper auf dem Filter oder in Gefäßen nach einem Punkt hin zu spülen;

8) Präcipitirgefäße von Glas als sogen. Cylinder- und Bechergläser zur Fällung, aber meist nur bei quantitativen Untersuchungen nöthig;

9) Destillationsgefäße von Glas als Retorten mit Vorlagen oder Kolben mit Helm und nöthigen Falles mit geeigneter Kühlung;

10) Sublimationsgefäße von Glas oder gebrannter Waare in Form von Kolben oder Röhren;

11) Schmelzgefäße von Platin oder gebrannter Waare als Tiegel;

12) Abdampfgefäße von Porzellan oder Glas, zum Theil von Platin oder Silber, als Schalen, Kasserolen u. s. w.

13) Oefen zu den verschiedenartigsten Zwecken mit und ohne Sandbad und zwar von Eisen oder gebrannter Waare, zum Theil auch aufgemauert u. s. w.;

14) Spirituslampen einfacher und von die Gluth verstärkender Beschaffenheit;

15) Träger oder Stative von Holz oder Metall zum Auf- oder Einsetzen der verschiedenen Geräthschaften;

16) Rührstäbe von Glas, Zangen für die Tiegel, u. s. w., und für die quantitativen Prüfungen und Untersuchungen eine genaue Wage mit dem nöthigen Gewicht.

### III. Die qualitative Analyse.

Die Ermittlung irgend eines oder mehrerer Stoffe eines unbekanntes Körpers lässt sich auf trockenem und auf nassem Wege ausführen; in jedem Fall hat man aber zuvor die physischen Eigenschaften des gegebenen Körpers festzustellen, weil durch diese nicht selten auf die chemische Natur geschlossen werden kann. Man hat demnach das spec. Gewicht zu ermitteln, den Aggregatzustand, die eigenthümliche Form, die Verhältnisse der Cohäsion, der Wärme und des Lichtes anzugeben und auf ein etwaiges elektrisches oder magnetisches Verhalten zu prüfen, also die luftförmige, tropfbarflüssige oder feste Beschaffenheit, die Krystallisation oder Amorphie, die Sprödigkeit oder Geschmeidigkeit, die Streckbarkeit, Dehnbarkeit oder Elasticität, die Dünn- oder Dickflüssigkeit, die Leitung für Wärme, die Wärmecapacität, die

Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit, die Feuerbeständigkeit und die Verflüchtigung, die Durchsichtigkeit bis zur Undurchsichtigkeit, die Farbe, den Glanz und die Lichtbrechung, die Leitung für Electricität und die Fähigkeit für Magnetismus zu bestimmen.

#### A. Die Untersuchung auf trockenem Weg.

Diese Methode der qualitativen Analyse ist nur mit festen Körpern ausführbar und geht meist der auf nassem Wege voran, weil der darin geübte Experimentator nicht selten mit einer weit grösseren Leichtigkeit und Sicherheit gewisse Stoffe, besonders wenn sie in dem gegebenen Körper nur in geringer Menge enthalten sind, nachweisen kann.

Für die Ausführung der trocknen qualitativen Analyse bedarf man des Löthrohres, offener und einseitig zugeschmolzener Glasröhren, gut ausgeglühter Kohlenstücke, eines Drahtes und Bleches von Platin, einer Pincette mit feinen Platinspitzen und einer Oellampe oder einer Lichtkerze. Statt des von Manchen nur unter beschwerenden Verhältnissen brauchbaren Löthrohres kann man sich eines Caoutchoucbeutels oder einer thierischen Blase, die mit atmosphärischer Luft angefüllt und mit einem feinen Auströmröhr, das an der Spitze wie auch beim eigentlichen Löthrohr eine Platinkappe hat, versehen ist, bedienen, indem man die Blase oder den Beutel unter den Arm nimmt und durch schwaches oder stärkeres Andrücken den Luftstrom regulirt.

Das Löthrohr besteht aus einem kürzeren, mit der verengerten und hier aus Platin bestehenden Spitze nach der Flamme zu richtenden und einem längeren Schenkel, die sich beide zu einem stumpfen Winkel vereinigen und hier häufig eine abschraubbare Kugel oder weitere Röhre haben, in welcher sich die Feuchtigkeit beim Gebrauch ansammelt. An dem längeren Schenkel befindet sich ein Mundstück von Horn oder Knochen. Beim Gebrauch hat der Bläser so zu verfahren, dass er das Mundstück zwischen den Lippen einzwängt und die Luft, ohne das Ausblasen zu unterbrechen, durch die Nasenöffnung einathmet, während dem durch eine Gaumenbewegung der Mund mit Luft gefüllt erhalten wird. Ein stetiges ruhiges Blasen, ohne müde oder athemlos zu werden, erfordert längere Uebung.

Für den Gebrauch des Löthrohres hat man zu beachten, dass die Flamme zwei verschiedene Wirkungen äussert, nemlich eine verbrennende und eine entbrennende, d. h. sie oxydirt brennbare und reducirt oxydirte Körper, je nachdem man dieselben in den einen oder den anderen Theil der Flamme bringt. Der oxydierende Theil der Flamme ist in der äussersten Spitze, weil hier diejenige Menge von Sauerstoff zutreten kann, welche zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Körper erforderlich ist, dagegen der reducierende oder desoxydierende Theil da, wo die Flamme am meisten leuchtet, denn hier ist eben das Leuchten durch die Abscheidung des fein zertheilten, reducierend wirkenden Kohlenstoffs bedingt. Durch das Einblasen atmosphärischer Luft mittels des Löthrohres wird die Flamme nicht allein verlängert, dadurch also den brennbaren Bestandtheilen eine grössere Berührungsfläche mit der sie umgebenden Luft dargeboten und hiermit eine raschere, also mit intensiverer Hitze

verbundene Verbrennung veranlasst, sondern auch in ihr Inneres so viel Sauerstoff geführt, dass hier eine rasche Verbrennung des Leuchtmaterials stattfindet und hierdurch und in Verbindung mit der äusseren Erhitzung der noch leuchtende, Kohlenstoff enthaltende Theil eine höhere Temperatur, also auch eine stärkere Reductionsfähigkeit erhält, als die ruhig brennende Flamme besitzt.

Die Untersuchungen mittels des Löthrohres beginnen mit der Ermittlung des allgemeinen Verhaltens des gegebenen Körpers in der Wärme. Man giebt eine sehr geringe Quantität bis zu einigen Staubkernen herab — wie überhaupt bei allen Löthrohrversuchen nur mit *minimis* des zu prüfenden Körpers gearbeitet werden darf, wenn sichere und schnelle Resultate erzielt werden sollen — in einen sehr kleinen Kolben oder in eine enge, an der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt mit der Stichflamme den Theil, wo sich die Probe befindet. Es können dadurch auftreten: reines, saures oder ammoniakalisches Wasser, Säuren, Schwefel, flüchtige Schwefel- und Chlormetalle, Arsen, Cadmium, Antimon, Quecksilber und deren flüchtige Verbindungen, Ammoniaksalze und, mit Hinterlassung von Kohle, Zersetzungsproducte organischer Stoffe. Dann folgt der Versuch, ob der Körper bei der Erhitzung unter dem Zutritt der Luft eine besondere Erscheinung zeigt; man giebt eine Probe in eine enge, aber an beiden Seiten offene Glasröhre und erhitzt den Theil, wo die Probe liegt, mit einer geringeren oder grösseren Neigung der Röhre durch die Stichflamme. Hierbei können als Oxydationsproducte auftreten: Schwefligsäure aus Schwefel und Schwefelmetallen, Arsenigsäure, Antimonoxyd, Wismuthoxyd u. s. w.

Die Versuche über die Schmelzbarkeit, gewisse Farbenveränderungen, die der Körper selbst erleidet oder in der Flamme veranlasst, und über die Wirkung der äusseren oxydirenden und inneren desoxydirenden Flamme werden durch Erhitzen auf einem Kohlenstück oder zwischen den Platinspitzen einer Pincette oder am Platindraht oder auf einem dünnen Platinblech ausgeführt. Als in der Löthrohrflamme nicht schmelzbare Metalle sind Platin, Nickel, Kobalt und Eisen und als nicht oxydirbare Metalle nur Platin, Gold und Silber bekannt. Schwefelmetalle sind schmelzbar und meist oxydirbar. Als unschmelzbare Oxyde kennt man den Baryt, Strontian und den in der Flamme stark leuchtenden Kalk, die Magnesia, Thonerde und Kieselerde, das leicht reducirbare Cadmiumoxyd, das Zinkoxyd, die Mangan- und Eisenoxyde, das Kobalt- und Nickeloxydul und das Zinnoxid; schmelzbare Oxyde hingegen sind das Antimonoxyd, Kupferoxyd und das leicht reducirbare Wismuthoxyd und Bleioxyd. Auch verschiedene Salze sind schmelzbar und einige, wie z. B. das phosphorsaure Bleioxyd, zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim

Erkalten krystallisiren. Farbenveränderungen der Körper sind theils durch Zersetzungen oder neu entstehende Verbindungen, theils aber nur durch die Temperatur bedingt; so erscheint z. B. das weisse Zinkoxyd in der Hitze gelb, beim Erkalten aber wieder weiss, das rothe reine und chromsaure Bleioxyd und das leicht in seine Bestandtheile zerfallende rothe Quecksilberoxyd schwarz, gelbes Bleioxyd und Wismuthoxyd dunkler. Die Flamme erleidet Farbenveränderungen durch Kali nach Violet, durch Natron nach Gelb, durch Kalk und Strontian nach Carminroth, durch Kupferoxyd nach Grün.

Nach diesen einleitenden Versuchen folgen die Prüfungen mit den eigentlichen Reagentien, wobei man von den zu prüfenden und nöthigen Falles fein gepulverten Körpern ebenfalls nur geringe Quantitäten, höchstens eine kleine Messerspitze voll, in Arbeit nimmt. In den meisten Fällen sind Soda, Phosphorsalz und Borax ausreichend, um aus den mit ihnen vor der Löthrohrflamme auftretenden Erscheinungen auf die chemische Natur des fraglichen Körpers schliessen zu können. Diese drei sog. Flussmittel werden entweder für sich eingeschmolzen, worauf man den Körper zusetzt und weiter erhitzt, oder man mengt diesen sogleich mit der 3 bis 6fachen Menge des Flussmittels und setzt das Gemische der Hitze der Löthrohrflamme aus, was meist auf Kohle geschieht.

1) Soda oder entwässertes kohlen-saures Natron. Dieses Reagens schmilzt entweder mit dem fraglichen Körper unter Abscheidung von Kohlensäure oder Bildung von Kohlenoxyd zu einer glasartigen Verbindung zusammen, wie z. B. mit Kieselerde, antimonsaurem Antimonoxyd, Chromoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und den Oxyden des Mangans, oder wirkt durch die Gegenwart von Kohle reducirend und zwar auf die Oxyde des Eisens und der edlen Metalle, auf Zinnoxid, Nickeloxydul und Kobaltoxydul, so wie auch auf die Oxyde des Antimons, Zinks, Kadmiums, Bleis und Wismuthes, welche aber wegen der Flüchtigkeit der Metalle wieder entstehen und auf der Kohle verschiedenfarbige Beschläge geben, oder endlich zeigt es gar keine Veränderung, wie bei den reinen und erdigen Alkalien, Magnesia und den eigentlichen Erden. In den Fällen, wo Reductionen stattgefunden haben, kann man aus der Beschaffenheit des gebildeten Metallkornes oder aus der Fähigkeit des Metallpulvers, dem Magnet zu folgen, ebenso wie aus der Art des Beschlages auf die Natur des fraglichen Körpers folgern.

2) Phosphorsalz oder phosphorsaures Natron. Dieses Flussmittel giebt mit den meisten Oxyden glasartige Verbindungen und zwar:

a) in der oxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser von beständiger Beschaffenheit mit der Magnesia und den eigentlichen Erden, beim Erkalten milchweisse Gläser mit antimonsaurem Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Bleioxyd und Zinnoxid, grüne Gläser mit Chromoxyd, Kupferoxyd und Uranoxyd, gelbe Gläser mit Wismuthoxyd und Silberoxyd, rothe Gläser mit Eisenoxyd und Nickeloxydul, blaues Glas mit Kobaltoxydul, und violette Glas mit Manganoxyd, und

b) in der desoxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den eigentlichen Erden, mit Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinnoxid und Manganoxyd, grüne Gläser mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd, rothe Gläser mit Nickeloxydul und eisenhaltiger Antimonigsäure, braunes oder braunrothes Glas mit Kupferoxyd, blaues Glas mit Kobaltoxydul und in Folge von Reduction graue Gläser mit Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd.

3) Borax oder borsaures Natron. Dieses Flussmittel giebt mit fast allen unorganischen Stoffen glasartige Verbindungen, nemlich

a) in der oxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den Erden, mit Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd und Silberoxyd, die aber beim Ueberschuss durch die flatternde Flamme unklar werden, und mit Kieselerde, antimonigsurem Antimonoxyd, Wismuthoxyd und Zinnoxid, grüne Gläser mit Chromoxyd und Kupferoxyd, rothe Gläser mit Eisenoxyd und Nickeloxydul, blaues Glas mit Kobaltoxydul, und violette Glas mit Manganoxydul, und

b) in der desoxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den Erden, mit Kieselerde, Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinnoxid und Manganoxyd, grüne Gläser mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd, braunes oder braunrothes Glas mit Kupferoxyd, und in Folge von Reduction graue Gläser mit Antimonigsäure, Nickeloxydul, Wismuthoxyd und Silberoxyd.

Für besondere Fälle dienen bei Löthrohrversuchen als Hilfsreagentien:

1) Borsäure und Eisendraht gemeinschaftlich zur Auffindung von Phosphorsäure, indem dadurch in der reducirenden Löthrohrflamme sprödes und magnetisches Phosphoreisen gebildet wird;

2) Salpetersaures Kobaltoxydul in der wässerigen Lösung, dient auf den fraglichen Körper geträpelt und dann geglüht zur Unterscheidung der dabei blau werdenden Thonerde

von der damit roth werdenden Magnesia und dem grün werdenden Zinkoxyd;

3) Flussspath dient zur Erkennung der schwefelsauren Salze von Kalk, Strontian und Baryt, indem er nur mit diesen zu farblosen, beim Erkalten milchweiss werdenden Gläsern zusammenschmilzt;

4) Nickeloxydulhaltiges Boraxglas dient für Kali, da es durch Spuren davon blau gefärbt wird;

5) Kupferoxyd mit Phosphorsalz verschmolzen ist ein ausgezeichnetes Unterscheidungsmittel für die Verbindungen des Chlors, Broms und Iods, denn bei Zusatz von Chlormetallen wird es mit einer schönen blauen Flamme umgeben und bei Brommetallen färbt es die Flammen durch und durch blau und bei Iodmetallen smaragdgrün.

#### B. Die Untersuchung auf nassem Weg.

Bei der chemischen Untersuchung auf nassem Weg hat man fürerst den fraglichen Körper, wenn er es nicht bereits ist, in den flüssigen Zustand überzuführen. Die Mittel dazu sind je nach der chemischen Natur jenes Körpers verschieden. Eine grosse Zahl der zusammengesetzten unorganischen Körper sind in Wasser löslich und lassen sich in diesen Lösungen nach ihren Bestandtheilen prüfen; die Löslichkeitsverhältnisse derartiger Körper werden gewöhnlich mit dem Steigen der Temperatur erhöht oder doch wenigstens die Lösung selbst beschleunigt, wesshalb man den fraglichen Körper gewöhnlich sogleich mit heissem Wasser behandelt, wenn man nicht etwa die Löslichkeitsverhältnisse zwischen gewöhnlicher Temperatur und der von 100° C. bestimmen will. Bei nur gemischten Körpern kann das Wasser als Scheidungsmittel wirken und muss die Behandlung damit so oft wiederholt werden, bis die löslichen Theile vollständig ausgezogen sind, der Rückstand hingegen in folgender Weise geprüft werden.

Wenn der in Untersuchung gebrachte Körper gar nicht oder nur theilweise in Wasser löslich ist, so wird er oder der ungelöst gebliebene Theil mit Salzsäure behandelt, wobei wiederum eine Erwärmung die Beschleunigung der etwaigen Lösung bedingt. Findet diese wirklich und durchaus statt, so kann man aus den Nebenerscheinungen auf die Natur des fraglichen Körpers schliessen; so ist derselbe ein Metall oder eine niedrigere Oxydationsstufe als das erste basische Oxyd desselben Metalles, wenn die Lösung mit der Entwicklung von Wasserstoffgas verbunden ist, hingegen ein Schwefelmetall, wenn Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, oder ein kohlen-saures Salz, wenn Kohlensäuregas

auftritt, und endlich ein Superoxyd, wenn der Geruch des Chlors wahrnehmbar wird. Findet hingegen die Lösung ohne weitere Nebenerscheinung statt, so ist der fragliche Körper ein basisches Oxyd oder ein in Wasser unlösliches Salz.

Zeigt sich die Salzsäure ebenfalls wirkungslos oder bleibt ein Theil des fraglichen Körpers bei wiederholter Behandlung mit Salzsäure ungelöst, so wird er sorgfältig mit Wasser abgewaschen und nun mit Salpetersäure in gleicher Weise behandelt. Zeigt sich auch diese Säure ohne oder nur mit theilweisem Erfolg, so wird — nachdem der etwa gelöste Theil abgegossen worden und neue Säure wirkungslos ist — Königswasser, d. h. ein Gemische aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure darauf gegossen und gelinde erwärmt; das chlorausgebende Gemische wirkt auf Gold, Platin und einige Schwefelmetalle, die von keiner der Säuren für sich angegriffen werden, lösend.

In einigen Fällen muss dem Löslichkeitsversuch in Salzsäure ein Glühen des Körpers vorangehen, wodurch in Folge der besondern Natur gewisser Bestandtheile ihre vollständige Löslichkeit in Salzsäure bedingt wird; so sind z. B. die Thon-, Lehm- und gewisse Mergelarten mit Ausnahme eines Theiles ihrer Kieselerde nur durch Glühen in Salzsäure löslich zu machen.

Mitunter wird auch und dann concentrirte Schwefelsäure zur Lösung erfordert oder der Körper muss mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen werden.

Zeigen sich das Wasser und die genannten sauren Stoffe gänzlich oder theilweise indifferent gegen den fraglichen Körper, so muss derselbe oder sein unlöslicher Theil in ein höchst feines Pulver zerrieben und mit kohlensauren Alkalien behandelt werden. Diese Operation muss auf nassem oder auf trockenem Weg ausgeführt werden. Man kocht den Körper mit einer Lösung des kohlensauren Natrons etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurch und wiederholt das Auskochen, wenn es mit Erfolg stattfindet (was man daran erkennt, dass eine Probe der hellen Abkochung beim Vermischen mit Schwefelsäure eine Trübung oder einen Niederschlag giebt oder der unlösliche Theil in Salzsäure löslich ist), bis zur vollständigen Erschöpfung oder Umwandlung des unlöslichen Theils in einen in Salzsäure löslichen Körper. Auf diese Weise wird die hydratische Kieselerde gelöst und schwefelsaurer Baryt oder Strontian in kohlensaures Salz, das in Salzsäure löslich ist, verwandelt. Hat das Kochen mit kohlensaurer Natronlösung keine Lösung oder Umwandlung veranlasst, so muss der fragliche Körper mit der 4 bis 6fachen Menge entwässerten kohlensauren Natrons innigst gemengt und 1 bis 2 Stunden hindurch der heftigsten Glühhitze in einem Platintiegel über der Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe ausgesetzt werden. Bei dieser Behandlungsweise werden die meisten der unorganischen Verbindun-

gen, die sich gegen die angegebenen Lösungsmittel indifferent verhalten, nemlich die Kieselerde und ihre einfachen und zusammengesetzten Verbindungen in einen Zustand übergeführt, dass sie sich in Salzsäure lösen. Die geglühte Masse wird mit Wasser angerührt oder vertheilt und mit so viel Salzsäure in der Wärme bei kleineren Portionen vermischt, dass sich Alles, mit Ausnahme eines Theiles Kieselerde und des etwa nicht umgeänderten Theils des Körpers, löst, worauf man die Flüssigkeit bis zur staubigen Trockene verdunstet; hierdurch wird der gelöst gewesene Theil der Kieselerde ebenfalls unlöslich gemacht und sie hinterbleibt beim Uebergiessen der durch einige Tropfen Salzsäure angesäuerten pulverigen Masse mit Wasser rein weiss, wenn das Aufschliessen des Körpers mit kohlen-saurem Natron vollständig bewerkstelligt worden war. Die erhaltene wässrige Lösung wird dann auf die unten angegebene Weise näher untersucht.

Wenn die kieselerdehaltigen Körper, die durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron in Salzsäure löslich werden, vermuthungsweise Kali oder Natron selbst enthalten, so muss man das Aufschliessen mit salpetersaurem Baryt vornehmen und sonst in derselben Weise verfahren, nur dass man aus der salz-sauren Auflösung den Baryt fürerst mit Schwefelsäure entfernt.

Die weitere Untersuchung der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösungen ist nur dann einfach und leicht ausführbar, wenn man Verbindungen vor sich hat, die aus einer der bekann-teren Sauerstoffbasen und der bekannteren Sauerstoffsäuren be- stehen oder sich als chlorwasserstoffsäure, fluorwasserstoffsäure oder schwefelwasserstoffsäure Metalloxyde betrachten lassen. Finden sich hingegen in einem Körper mehrere Basen und Säuren, so wird die Untersuchung complicirter und zeitraubender. Für beide Fälle ist in folgenden Abschnitten (S. 835—842) die Anleitung gegeben, insofern nur auf nachstehende Basen, Säuren und Ha- loidsalze Rücksicht genommen wird.

- |                  |                   |                        |
|------------------|-------------------|------------------------|
| 1) Kali,         | 10) Zinkoxyd,     | 18) Kupferoxyd,        |
| 2) Natron,       | 11) Kobaltoxydul, | 19) Silberoxyd,        |
| 3) Ammoniak,     | 12) Nickeloxydul, | 20) Quecksilberoxydul, |
| 4) Baryt,        | 13) Eisenoxydul,  | 21) Quecksilberoxyd,   |
| 5) Strontian,    | 14) Eisenoxyd,    | 22) Goldoxyd,          |
| 6) Kalk,         | 15) Kadmiumoxyd,  | 23) Zinnoxydul,        |
| 7) Magnesia,     | 16) Bleioxyd,     | 24) Zinnoxyd,          |
| 8) Alaunerde,    | 17) Wismuthoxyd,  | 25) Antimonoxyd;       |
| 9) Manganoxydul, |                   |                        |

- |                   |                   |                 |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| 1) Schwefelsäure, | 3) Phosphorsäure, | 5) Borsäure,    |
| 2) Salpetersäure, | 4) Arsensäure,    | 6) Kohlensäure; |

1) Chlor-, 2) Fluor- und 3) Schwefel-Metalle. Wegen der

Ermittlung der übrigen Basen, Säuren und Haloidsalze muss auf ein umfassendes Lehrbuch der chemischen Analyse verwiesen werden.

### A. Untersuchung wässeriger Lösungen einfacher Sauerstoffsalze von genannten Basen und Säuren oder ungemischter Haloidsalze.

a. Auffindung der Base oder der metallischen Grundlage.

1) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 14 bis 25 (S. 834).

Eine Probe der Lösung wird mit einem Tropfen Salzsäure vermischt; ein dadurch entstehender Niederschlag zeigt

Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul

an. Löst sich der Niederschlag in vielem Wasser, so ist Bleioxyd vorhanden; ist er darin unlöslich und wird er durch Ammoniak gelöst, so zeigt dieses Silberoxyd an, wird er aber davon schwarz gefärbt, ohne sich zu lösen, so ist der basische Körper Quecksilberoxydul.

Entsteht durch Salzsäure keine Fällung, so vermischt man die mit noch etwas mehr Salzsäure angesäuerte Probe mit so viel kräftigen Schwefelwasserstoffwassers, dass das Gemische stark nach dem Gas riecht; wird dadurch ein Niederschlag verursacht, so ist er:

bei milchweisser Farbe: Schwefel, bedingt durch die Reduction von vorhandenem Eisenoxyd in Eisenoxydul auf Kosten des Wasserstoffes im Schwefelwasserstoff;

bei gelber Farbe: durch die Gegenwart von Kadmiumoxyd oder Zinnoxyd veranlasst, zu deren Unterscheidung man eine nicht angesäuerte Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium vermischt, durch welches, wenn der dadurch entstehende gelbe Niederschlag in einem Ueberschuss löslich ist, Zinnoxid und, wenn er sich unlöslich verhält, Kadmiumoxyd festgestellt wird;

bei dunkelbrauner Farbe: durch Zinnoxidul,

bei orangerother Farbe: durch Antimonoxyd, und

bei schwarzer Farbe: durch Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd (oder in der mit Salpetersäure angesäuerten Probenflüssigkeit durch Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, deren Unterscheidung bereits angeführt) veranlasst. Zur Unterscheidung der ersteren vier Oxyde vermischt man besondere Proben der Flüssigkeit:

mit Ammoniak, das, wenn wenig davon einen blauen Niederschlag giebt, der in mehr Ammoniak mit lasurbrauner Farbe löslich ist, Kupferoxyd anzeigt;

mit vielem Wasser, das bei Gegenwart von Wismuthoxyd einen weissen Niederschlag veranlasst;

mit viel Kalilauge, wodurch, wenn Quecksilberoxyd vorhanden ist, ein gelber Niederschlag gebildet wird, und

mit frisch bereiteter schwefelsaurer Eisenoxydullösung, wodurch bei Gegenwart von Goldoxyd ein braunes Pulver sich abscheidet, das bei starkem Druck Goldglanz annimmt.

2) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 8 bis 13 (S. 834).

Ist in der mit Salzsäure (oder Salpetersäure) angesäuerten Probe kein Niederschlag durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff veranlasst worden, so wird eine andere Probe der neutralen, nöthigen Falles durch Ammoniak in diesen Zustand übergeführten Flüssigkeit mit Schwefelammonium vermischt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist er:

bei fleischrother Farbe: durch Manganoxydul,  
 bei weisser Farbe: durch Alaunerde oder Zinkoxyd veranlasst, die man dadurch nachweist, dass eine andere Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak vermischt, bei Gegenwart von Alaunerde einen beständigen, bei Gegenwart von Zinkoxyd aber einen im Ueberschuss von Ammoniak löslichen Niederschlag verursacht, und  
 bei schwarzer Farbe: durch die Gegenwart von Eisenoxydul, Nickeloxydul oder Kobaltoxydul bedingt und diese werden in einer andern Probe durch Zusatz von kohlensaurem Natron unterschieden, indem dieses bei Gegenwart von Eisenoxydul einen anfangs weissen, bald grün und später braun werdenden, bei Gegenwart von Kobaltoxydul einen schmutzig rothen und bei der von Nickeloxydul einen hellgrünen Niederschlag veranlasst.

3) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 4 bis 7 (S. 834).

Zeigen sich die unter 1 und 2 angegebenen Hauptreagentien indifferent gegen die Flüssigkeit, so wird eine andere Probe derselben mit kohlensaurem Natron vermischt. Entsteht hierdurch eine Fällung, so ist Magnesia, Baryt, Strontian oder Kalk vorhanden. Zur Unterscheidung dieser vier Körper vermischt man besondere Proben der Flüssigkeit

mit Ammoniak, das von diesen Basen nur die Magnesia niederschlägt,  
 mit Kieselfluorwasserstoffsäure, welche den Baryt fällt, und  
 mit Gypswasser, das bei Abwesenheit von Baryt den Strontian nach einiger Zeit niederschlägt.

Geben diese drei besonderen Reagentien keine Erscheinung, so ist Kalk vorhanden, dessen Gegenwart noch durch oxalsaures Ammoniak nachgewiesen werden kann.

4) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 1 bis 3 (S. 834).

Haben die unter 1, 2 und 3 angegebenen Hauptreagentien in der Flüssigkeit keine Fällung verursacht, so ist, wenn überhaupt ein basischer Körper vorhanden, dieser Ammoniak, Natron oder Kali. Um dieselben zu unterscheiden, vermischt man Proben der Flüssigkeit

mit concentrirter Kalilauge, wodurch bei Gegenwart von Ammoniak dessen durchdringender Geruch auftritt und bei Annäherung von Salzsäure weisse Dämpfe entwickelt werden;  
 mit antimonsaurem Kali, das bei Gegenwart von Natron einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag veranlasst, und  
 mit Platinchlorid, das bei Gegenwart von Kali (und Abwesenheit von Ammoniak) eine gelbe, in sehr vielem Wasser verschwindende Fällung bedingt.

b. Auffindung der Säure oder der aciden Grundlage.

1) Ermittlung der Kohlensäure und des Schwefels.

Eine Probe der Flüssigkeit wird mit Salzsäure vermischt; entsteht dabei eine durch Aufbrausen sich kundgebende Gasentwicklung, so ist diese durch frei werdende Kohlensäure oder durch aus einem Schwefelmetall gebildeten Schwefelwasserstoff bedingt.

Diese beiden Gasarten unterscheiden sich schon hinreichend durch den Geruch; chemisch kann man sie dadurch bestimmen, dass man das Gas in Bleiessig leitet, worin Kohlensäure einen weissen, Schwefelwasserstoff aber einen schwarzen Niederschlag veranlasst.

2) Ermittlung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Borsäure und des Fluors.

Hat sich Salzsäure in Betreff von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent gezeigt, so wird die vollkommen neutrale mässig verdünnte Flüssigkeit mit Chlorbaryum vermischt, wodurch die sämtlichen genannten Säuren

und das Fluor in weissen Niederschlägen gefällt und in folgender Weise erkannt werden.

Ist der Niederschlag nicht in Salpetersäure löslich, so ist Schwefelsäure vorhanden.

Eine Probe des trocknen Körpers oder der eingedampften Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure in einem Platin- oder Bleigefäss vermischt und auf diese eine einseitig mit Wachs überzogene und darin mit Radirungen bis auf die Grundfläche versehene Glasplatte mit der Wachsseite nach unten gedeckt, worauf man den Boden des Gefässes gelinde erwärmt; zeigen sich nach einigen Minuten die durch das Radiren blossgelegten Stellen der Glasplatte angefressen, so ist Fluor vorhanden.

Ist auf die angegebene Weise Fluor nicht nachzuweisen, so wird das Gemische des Körpers und der Schwefelsäure in demselben Gefäss mit Weingeist angerührt und dieser entzündet; hat die Flamme eine zeisigrüne Farbe oder auch nur einen gleichgefärbten Saum, so zeigt diese Färbung die Gegenwart von Borsäure an.

Sind diese Versuche erfolglos ausgefallen, so kocht man eine Probe der angesäuerten Flüssigkeit mit kräftigem Schwefelwasserstoffwasser, wodurch bei Gegenwart von Arsensäure ein gelber Niederschlag gebildet wird.

Hat sich auch in diesem letzten Versuch keine Erscheinung eingestellt, so ist Phosphorsäure vorhanden, die man noch dadurch nachweisen kann, dass man eine Kleinigkeit des fraglichen, aber trocknen Körpers mit Borsäure vor dem Löthrohr einschmilzt und in die glühende Perle einen feinen Eisendraht einschmilzt, wobei sich ein sprödes und magnetisches Korn von Phosphoreisen bildet.

### 3) Ermittlung des Chlors.

Haben die unter 1 und 2 angeführten Hauptreagentien in der Flüssigkeit keinen Erfolg gehabt, so vermischt man eine andere Probe derselben, wobei jedoch die Lösung nicht mit Salzsäure bewerkstelligt und auch damit nicht angesäuert sein darf, mit salpetersaurem Silberoxyd, welches bei Gegenwart von Chlor einen weissen, am Licht dunkel werdenden, leicht in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag giebt.

Da das Brom und Iod mit dem salpetersauren Silberoxyd eine ähnliche Fällung geben, so muss man den fraglichen Körper auf ein Brom- oder Iodmetall auf die früher angegebene Weise vor dem Löthrohr mit kupferoxydhaltigem Phosphorsalz prüfen.

### 4) Ermittlung der Salpetersäure.

Ist keine der genannten Säuren oder aciden Radicale nachweisbar, so giebt man in eine Probe der Flüssigkeit Kupferfeile und concentrirte Schwefelsäure; entwickelt sich dadurch ein an der Luft roth erscheinendes Gas, so ist Salpetersäure vorhanden, die man noch dadurch nachweisen kann, dass eine Probe der fraglichen Flüssigkeit auf schwefelsaure Indiglösung, welche auf einer flachen Schale über siedendem Wasser erhitzt ist, geträpelt gelbe Flecken verursacht.

Auch die Chlorsäure kann das Object einer chemischen Untersuchung sein und zu Täuschungen Anlass geben. Man erkennt sie in ihren Salzen leicht dadurch, dass diese beim Erhitzen Sauerstoffgas geben und dass dieselben mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag geben; wohl aber, wenn der durch Glühen von Sauerstoff befreite Körper in Wasser gelöst damit geprüft wird, weil er nun auf Chlormetall besteht.

Die Chromsäure giebt sich schon durch die gelbe oder rothe Farbe ihrer Salze und dadurch kund, dass in den Lösungen der-

selben durch salpetersaures Silberoxyd ein braunrother und durch neutrale Bleisalze ein gelber Niederschlag gebildet wird.

Die organischsauren Salze mit feuerbeständigen Basen lassen sich im Allgemeinen dadurch erkennen, dass sie beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, mit Ausnahme der oxalsauren und arsensauren Salze der edlen und einiger anderer Metalle, welche reines Metall hinterlassen, einen kohligen Rückstand geben.

Nachdem auf die angegebene Weise die Base oder die metallische Grundlage und die Säure oder das acide Radical erkannt worden sind, prüft man die übrige Probenflüssigkeit nach den bei den betreffenden Körpern in der zweiten Abtheilung angegebenen charakteristischen Eigenschaften weiter, um Sicherheit in den Resultaten zu erzielen.

## B. Untersuchung der Flüssigkeiten mit gemischten Basen und Säuren oder Metallen und Radicalen.

### a. Auffindung der Basen oder metallischen Grundlagen.

1) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 14 bis 25 der S. 834 angegebenen Basenreihe und der Arsensäure.

α. Die sauer gemachte Probenflüssigkeit wird so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis sie selbst nach längerem Stehen noch kräftig nach dem Gas riecht. Der dabei entstehende Niederschlag wird durch Abgiessen und Auswaschen mit destillirtem Wasser von allen noch gelösten Körpern getrennt (die Flüssigkeit aber, wie unten angegeben, weiter untersucht) und noch feucht einige Zeit mit der hinreichenden Menge Schwefelammoniums digerirt. Verschwindet er dadurch gänzlich oder theilweise, so können in Lösung übergegangen sein die Sulphide von

Gold, Zinn, Antimon und Arsen, so wie Schwefel, der sich in Folge der Gegenwart von Eisenoxyd in der Probenflüssigkeit aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden hat. Enthält die Lösung in Schwefelammonium nur einen dieser Körper, so lässt sich derselbe erkennen, wenn man diese Lösung mit Salzsäure übersättigt; es wird dadurch bei Gegenwart von Gold ein schwarzer, bei der von Zinn oder Arsen ein gelber, bei der von Antimon ein orangerother und bei der von Schwefel, also von Eisenoxyd in der Probenflüssigkeit (das aber in Eisenoxydul verwandelt und nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt worden ist) ein schmutzig gelber Niederschlag gebildet. Da jedoch mehrere oder alle der genannten Stoffe von dem Schwefelammonium gelöst sein können, so muss man noch besondere Versuche anstellen und zwar:

- in der sehr verdünnten ursprünglichen Probenflüssigkeit auf Gold mit Zinnchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, von denen ersteres Goldpurpur, letzteres reines braunrothes Gold fällt,
- ebenfalls in der sehr verdünnten ursprünglichen Lösung auf Zinnoxidul mit Goldchlorid, wodurch Goldpurpur entsteht,
- in einer Probe der Lösung in Schwefelammonium auf Antimon durch Fällen mit verdünnter Salzsäure, Kochen des gebildeten Niederschlags mit concentrirter Salzsäure und Vermischen der dadurch gebildeten Lösung mit vielem Wasser an dem entstehenden weissen Niederschlag und in der von diesem weissen Niederschlag getrennten Flüssigkeit auf Zinn (das als Oxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten gewesen sein kann) durch Schwefelwasserstoffgas an dem gelben, wegen eines Gehaltes an Antimon etwas röthlichen Niederschlag, und
- in einer Probe der Schwefelammoniumlösung auf Arsen durch Fällen mit Salzsäure, Digeriren des Niederschlags mit Salpetersäure und

Prüfen dieser Lösung im Marsh'schen Apparat, wozu auch die ursprüngliche Lösung verwendet werden kann.

Ist bei der Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium ein Rückstand geblieben, so kann er eins oder mehrere der Schwefelmetalle von den Metallen der Basen 14 bis 25, mit Ausnahme des Goldes, Zinns und Antimons, enthalten. Eine geringe Quantität dieses Rückstandes wird getrocknet, mit Soda vermengt und vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, wobei sich nur Kadmium durch einen braunen Beschlag der Kohle kund giebt. Der übrige Theil des in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelniederschlags wird hingegen mit verdünnter Salpetersäure so lange digerirt, als noch rothe Dämpfe entweichen; bleibt dabei etwas ungelöst, so kann es Schwefelquecksilber oder schwefelsaures Bleioxyd sein.

Zur nöthigen Trennung beider und zur Bestimmung des Verbindungsverhältnisses, in welchen das Quecksilber in der ursprünglichen Lösung enthalten ist, wird der in Salpetersäure unlösliche Theil der Schwefelmetalle ausgewaschen, getrocknet und in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt; verflüchtigt sich dabei ein Theil nicht, so zeigt dieses Blei (als schwefelsaures Salz im Rückstand, aber als gelöstes Bleioxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit) an; entsteht ein Sublimat, so ist dieses Quecksilbersulphid und zeigt an, dass Quecksilberoxyd in der ursprünglichen Lösung enthalten ist; tritt aber zugleich Schwefel auf, so ist in jener Quecksilberoxydul enthalten.

Die salpetersaure Lösung der Schwefelmetalle kann, wenn überhaupt etwas gelöst worden ist, nur noch enthalten:

Kupferoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und Wismuthoxyd, die, mit Ausnahme des Kupfer- und Wismuthoxydes schon vom Anfang der Untersuchung, beim Vermischen der durch Schwefelwasserstoffgas zu fällenden Flüssigkeit mit Salzsäure an dem weissen Niederschlag erkannt werden. In der salpetersauren Lösung der Schwefelmetalle unterscheidet und bestimmt man sie nach folgenden Versuchen:

- eine Probe mit Salzsäure vermischt, zeigt bei einem weissen in vielem Wasser unlöslichen Niederschlag Silberoxyd an;
- eine andere Probe, mit schwefelsaurem Kali einen weissen Niederschlag gebend, bestimmt die Gegenwart von Bleioxyd;
- eine dritte Probe, die schon beim Verdünnen mit Wasser weiss gefällt wird, giebt die Gegenwart von Wismuthoxyd kund;
- eine vierte Probe, welche mit wenig Ammoniak einen blauen Niederschlag, mit mehr Ammoniak aber eine lasurblaue vollkommene Lösung giebt, ist der Beweis für das Vorhandensein von Kupferoxyd.

β. Die von dem durch Schwefelwasserstoffgas unter 1. α. gebildeten Niederschlag erhaltene Flüssigkeit wird furerst durch Verdampfen eines Theiles und Glühen des Rückstandes auf feuerbeständige Stoffe geprüft; sind diese vorhanden, so wird die übrige Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und dann so lange mit Schwefelammonium vermischt, als dieses in der hell gewordenen Flüssigkeit einen Niederschlag erzeugt. Der Niederschlag kann bestehen aus den Schwefelmetallen von

Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan und aus Thonerdehydrat.

Um das eine oder andere oder alle nachzuweisen, wird der Niederschlag nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser in verdünnter Salzsäure digerirt und, wenn diese nicht gänzlich lösend wirken sollte — wodurch schon Kobalt- oder Nickelsulphür angedeutet wird — unter Zusatz von etwas Salpetersäure erhitzt, wodurch sämmtliche gefällte Stoffe wieder gelöst werden müssen. Zur Erkennung und Unterscheidung derselben werden folgende Versuche angestellt.

Die salpetersaure Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak vermischt; bleibt hierbei ein braunrother Niederschlag, so ist auf Eisenoxyd zu folgern. Er wird mit Kalilauge digerirt, welche das Eisenoxyd ungelöst lässt, dagegen Thonerde aufnimmt, deren Gegenwart dadurch erkannt wird, dass die alkalische Lösung bei Zusatz von Salmiak einen weissen Niederschlag giebt.

Um zu erforschen, ob das Eisen in der ursprünglichen Lösung als Oxydul oder Oxyd enthalten ist, vermischt man eine Probe desselben mit Goldchlorid, durch welches nur bei Gegenwart von Eisenoxydul ein braunrother Niederschlag gebildet wird.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch überschüssiges Ammoniak das Eisenoxyd und die Thonerde gefällt worden ist, hat eine blaue Farbe, wenn sie Nickel- oder Kobaltoxydul enthält; das erstere, das Nickeloxydul, wird in ihr dadurch erkannt, dass Kalilauge darin einen rein äpfelgrünen Niederschlag verursacht. Hat dieser Niederschlag eine andere Farbe und bräunt er sich beim Stehen an der Luft, so kann auf Manganoxydul gefolgert und dieses dadurch constatirt werden, dass der trockne Niederschlag beim Einschmelzen mit Borax vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme ein amethystrothes, in der inneren Flamme farblos, in der äusseren aber wieder amethystroth werdendes Glas giebt. In demselben Niederschlag lässt sich auch Zinkoxyd dadurch nachweisen, dass man ihn mit Soda vermengt, in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt, wodurch bei Anwesenheit von jenem ein weisser Rauch und Beschlag entsteht; oder man befeuchtet den Niederschlag mit salpetersaurem Kobaltoxydul und erhitzt das Gemenge, wobei es bei Gegenwart von Zinkoxyd eine grüne Farbe erhält.

In der ammoniakalischen Lösung über dem gefällten Eisenoxyd- und Thonerdehydrat lässt sich das Kobaltoxydul nur dann mit Bestimmtheit nachweisen, wenn kein anderer Körper vorhanden ist. Da dieses gewöhnlich nicht der Fall ist, so ermittelt man sein Vorhandensein in dem ursprünglich trocknen oder durch Verdampfen trocken erhaltenen Körper durch Einschmelzen mit Phosphorsalz oder Borax vor dem Löthrohr an der Bildung eines blau gefärbten Glases.

7. Die unter 1.  $\beta$ . von dem durch Schwefelammonium gebildeten Niederschlag abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederum in einer kleinen Quantität eingedampft und durch Glühen des Rückstandes auf einen feuerbeständigen Körper geprüft. Ist dieser vorhanden, so wird die übrige Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt (wobei sich aus einem etwaigen Ueberschuss von Schwefelammonium aus der vorhergegangenen Fällung Schwefel abscheiden kann, der zu entfernen ist) und das Filtrat mit überschüssigem kohlen-saurem Ammoniak vermischt und bis zum Sieden längere Zeit erhitzt. Hierdurch werden als kohlen-saure Salze

Magnesia, Baryt, Strontian und Kalk gefällt, die nun weiter dadurch ermittelt werden, dass man sie in Salzsäure löst und mit der Lösung folgende Versuche anstellt.

Eine Probe wird mit schwefelsaurem Kali vermischt; entsteht dadurch keine Fällung, so ist Magnesia anzunehmen und deren Gegenwart dadurch nachzuweisen, dass man eine andere Probe mit phosphorsaurem Natron vermischt, welches einen krystallinischen Niederschlag bilden muss.

Eine andere sehr mit Wasser verdünnte Probe wird mit Schwefelsäure geprüft; entsteht dadurch kein Niederschlag und ist auch keine Magnesia aufgefunden worden, so ist Kalk vorhanden, der noch

durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak constatirt wird. Entsteht jedoch durch Schwefelsäure selbst in der verdünnten salzsauren Lösung ein Niederschlag, so ist Baryt oder Strontian vorhanden. Um diese festzustellen, wird eine dritte Probe der salzsauren Auflösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt, wodurch bei einem entstehenden Niederschlag Baryt nachgewiesen wird; giebt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit nun mit schwefelsaurem Kali einen Niederschlag, so ist die Gegenwart von Strontian dargethan.

δ. Die Flüssigkeit von 1. γ. wird nochmals zum geringen Theil auf feuerbeständige Körper geprüft und — wenn diese vorhanden sind — vollständig eingedampft und der Rückstand geprüft. Er kann bestehen aus

Kali und Natron und einem Rückhalt von Magnesia, da letztere, wenn das Kochen mit kohlsaurem Ammoniak nicht lange genug fortgesetzt worden ist, nicht vollständig gefällt wird. Zur genauen Ermittlung dieser Körper wird der geglähte Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung folgenden Versuchen unterworfen.

Eine Probe wird mit Platinchlorid vermischt, das bei Gegenwart von Kali einen gelben, in vielem Wasser auflöselichen Niederschlag hervorbringt.

Eine andere Probe wird mit antimonsaurem Kali auf Natron geprüft, indem ein krystallinischer Niederschlag entsteht.

Eine dritte Probe wird mit phosphorsaurem Natron vermischt, das bei Gegenwart von Magnesia ebenfalls einen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

ε. Die Gegenwart von Ammoniak in gemischten Körpern oder deren Lösung muss von vornherein, ehe noch andere Körper ermittelt worden sind, dargethan werden, und zwar dadurch, dass man den Körper oder die Lösung mit concentrirter Aetzlauge vermischt, wodurch der bekannte Geruch und bei Annäherung von Salzsäure ein weisser Dampf auftritt.

b. Ermittlung der Säuren oder aciden Radicale.

α. Eine Probe der Lösung wird mit Salzsäure vermischt, wodurch, wenn Schwefel als ein Schwefelmetall vorhanden ist, der Geruch nach faulen Eiern auftritt.

β. Eine andere Probe der Lösung wird im neutralen Zustand mit salpetersaurem Baryt vermischt; entsteht dadurch ein Niederschlag, so besteht er aus einem Sauerstoffsalz oder Haloidsalz von

Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure oder Fluor

oder aus Gemischen derselben, die durch folgende Versuche ermittelt werden.

Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen; findet eine vollständige Lösung unter Aufbrausen statt, so ist Kohlensäure vorhanden, womit aber mit Ausnahme der Schwefelsäure, noch nicht die Abwesenheit der übrigen Säuren und des Fluors constatirt ist. Findet durch Salpetersäure gar keine Lösung statt, was man in der Flüssigkeit durch Neutralisiren mit Kali erkennt, indem dieses dann auch Nichts niederschlägt, so ist nur Schwefelsäure vorhanden; eine theilweise Löslichkeit ohne Aufbrausen deutet auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure oder Fluor.

Die Arsensäure wird in dieser salpetersauren Lösung durch Kochen mit mächtigem Schwefelwasserstoffwasser an dem entstehenden gelben Niederschlag, aber auch schon von vornherein durch Behandlung im Marsh'schen Apparat nachgewiesen. In der von dem vollständig ausgefallten Arsen getrennten Flüssigkeit oder, bei Abwesenheit von Arsen, in dem ursprünglichen Körper wird (nach dem Eindampfen) durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Einwirken der Dämpfe auf eine mit Wachs überzogene und radirte Glasplatte

das Fluor an dem Anätzen der blossgelegten Glasstellen erkannt. Das Gemenge aus dem ursprünglichen Körper oder der eingedampften salpetersauren Lösung des Barytniederschlags mit der Schwefelsäure wird dann vollständig eingedampft und ein Theil davon mit Weingeist angerührt und dieser abgebrannt; zeigt die Flamme eine grüne Färbung oder einen so gefärbten Saum, so ist Borsäure vorhanden. Der andere Theil dieser schwefelsauren Salzmasse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch etwas Salzsäure angesäuert und durch Chlorbaryum vollständig gefällt und das Filtrat mit Ammoniak genau neutralisirt, wobei die Gegenwart von Phosphorsäure durch einen Niederschlag kund gegeben wird. Diese kann auch dadurch ermittelt werden, dass die durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser vom Arsen befreite Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd auf einen entstehenden gelben Niederschlag geprüft wird. Ist keine Arsensäure und Borsäure und kein Fluor aufgefunden worden, so lässt sich die Phosphorsäure in der concentrirten Flüssigkeit dadurch nachweisen, dass der darin mit Chlorbaryum entstehende Niederschlag ohne Brausen in Salzsäure löslich ist und aus dieser salzsauren Lösung beim Sättigen mit Ammoniak wieder entsteht.

γ. Eine Probe der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt durch einen weissen, am Licht dunkel werdenden, leicht in Ammoniak, nicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag die Gegenwart von Chlor kund (Brom und Iod werden vor dem Löthrohr durch kupferhaltiges Phosphorsalz ermittelt).

δ. Der trockne Körper oder die eingetrocknete Lösung wird auf glühende Kohlen geworfen; entsteht hierbei ein Versprühen oder Verpuffen, so ist auf Salpetersäure zu folgern, die wie S. 837 angegeben, mittels Kupferfeile und Schwefelsäure oder mit schwefelsaurer Indiglösung constatirt wird.

Nachdem nun auf die angegebene Weise in einer Flüssigkeit verschiedene Basen oder metallische Grundlagen und verschiedene Säuren oder acide Radicale aufgefunden und die gefundenen Stoffe noch näher durch die Anstellung der charakteristischen Versuche geprüft worden, sind die gefundenen Basen mit den Säuren oder die metallischen Grundlagen mit den aciden Radicalen zu den Verbindungen zusammenzustellen, wie sie in den untersuchten Körpern enthalten sind. Hierzu gehört aber eine genaue Kenntniss der Verwandtschaftsverhältnisse zwischen den Basen und Säuren und zwischen den Metallen und aciden Radicalen, wesshalb Anfänger in der chemischen Analyse und im chemischen Wissen am besten thun, nur die gefundenen Körper anzugeben.

Der geübte Chemiker stellt sich nach der Ermittlung der Bestandtheile eines Körpers den Gang der Analyse fest, den er zu einer genaueren quantitativen Bestimmung zu befolgen hat; für Anfänger muss derselbe durch Beispiele mit Körpern von bekannter Zusammensetzung angegeben werden. In Betreff einer quantitativen Untersuchungsweise, welche, da sie die Resultate nach den verbrauchten Raummengen der Reagentien berechnet, zum Unterschied von der gewöhnlichen oder Gewichtsanalyse die Raum- oder Maassanalyse, auch die Titriranalyse genannt wird, und die jetzt wegen ihrer Einfachheit eine mehr verbreitete Anwendung findet, sind die Principien derselben und die dabei in Anwendung kommenden Geräthschaften in näheren Betracht zu ziehen.

Das Princip dieser quantitativen Analyse ist Folgendes: Die

Auflösung eines Reagens enthält in gleichen Räumen gleich viel desselben; sie bringt, zu der Lösung des zu prüfenden Körpers gesetzt, in derselben gewisse Veränderungen hervor, die eintreten, sobald die Reagenslösung in einem bestimmten Maass zugesetzt worden ist. So wie die gewisse Veränderung eingetreten oder beendigt ist, wird mit dem Zusatz der Reagenslösung aufgehört und das Maass des verbrauchten Theiles bestimmt und hieraus das Gewicht desjenigen Bestandtheiles der Flüssigkeit, welches die Veränderung durch die Reagenslösung erlitten hat, berechnet.

Die Erscheinungen, welche bei den Maassanalysen in Betracht zu ziehen sind, bestehen:

1) in der eintretenden Neutralisation bei Säuren oder Basen durch Zusatz basischer oder saurer Flüssigkeiten,

2) in Fällungen, welche durch die Reagenslösung in der zu prüfenden Flüssigkeit veranlasst werden, und

3) in Oxydationen und Reductionen, welche durch gewisse Reagentien an dem zu prüfenden Körper stattfinden, und man hat demnach bei derartigen Analysen genau auf den Moment zu achten, wenn eine vollständige Neutralisation oder eine gänzliche Fällung oder eine vollständige Oxydation oder eine vollständige Reduction eingetreten ist, wofür die Merkmale bei jedem einzelnen Fall bestimmt sind.

Ausser der genauen Beachtung dieser Momente ist die Aufmerksamkeit des Analytikers noch auf 2 Punkte zu richten.

1) Ein genaues Abwiegen des gehörig trocknen Reagens und Auflösen desselben in einer Quantität reinen Wassers, so dass die Lösung, welche die Normalflüssigkeit, Probe- oder Titreflüssigkeit heisst, bei einer bestimmten normalen Temperatur ein gewisses Volumen misst. Man hat hierzu also nicht allein eine genaue Wage mit feinen Gewichten, sondern auch Messgefässe nöthig, wozu mehrere Cylindergläser mit Ausguss und Gradeintheilung, welche den Inhalt in  $\frac{1}{10}$  Kubikcentimetern angeben, und ein gut justirtes Litremaass dienen.

2) Genaue Geräthschaften, um für die Ausführung der Maassanalyse zu wissen, wie viel von der Titreflüssigkeit zur Hervorbringung der bestimmten Erscheinung in der zu prüfenden Flüssigkeit verwendet worden ist. Das gebräuchlichste Gefäss dazu ist die sog. Burette; diese besteht aus einer verschieden weiten und hohen cylinderartigen Glasröhre, welche am Boden zugeschmolzen und hier seitwärts mit einer an ihr bis fast an die Oeffnung steigenden und von da schnabelförmig gebogenen, an ihrer eigenen Oeffnung verengerten, etwa 2 Linien im Lichten haltenden Röhre versehen und in halbe, viertel oder zehntel Kubikcentimeter eingetheilt ist und 20 bis 40, für manche Fälle

selbst bis 100 Kubikcentimeter fasst. Da jedoch Büretten von letzterem Inhalt selten mit einem besonderen Ausgussrohr vorkommen, so wählt man für solche möglichst kalibrische Cylindergläser mit Fuss und setzt auf deren Oeffnung einen guten Kork, der in zwei Bohröffnungen Röhren enthält, von denen die eine bis zum Boden reicht und aussen in einem spitzen Winkel nach unten gebogen ist und in eine enge Spitze ausläuft, die andere aber nur eben bis unter den Kork langt und ausserhalb zuerst horizontal, dann rechtwinkelig abwärts und nochmals horizontal so gebogen ist, dass dieser Theil die Höhe der Spitze in der anderen Röhre hat.

Bei denjenigen Büretten, die mit einem angeschmolzenen Ausgussrohr versehen sind, muss man beim Füllen und Ablesen dahin operiren, dass das Niveau in der engen Röhre, welche mitunter ganz gefüllt bleibt, so viel als möglich dem der weiteren Röhre genähert wird. Bei den grösseren zusammengesetzten Büretten zieht man die Titreflüssigkeit, sobald sie nicht mehr abfliessen soll, durch Ansaugen an der dreimal gebogenen Röhre zurück und hebt die andere Röhre über die Flüssigkeit herauf, worauf man die verbrauchte Quantität abliest.

Ein anderes sehr wichtiges Messinstrument bei derartigen Analysen ist die Pipette, welche aus einer glatten oder auch am unteren Theil kugel- oder birnförmig erweiterten Gasröhre mit verengerter Spitze und ebenem Oeffnungsrand besteht und mit einer den Inhalt bis dahin bezeichnenden Marke versehen ist. Sie dient dazu, gewisse Maasse von Flüssigkeit auszuheben und nach einem anderen Gefäss zu transportiren.

#### Allgemeine Regeln bei der Anstellung chemischer Untersuchungen.

Bei der Anstellung chemischer Untersuchungen (und anderer Arbeiten) sind folgende Angaben zu berücksichtigen, wenn genaue zuverlässige Resultate erzielt werden sollen.

1) Die Reinheit der Reagentien, sie mögen Fällungs- oder Lösungsmittel sein, ist schon von vornherein in dieser Abtheilung als ein Hauptforderniss aufgestellt worden und hier nur noch zu bemerken, dass in allen Fällen, wo Wasser als Lösungsmittel oder zum Auswaschen angewendet wird, selbst wenn bei den späteren Angaben dieses nicht besonders hervorgehoben worden ist, das vollkommen reine destillirte Wasser angewendet werden muss.

2) Die Quantität des zu untersuchenden Körpers darf nicht zu gross sein und nur 50 bis höchstens 100 Gran desselben im

festen Zustand verwendet werden, weil grössere Quantitäten, ganz abgesehen von dem Aufwand an Reagentien, in Folge des Auswaschens der Niederschläge eine weit längere Zeit in Anspruch nehmen, ohne genauere Resultate zu gewähren. Flüssigkeiten, die nach der Quantität ihrer bereits vorhandenen festen Stoffe untersucht werden sollen, kommen je nach der Menge derselben in grösseren Massen in Anwendung und für die Bestimmung eines Körpers, der in einem festen Material nur in äusserst geringer Menge vorkommt, wird eine verhältnissmässig grössere Quantität des letzteren, aber eben nur für die Einzelbestimmung jenes Körpers in Arbeit genommen.

3) Die Art der Zertheilung des Körpers richtet sich nach der Art, in welcher er sich für die Untersuchung schicklich machen lässt. Diejenigen Körper, die sich in Wasser lösen und die meisten derjenigen, die durch Säuren zu lösen sind, brauchen nur grobpulverig zu sein, jedoch beschleunigt eine feine Zertheilung ihre Lösung ungemein. Diejenigen Körper aber, die nur durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien oder salpetersaurem Baryt in einen lösbaren Zustand übergeführt werden können, müssen in den feinsten Staub verwandelt werden und hierzu darf weder Zeit noch Mühe gespart werden, weil sich dieselben bei sonst gehörig ausgeführter Arbeit durch das Gelingen des Versuches mehr als ausgleichen und eine zweite neue Arbeit unnöthig machen.

4) Der Trockenheitszustand der in Untersuchung genommenen Körper und der daraus abgeschiedenen Stoffe, welcher in der Regel bei  $100^{\circ}$  angenommen wird, d. h. der Körper wird seiner Quantität nach nur dann bestimmt, wenn er längere Zeit dem Siedpunkt des Wassers (auf einer Porzellanschale im kochenden Dampfbad) keinen weiteren Gewichtsverlust erleidet. Nur bei denjenigen Körpern, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten oder nach ihrer Abscheidung kein solches enthalten sollen, wird zur Entfernung des hygroscopischen oder hydratischen Wassers eine höhere Temperatur angewendet, wobei man aber bei den abgeschiedenen Stoffen dahin zu achten hat, dass sie durch entweichenden Wasserdampf Staubtheilchen verlieren können, also in geringeren Massen resultiren würden, wenn gleich von vornherein eine zu starke Erhitzung statt fände; diese ist vielmehr nur sehr stetig bis zu dem Punkt zu steigern, wo alles Wasser ausgetrieben ist. Diejenigen wasserfreien Körper, welche bei hoher Temperatur Sauerstoff abgeben oder beim Zutritt der Luft Sauerstoff aufnehmen würden, dürfen für das Trocknen nicht bis zu diesem Punkt erhitzt werden. Mit den Verhältnissen des Austrocknens fällt

5) die Art des Wägens zusammen. Für Uebungsarbeiten

der quantitativen Analyse ist es hinreichend, eine Wage zu gebrauchen, die bei einer Belastung von 200 bis 500 Gran noch wenigstens für  $\frac{1}{20}$  Gran einen Ausschlag giebt. Auch eine derartige Wage muss unter einem dichten Glaskasten stehen, damit ihre Stahltheile nicht durch Einfluss saurer Dämpfe corrodirt und weniger empfindlich werden. Nach jedesmaligem Gebrauch ist die Wage wieder in Ruhe zu setzen, d. h. der Hebel, an welchem dieselbe aufgehängt ist, so weit niederzulassen, dass die Schalen auf der Unterlage ruhen. Ein längeres einseitiges Belasten ohne Stützpunkt ist durchaus unzulässig, weil dadurch der Schwerpunkt der Wage und somit deren Genauigkeit am meisten leidet. Die Gewichte für diese Wage müssen so genau gearbeitet sein, dass sie unter einander entsprechen, d. h. ein 100 Gran Stück zum Beispiel darf nicht schwerer oder leichter sein, als die kleineren Gewichtstücke bis zu 100 Gran zusammen u. s. w. — Beim Abwiegen selbst bringt man die Körper auf ein abtarirtes Uhrglas oder eine leichte Porzellanschale, welche für das Wasserbad passend ist, um hierauf in ihr die Körper auszutrocknen. Körper, die zu glühen sind, werden in dem abtarirten Glühgefäss gewogen. Das Gewicht der Körper wird nicht eher als richtig angenommen, bis dieselben nach dem wiederholten Aufsetzen ins Dampfbad (und Abtrocknen der äusseren Fläche des Gefässes, in welchem der Körper befindlich ist) oder nach wiederholtem Glühen ein gleiches Gewicht behalten, wobei noch zu beachten ist, dass die Glühgefässe stets äusserlich frei von Russ sind. Die Gefässe mit den erhitzten Körpern dürfen nicht heiss, noch weniger glühend, auf die Wagschale gesetzt werden, weil theils die an ihnen aufströmende Wärme einen Einfluss auf das Gesamtgewicht ausübt, theils aber und besonders durch die aufsteigende Wärme der betroffene Theil des Wagbalkens ausgedehnt und dadurch ein grösseres Gewicht gefunden wird. Nur mässig warm noch sind die Körper dem Gewicht nach zu bestimmen.

6) Die Behandlung der Niederschläge erfordert viel Aufmerksamkeit, wenn Zeit erspart und ein genaues Resultat erzielt werden soll. In keinem Fall darf man die gebildeten Niederschläge sofort nach ihrer Bildung von der Flüssigkeit durch Filtriren zu trennen suchen, weil sie sich dann an das Papier so fest anlegen, dass das Filtriren sehr verlangsamt, wenn nicht gar ganz unmöglich gemacht wird. Man lässt vielmehr die trübe Flüssigkeit in dem bedeckten, in manchen Fällen sogar dicht verschlossenen Gefäss so lange stehen, bis sie sich vollkommen abgesetzt hat. Mitunter will sich die Flüssigkeit gar nicht oder nur unvollständig klären; in solchen Fällen hilft man entweder durch Erhitzen des trüben Gemisches und Erkalten in der Ruhe oder durch eine

zitternde Bewegung des Gefässes, indem man dasselbe auf der Tischplatte hin und her so dreht, dass es sich fibrigend bewegt oder auch an seinem Rand mit dem Geigenbogen auf und niederzieht, bis ein Klang eintritt, der eine fibrigende Bewegung der Flüssigkeit zur Folge hat. Führen auch diese Operationen nicht zum Ziel, so versucht man es mit einem geringen Zusatz von pulverigem Salmiak oder Kochsalz, wenn diese Stoffe nicht auf den Gang der Untersuchung störend wirken; durch diese Stoffe wird nicht selten die Abscheidung geringer Quantitäten schwefelsauren Baryts allein ermöglicht. Hilft keiner dieser Wege und Mittel, so muss man die trübe Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäss so lange an einem mässig warmen Ort stehen lassen, bis mit der Zeit, oft erst nach Tagen oder Wochen, die Klärung stattgefunden hat. Die in dem einen oder anderen Fall hell gewordene Flüssigkeit wird nun durch vorsichtiges Neigen des Gefässes möglichst vollständig, aber durchaus ungetrübt von dem gebildeten Bodensatz abgossen und dieser auf das mit derselben reinen Flüssigkeit, die als Lösungsmittel verwendet wurde, gleichmässig genässte Filter vollständig gebracht. Hat der Niederschlag sich theilweise festgesetzt und ist er nicht durch Spülen und Schwenken mit der Waschflüssigkeit ablösbar, so wird er mit der kurzgeschnittenen Fahne eines Federkieses abgerieben und diese selbst durch mehrmaliges Spülen von den anhängenden Theilen befreit. Ist der Niederschlag für den Gang der Untersuchung zu bestimmen, so wählt man ein glattes Filter, ist es hingegen Abfall, d. h. nicht zu bestimmen und nur das Filtrat weiter zu bearbeiten, ein mehrfaltiges Filter (vergl. S. 24), weil auf letzterem das Filtriren rascher von Statten geht. In jedem Fall muss der Niederschlag vollständig ausgewaschen und diese Operation ununterbrochen fortgesetzt werden, damit er nicht antrocknet, wodurch das Auswaschen sehr verlangsamt, zum Theil unmöglich gemacht wird. Muss das Auswaschen unterbrochen werden, so setzt man den Trichter mit dem Filter und bedeckt tief in die Flüssigkeit ein, die zum Auswaschen dient und verwendet dieselbe beim Wiederbeginn des Aussüssens als Waschflüssigkeit. Das Auswaschen selbst ist beendet, wenn ein Tropfen des Filtrates auf einem Uhrglas an einem warmen Ort gestellt vollständig verdunstet. Ist der Inhalt des Filters der Gegenstand der Bestimmung, so ist es — abgesehen von dem unter 7 Gesagten — zweckmässig, jenen mittels der Spritzflasche schliesslich von der oberen Filterwand abzulösen und nach der Spitze zu treiben, wo er dann nach dem Trocknen sich leichter vollständig abnehmen lässt.

7) In Betracht der Papierfilter hat man solche aus einem Papier zu machen, das beim Verbrennen die geringste Quantität

Asche giebt, damit für solche Fälle, wo das Ablösen des Niederschlags nicht vollständig bewerkstelligt werden kann und derselbe erst nach dem Glühen bestimmt wird, möglichst wenig Asche ins Spiel kommt, deren Quantität zur Sicherstellung des Resultates auch dadurch bestimmt und von dem Gewicht des geglühten Niederschlags abgezogen werden kann, dass man ein dem zu verbrennenden Filter gleich grosses Stück desselben Filtrirpapiers für sich vollkommen einäschert und wiegt. Wird das Filter mit geglüht, so muss man zuvor seinen Inhalt möglichst ablösen und bei steigender Wärme erhitzen und zuletzt das Filter selbst auf den Tiegelinhalt geben und so lange weiter glühen, bis durchaus nichts Kohliges mehr bemerkbar ist. — Wenn hingegen das Trocknen der Niederschläge nur bei 100 bis 120° auszuführen ist, so bringt man den Niederschlag nebst dem Filter und ein diesem gleich grosses Stück desselben Bogens Filtrirpapiers auf den Trockenraum und bei der Bestimmung des Gewichtes dieses letztere auf die Schale der Wage, wo das Gewicht aufgelegt wird, wo dann das Plus der Gewichtsmasse, welches zur Ausgleichung der anderen Schale, auf welcher das Filter mit dem Inhalt befindlich ist, das Gewicht des Inhaltes ausdrückt.

8) Die Art der Gefässe, die für qualitative und quantitative Untersuchung zu wählen sind, richtet sich nach der physischen und chemischen Natur des zu prüfenden Körpers und der Lösungsmittel. Zur Zerkleinerung wählt man je nach der geringeren oder grösseren Cohäsion Mörser von Glas, Porzellan, Stahl und Achat oder Chalcedon und zum Lösen Gefässe von Glas, welches an das Lösungsmittel weder Kieselerde noch eine Base abgiebt. Zum Eindampfen alkalischer Flüssigkeiten dürfen keine Porzellangefässe genommen werden, da deren Glasur Kieselerde abgeben würde und man muss desshalb, da auch Glasgefässe nicht gänzlich in der Wärme dem Einfluss der Alkalien widerstehen, solche von Silber oder Platin wählen. Auch die Glühgefässe müssen je nach der chemischen Natur des zu glühenden Körpers in Anwendung kommen; die meisten Salze und Oxyde lassen sich ohne Störung des Resultates in Tiegeln von Porzellan glühen, eben so das Aufschliessen der Körper durch Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali in solchen Gefässen vornehmen, während das mit kohlen-sauren Alkalien oder salpetersaurem Baryt in Platintiegeln ausgeführt werden muss.

9) Die zum Trocknen und Glühen nöthige Hitze wird durch verbrennende Holzkohlen in passenden Oefen oder durch die Weingeistflamme in den verschiedenartigen Lampenvorrichtungen erregt.

Beispiele analytischer Untersuchungen,  
zum Theil mit Bezug auf gerichtlich-chemische Arbeiten.

Die Untersuchung des Wassers.

Alles in der Erdrinde enthaltene und daraus hervorquellende, zu Brunnen, Bächen und Flüssen, zu Sümpfen, Teichen und Seen zusammenfließende Wasser, besonders aber das Meerwasser hat von den Bestandtheilen der Gebirgsmassen und Erdarten, über welche es sickert, fließt oder steht, stets gewisse Stoffe gelöst, die zum Theil seine Verwendung für gewisse Zwecke verhindern, zum Theil aber auch ihm gewisse Heilkräfte ertheilen.

Als häufiger vorkommende Bestandtheile der verschiedenen Arten des Wassers hat man bis jetzt gefunden: Freie Kohlensäure, Stickstoffgas und Sauerstoffgas, kohlensaure und schwefelsaure Salze der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls und die Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium; als seltener Bestandtheile: Freien Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalimetalle, salpetersaure und phosphorsaure Salze der Alkalien, des Ammoniaks und der Thonerde, sowie Baryt- und Strontiansalze, Fluor-, Brom- und Iodmetalle, Kieselerde, Arsenigsäure, Mangan und gewisse saure organische Stoffe, die sog. Quellsäuren. Das Wasser bietet also ein Beispiel der Lösung der verschiedenartigsten Körper für die Anstellung qualitativer und quantitativer Untersuchungen dar.

1) Qualitative Ermittlung der Wasserbestandtheile.

Das in Untersuchung zu nehmende Wasser wird in eine entsprechende Anzahl von Probegläsern vertheilt und auf folgende Weise geprüft:

a. Mit Lackmustinctur; erleiden einige Tropfen derselben in das Probewasser gebracht, eine Farbenveränderung nach Roth, so ist eine freie Säure (oder ein sauer reagirendes Metallsalz) vorhanden.

b. Ebenfalls mit Lackmustinctur; wird durch einige Tropfen derselben in dem einige Zeit hindurch gekochten Probewasser keine Röthung veranlasst, so ist die bei a. hervorgebrachte Röthung durch das Vorhandensein von Kohlensäure oder einem sauren kohlensauren Salz bedingt; tritt jedoch auch in dem gekochten Probewasser eine Röthung ein, so ist eine freie Mineralsäure oder ein sauer reagirendes Metallsalz vorhanden.

c. Mit Kalkwasser; verursacht ein Tropfen desselben in dem Probewasser eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung, so ist ein neutrales kohlensaures Alkali vorhanden; verschwindet jedoch die Trübung wieder, so deutet dieses ein saures kohlensaures Alkali oder ein gleich zusammengesetztes Salz der Magnesia, der alkalischen Erden, der Magnesia oder des Eisenoxyduls an, und verschwindet die Trübung selbst nach vielen Tropfen zugesetzten Kalkwassers wieder, so kann man annehmen, dass ausser einem oder mehreren jener sauren kohlensauren Salze noch ungebundene Kohlensäure vorhanden ist.

d. Mit Chlorbaryum; verursacht dieses in dem Probewasser einen Niederschlag, der von Salpetersäure durchaus nicht gelöst wird, so ist

ein schwefelsaures Salz vorhanden; verschwindet hingegen der Niederschlag durch Salpetersäure gänzlich oder theilweise und ruhig, so deutet dieses auf die Gegenwart von phosphorsaurem Salz, bei der Lösung unter Aufbrausen aber auf die von kohlen-saurem Alkali, womit natürlich die des phosphorsauren Salzes noch nicht ausgeschlossen ist.

e. Mit salpetersaurem Silberoxyd wird in dem Probewasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, durch einen weissen, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag die Gegenwart von einem Chlormetall, in der nicht angesäuerten Probe durch einen schwarzen die von Schwefelwasserstoff oder einem Schwefelalkalimetall und durch eine entstehende röthliche Färbung der Flüssigkeit die Anwesenheit einer organischen Materie dargethan.

f. Mit oxalsaurem Ammoniak giebt sich in dem Probewasser durch einen weissen Niederschlag die Gegenwart einer Verbindung des Kalks kund.

g. Mit basisch phosphorsaurem Ammoniak erkennt man in dem nach f vollständig vom Kalk befreiten und abfiltrirten Probewasser das Vorhandensein einer Verbindung der Magnesia an dem weissen Niederschlag.

h. Mit Galläpfeltinctur; wird durch diese in dem Probewasser eine bläuliche Färbung veranlasst, so zeigt diese irgend ein Eisenoxyd an; entsteht sie aber nicht wieder in einem längere Zeit gekochten Probewasser, so war sie durch kohlen-saures Eisenoxydul, das in der Kohlensäure gelöst gewesen, bedingt.

Zur Ermittlung des Kalis, Natrons und Ammoniaks der Kieselerde und Salpetersäure und des Fluors in dem Probewasser wird eine grössere Quantität desselben, etwa 2 bis 4 Quart, in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne verdunstet.

i. Eine Quantität des Rückstandes wird mit Salzsäure befeuchtet und dann in vielem Wasser aufgelöst, wobei die Kieselerde, wenn sie vorhanden ist, als ungelöst zurückbleibt.

k. Eine andere Quantität wird in einem kleinen Bleigefäss, das mit einer mit Wachs überzogenen und bis auf den Grund darin radirten Glasplatte bedeckt wird, mit Schwefelsäure angerührt und sehr gelinde erwärmt, wobei die Gegenwart von Fluor durch das Anätzen der blossgelegten Glasstellen dargethan wird.

l. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes wird in wenig Wasser gelöst und auf eine Platte geträufelt, auf welcher eine schwache Schicht schwefelsaurer Indiglösung über Wasserdampf erhitzt ist; eine Färbung der betröpfelten Stellen in Gelb zeigt Salpetersäure an.

m. Eine Quantität des trocknen Rückstandes in Wasser gelöst und mit Weinsäure vermischt, zeigt bei einem weissen Niederschlag Kali an.

n. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes in wenig Wasser gelöst und mit antimonsaurem Kali vermischt, zeigt bei einem entstehenden Niederschlag Natron an.

o. Eine andere Quantität des eingetrockneten Rückstandes oder zweckmässiger des nur stark concentrirten Probewassers in einer Retorte mit Kalilauge vermischt und erhitzt, zeigt in dem in einer angelegten und gut abgekühlten Vorlage befindlichen, in Weingeist gelösten Platinchlorid durch einen Niederschlag Ammoniak an.

p. Auch die Quellsäuren können in dem zur Trockne verdunsteten Probewasser dadurch nachgewiesen werden, dass man den Rückstand mit Kalilauge kocht, die klar abgegossene Lauge mit Essigsäure versetzt und dann essigsaures Kupferoxyd zumischt, durch welches die Quellsäure braun, die Quellsäure aber grün niedergeschlagen wird.

Wenn das in Untersuchung genommene Wasser aus Gebirgen quillt, in

welchen Grubenbau getrieben wird, also ein Grubenwasser ist, so kann es Metallsalze und Arsensäure enthalten; man prüft dann ferner:

q. Mit Blutlaugensalz; das in dem Probewasser bei Gegenwart von Eisen einen blauen, bei Gegenwart von Kupfer einen röthlichen Niederschlag oder gleichgefärbte Trübungen veranlasst.

r. Mit Ammoniak; giebt dieses einen blauen, im Ueberschuss mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag, so ist Kupfer vorhanden; ist der Niederschlag weiss, so kann Zinkoxyd oder Thonerde vorhanden sein und diese sind dadurch zu unterscheiden, dass der Zinkoxydniederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak, der Thonerdeniederschlag aber in Kalilauge löslich ist; bei Gegenwart von Eisen oder Mangan entsteht durch Ammoniak ein weisslicher oder grünlicher und bald braun werdender oder sogleich ein brauner Niederschlag.

s. Im Marsh'schen Apparat (vergl. bei Arsenermittlung) wird Arsen in dem fast gänzlich eingedampften Probewasser ermittelt.

Sollen die luftförmigen Beimengungen des Wassers ermittelt werden, so muss man das Wasser an der Quelle in einem Kolben, der davon angefüllt wird, sammeln und diesen, nach Aufsetzen eines durchbohrten Korkes mit einer zweischenklig gebogenen Glasröhre, so lange erhitzen, als noch durch das Kalkwasser, in welchen der äussere Schenkel der Gasleitungsröhre bis an den Boden des Gefässes befindlich ist, Luftblasen in die Höhe steigen. Wird das Kalkwasser getrübt, so ist freie Kohlensäure oder ein saures kohlen-saures Salz vorhanden und verschwinden die Luftblasen darin gänzlich, so ist kein anderer luftförmiger Körper vorhanden. Steigen jedoch in dem Kalkwasser und besonders vom Anfang Luftblasen unabsorbirt in die Höhe, so sind andere Gasarten, gewöhnlich Stickstoffgas und Sauerstoffgas vorhanden. Man muss in diesem Fall die Vorrichtung dahin ändern, dass man auf den Kolben mit frischem Probewasser mittels eines Korkes eine S-förmig gebogene Gasleitungsröhre setzt und das beim Erhitzen auftretende Gas nach einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestürzten Gefäss leitet. Ist die Luftausstreibung beendigt, so lässt man in dem umgestürzt bleibenden Gefäss ein Stück trocknen Aetzkalis aufsteigen, welches sich in dem mit übergegangenem Wasser löst und bei einiger Bewegung die vorhandene Kohlensäure absorbirt, aber das Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas zurücklässt, welches dann nach dem unten bei der Ermittlung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft angegebenen Verfahren weiter untersucht wird.

## 2) Quantitative Ermittlung der Bestandtheile des Wassers.

Nachdem auf die angegebene Weise die Bestandtheile des Wassers ihrer Qualität nach bestimmt worden sind, schreitet man zu der quantitativen Untersuchung, für die wir im Nachstehenden das Bild eines Wassers mit den verschiedenartigsten Bestandtheilen geben:

a. Eine grössere Quantität des Probewassers, wenigstens 10 Pfund, wird mit so viel Essigsäure vermischt, dass eine saure Reaction eintritt, und nach und nach in einer gegen einfallenden Staub geschützten Porzellanschale bis auf  $\frac{1}{10}$  verdunstet, der Rückstand in ein geräumiges Glasgefäss gegeben, die Schale mit etwas essigsauren Wassers vollständig ausgespült und das Evaporat nebst dem Spülwasser so lange mit essigsaurem Baryt vermischt und zwar in kleinen Quantitäten, als in der hellgewordenen Flüssigkeit ein neuer Zusatz desselben noch eine Trübung veranlasst. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle Flüssigkeit abgossen, der trübe Theil aber, um den Niederschlag dichter zu machen, bis zum Sieden erhitzt, auf ein genässtes Filter gebracht und hier mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen des Ablaufenden beim Verdunsten auf einem reinen Platinblech oder Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird dann mit

seinem Inhalt getrocknet und auf einer gewogenen Platinschale so lange geglüht, bis der Rückstand weiss geworden ist; er besteht aus schwefelsaurem Baryt, dessen Menge durch die Gewichtszunahme der Platinschale ermittelt wird: in 100 Theilen desselben sind 34,33 Theile Schwefelsäure enthalten.

b. Die Flüssigkeit und das Waschwasser von schwefelsaurem Baryt (in a.) wird gelinde erwärmt und so lange mit einer Lösung von essigsäurem Silberoxyd vermischt, als diese eine Trübung verursacht, dann das Gemische in einem bedeckten Gefäss an einem dunklen Ort der Ruhe überlassen, bis sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, hierauf die helle Flüssigkeit abgossen und jener auf ein Filter gebracht, wo er wie zuvor mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Man löst ihn von dem Filter nach einem gewogenen Porzellantiegel ab, bedeckt ihn mit der Asche des verbrannten Filters und bringt den Tiegel zum Glühen; sein Inhalt ist Chlorsilber und 100 Theile desselben entsprechen 24,74 Theilen Chlors.

c. Die Flüssigkeit und das Waschwasser vom Chlorsilber wird zur Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure vermischt und das Filtrat und Waschwasser vom schwefelsauren Baryt zur Beseitigung des überschüssigen Silberoxydes bis zur vollständigen Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit hell abgossen und mit dem Waschwasser des auf ein Filter gebrachten Schwefelsilbers (welches dann ausser Arbeit kommt) so weit verdunstet, dass ohngefähr  $\frac{1}{20}$  der zur Untersuchung genommenen Quantität Wassers übrig bleibt. Das sauer reagierende Evaporat wird nun vollständig durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der aus oxalsaurem Kalk bestehende Niederschlag nach dem Abgiessen der hell gewordenen Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet und in einer abgewogenen Platinschale bei nach und nach gesteigerter Erwärmung bis zum Glühen so lange erhitzt, bis er vollkommen weiss erscheint, dann aber der Abkühlung überlassen, mit etwas kohlenaurer Ammoniaklösung befeuchtet und wieder, aber schwächer erhitzt. Der Rückstand ist nun in kohlen sauren Kalk verwandelt, der genau 56% reinen Kalks enthält.

d. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom oxalsauren Kalk (in c.) wird mit so viel Barytwasser vermischt, dass eine stark alkalische Reaction eintritt, dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand einige Zeit mit einer kleinen Quantität Wassers digerirt, hierauf auf ein Filter gebracht und der aus phosphorsauren Salzen des Baryts, der Magnesia und Thonerde bestehende unlösliche Theil vollständig mit Wasser ausgewaschen. Zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Basen und der Phosphorsäure ist der Filterinhalt folgenden Arbeiten zu unterwerfen:

$\alpha$ . Das ausgewaschene Gemenge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure längere Zeit digerirt, dann mit Wasser vermischt, der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgossen und der aus schwefelsaurem Baryt bestehende und ausser Arbeit kommende Absatz auf einem Filter ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit kohlen saurem Kali übersättigt und eingedampft, das Salz in einer Platinschale geglüht und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, der darin unlösliche Theil auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen (die Flüssigkeit aber nach  $\beta$ . weiter behandelt), dann auf dem Filter selbst mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und ausgewaschen und dieses saure Filtrat verdunstet und der Rückstand in einer gewogenen Platinschale geglüht, wobei wasserfreie schwefelsaure Magnesia hinterbleibt, welche genau  $\frac{1}{3}$  reiner Magnesia enthält.

$\beta$ . Die Flüssigkeit, welche in  $\alpha$ . aus der basischen Salzmasse mit reinem Wasser erhalten wird, ist mit Salpetersäure beinahe zu sättigen

und (um die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure zu verwandeln) einige Zeit aufzukochen; nach dem Erkalten wird sie mit salpetersaurem Silberoxyd bis zur vollständigen Fällung vermischt, das Ganze der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus phosphorsaurem Silberoxyd, 34,15 Procent Phosphorsäure enthaltend.

y. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom phosphorsaurem Silberoxyd wird bis zur sauren Reaction mit Salzsäure vermischt und erwärmt, hierauf das gebildete Chlorsilber auf einem Filter getrennt und abgewaschen, das gesammte Filtrat vom Chlorsilber aber mit überschüssigem Ammoniak vermischt, wodurch Thonerde hydratisch als eine weisse Gallerte gefällt wird; nach dem Auswaschen wird sie getrocknet, gegläht, gewogen und nach der gefundenen Quantität in Rechnung gebracht.

Gewöhnlich ist die Thonerde in so geringer Menge vorhanden, dass man zur quantitativen Bestimmung derselben eine weit grössere Quantität Wassers — 50 bis 100 Pfund und darüber — anfangs in einem blanken kupfernen Kessel, zuletzt in einer Porzellanschale bis auf einen geringen wässerigen Rückstand verdampfen muss, um wägbare Mengen von Thonerde abcheiden zu können. Dieser wässerige Rückstand wird mit überschüssiger Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, das Gemische filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt, der entstehende Niederschlag aber gehörig ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als reine Thonerde berechnet. Ueber die Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit vergl. unter h.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von den unlöslichen phosphorsaurigen Salzen (unter d.) wird mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit digerirt, der Niederschlag (aus schwefelsaurem Baryt bestehend) durch Filtration beseitigt und ausgewaschen, das gesammte Filtrat in eine Retorte gegeben, diese in ein Chlorcalciumbad (Wasser mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  Chlorcalcium) gesetzt und hier bis zur Trockne ihres Inhalts abdestillirt, das Destillat aber in einer gut abgekühlten, zum Theil mit Barytwasser angefüllten Vorlage angesammelt. Hierbei gehen die in a. zugesetzte freie und die in b. und c. aus den zugesetzten essigsauren Salzen abgeschiedene Essigsäure und die Salpetersäure des Probewassers selbst über und werden von dem Baryt gebunden. Das Gemische des Destillates mit dem Barytwasser muss nach beendigter Destillation noch alkalisch reagiren, gegenheils aber Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt werden; man verdampft es nach der Sättigung mit Essigsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist, welcher den essigsauren, aber nicht den salpetersauren Baryt löst, vollständig aus, löst das darin Unlösliche in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure; aus dem Gewicht des gewaschenen, getrockneten und geglähten schwefelsauren Baryts berechnet man die Menge der an den Baryt gebunden gewesenen Salpetersäure, indem 100 Theile schwefelsauren Baryts 46,35 Theilen wasserfreier Salpetersäure entsprechen.

f. Der Rückstand der Destillation von e. enthält nur noch die schwefelsauren Alkalien; man spült ihn mit wenig Wasser vollständig aus der Retorte und verdampft die Lösung in einer gewogenen Platinschale, die nach dem Eintrocknen des Inhalts gegläht wird; ihre Gewichtszunahme drückt die Menge des schwefelsauren Alkalis aus, das aber meist nicht oder wenigstens nicht gänzlich als diese Verbindung, sondern als ein anderes Sauerstoffsalz oder auch als ein Haloidsalz in dem Probewasser enthalten ist.

Wenn das Alkali nur aus Natron besteht, so entsprechen 100 Theile des geglühten Salzes 43,66 Theilen wasserfreien Natrons. Das geglühte Salz muss jedoch auch auf Kali untersucht werden, was auf folgende Weise geschieht; es wird mit dem doppelten Gewicht Chlorbaryums und einigen Tropfen Wassers zusammengerieben, nach einiger Zeit das Gemenge mit Weingeist übergossen und auf einem Filter vollständig damit ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale durch Verdunsten concentrirt und das Evaporat mit einer weingeistigen Lösung des Platinchlorides gefällt (durch die Behandlung des schwefelsauren Alkalis mit Chlorbaryum wird nemlich schwefelsaurer Baryt und Chloralkalimetall gebildet und — wenn Kali vorhanden ist — Chlorkalium in Verbindung mit Platinchlorid niedergeschlagen). Das gefällte Doppelsalz wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der Rückstand mit Wasser ausgefangt, getrocknet und stark erhitzt, wobei reines Platin erhalten wird. 100 Theile desselben entsprechen 89,54 Th. schwefelsauren Kalis und die berechnete Menge des letzteren wird von der gefundenen Quantität des schwefelsauren Alkalis abgezogen (und der Rest als schwefelsaures Natron auf reines Natron berechnet); 100 Theile des berechneten schwefelsauren Kalis entsprechen aber 54,0 Th. reinen Kalis.

g. Für die Bestimmung des Ammoniaks, Mangans und Eisens wird eine besondere Quantität des Wassers bis auf  $\frac{1}{20}$  seines Volumens verdampft, das Evaporat mit dem Spülwasser nach einer Retorte gespült, hier mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron vermischt und, nach Anlegung einer theilweise mit wässriger Salzsäure, in welche der Retorten-hals einmündet, angefüllten Vorlage vorsichtig der Destillation unterworfen, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Bei dieser Behandlung wird vorhandenes Ammoniaksalz zersetzt und als kohlen-saures Ammoniak nach der Salzsäure in der Vorlage geführt, um hier in Salmiak überzugehen. Das saure Destillatgemische wird durch Verdampfen concentrirt und mit einer weingeistigen Platinchlorid-lösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, wobei reines Platin hinterbleibt, das gewogen wird. 100 Theile desselben entsprechen 17,27 Theilen Ammoniaks oder vielmehr 18,28 Theilen Ammoniums in einem Haloidsalz oder 26,4 Theilen Ammoniumoxydes in einem Sauerstoffsalz.

α. Der Rückstand in der Retorte wird mit Salzsäure übersäuert, nach einer Porzellanschale mit Wasser gespült, bis auf  $\frac{1}{40}$  des in Untersuchung genommenen Wassers eingedampft, das Evaporat mit einem Ueberschuss von Kalilauge vermischt, das Ganze auf ein Filter gebracht, mit destillirtem Wasser gehörig der Niederschlag ausgewaschen, dieser dann auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser nachgespült, das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand in etwas Wassers aufgenommen, die Lösung mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt und bis zum Kochen erhitzt, worauf man das Ganze der Ruhe überlässt, die heisse helle Flüssigkeit abgiesst und den Eisenoxyniederschlag auf einem Filter mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet, an der Luft glüht und sein Gewicht bestimmt. 100 Theile erhaltenen Eisenoxydes entsprechen genau 90 Theilen Eisenoxydul, als welches gewöhnlich das Eisen in einem Wasser und zwar in der Regel als saures kohlen-saures Salz enthalten ist.

β. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird etwas concentrirt, nöthigen Falles genau durch Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium vermischt; ist Mangan vorhanden, so wird dieses als Schwefelmanganhydrat gefällt. Man

wäscht dasselbe, wenn seine Menge wägbare ist — denn gewöhnlich sind nur Spuren vorhanden — mit Wasser gehörig aus und erhitzt es bis zur Zersetzung mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag aus; nach dem Trocknen wird er an der Luft geglüht und gewogen; er ist nun Manganoxydoxydul und 100 Theile desselben entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

k. Wenn (nach d. y. im Zusatz) bei der Bestimmung der Thonerde aus einer besonderen eingedampften Quantität des mit überschüssigem Kali verdampften Wassers eine dunkle Färbung eintritt, so kann man auf das Vorhandensein von Quellsäuren schließen. Diese werden aus der von der Thonerde getrennten Flüssigkeit dadurch ermittelt, dass man letztere mit Kalilauge vermischt, durch Verdunsten concentrirt, dann etwas Essigsäure zusetzt und nun mit essigsaurem Kupferoxyd fällt; entsteht hierbei kein brauner, sondern ein grüner Niederschlag, so muss man noch so lange Essigsäure zusetzen, bis ein rein brauner Niederschlag entsteht, der nach Beendigung der Fällung auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wird. Das Filtrat davon wird dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und abermals mit essigsaurem Kupferoxyd vollständig gefällt; der nun entstehende Niederschlag ist grün und die Verbindung der Quellsäure, der braune dagegen die der Quellsäure mit Kupferoxyd; jeder der ausgewaschenen Niederschläge wird stark getrocknet und gewogen, dann aber an der Luft geglüht und der Gewichtsverlust ermittelt, welcher die Menge der Quellsäuren angiebt.

i. Zur quantitativen Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure wird eine besondere Probe des (am sichersten für diesen Versuch unmittelbar an der Quelle geschöpften) Wassers in einem damit beinahe angefüllten Kolben von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Quart Inhaltes gegeben und in dieses mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine zweiseitig gebogene Gasleitungsröhre und ein langröhriker Trichter so eingesetzt, dass der Schenkel der ersteren nur eben unter den Kork, die Röhre des Trichters aber bis nahe am Boden des Kolbens langt. Der Kolben wird im Sandbad bis zum Sieden erhitzt, der äussere Schenkel der Röhre aber vom Anfang an in ein fast dicht verschlossenes Gemische von Kalkwasser und Ammoniak geführt, worin die Kohlensäure gebunden wird, und das Sieden  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch unterhalten. Dann wechselt man das Gefäss, das das ammoniakalische Kalkwasser enthält, mit einem anderen, ein gleiches Gemische enthaltendes Gefäss, und giesst durch den Trichter ohngefähr  $\frac{1}{100}$  von dem angewandten Wasser Salzsäure zu dem Kolbeninhalt, der nun weiter  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden erhalten wird. Der Inhalt der beiden Gefässe mit ammoniakalischem Wasser wird jeder für sich, aber auf gleiche Weise behandelt. Man prüft fürerst die überstehende helle Flüssigkeit, ob sie noch durch Kalkwasser gefällt wird und — wenn dieses der Fall ist — setzt von diesem so viel zu, dass die von Ammoniak gebundene Kohlensäure vollständig an den Kalk zu unlöslichem kohlensauren Kalk tritt. Ist die Fällung beendet, so wird das Gefäss wohl verschlossen der Ruhe überlassen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat; sie wird dann abgossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (ist ein Theil desselben so fest mit den Glaswänden verbunden, dass er sich durch Umschwenken und Reiben mit der kurzbeschnittenen Fahne eines Federkiels nicht ablösen lässt, so giebt man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wassers in das Gefäss, wodurch er gelöst wird, fällt diese Lösung nebst dem Spülwasser mit der nöthigen Menge kohlensauren Natrons und bringt den einige Male mit reinem Wasser abgespülten Niederschlag zu dem ersten auf dem Filter); gehörig ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht; er besteht aus kohlensaurem Kalk, der 44% Kohlensäure enthält. Ist bei dem Kochen des Probewassers für sich gar kein kohlensaurer Kalk aus dem ammoniakalischen Kalkwasser niedergeschlagen worden und doch ein solcher nach dem Zusatz der Salzsäure erzeugt worden, so ist nur

neutrales kohlensaures Alkali in dem Wasser enthalten, was jedoch äusserst selten der Fall ist. Beträgt die Menge des kohlensauren Kalkes aus beiden Kalkwassergemischen gleich viel, so sind saure kohlensaure Salze vorhanden und ist die Menge des durch die Dämpfe des für sich gekochten Wassers gefällten kohlensauren Kalkes grösser, als die, welche nach dem Zusetzen der Salzsäure entstanden ist, so ist ausser sauren kohlensauren Salzen auch freie Kohlensäure vorhanden.

k. Für die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases (und eines Schwefelalkalimetalles) im Wasser werden ebenfalls zwei besondere Proben verwendet. Eine gewogene Menge Wassers wird mit schwefelsaurem Silberoxydammoniak (d. h. einer schwefelsauren Silberoxydlösung, die im Ueberschuss mit Ammoniak vermischt ist) gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der hellen Flüssigkeit auf ein trocken gewogenes Filter gebracht und hier fürerst mit Ammoniak, dann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Theile des erhaltenen Schwefelsilbers entsprechen 13,74 Theilen Schwefelwasserstoffes oder 12,9 Theilen Schwefels in irgend einem Schwefelmetall. Eine andere gleiche Quantität des Probewassers wird bei Abschluss der Luft  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch gekocht und nach dem Erkalten ebenfalls mit schwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak vermischt; entsteht dadurch gar kein Niederschlag, so ist das im ersten Versuch erhaltene Schwefelsilber nur durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebildet worden. Bildet sich aber ebenfalls ein Niederschlag, so ist er wie zuvor zu behandeln und sein Gewicht von dem im ersten Versuch erhaltenen abzuziehen. Was am Gewicht übrig bleibt, ist für freien Schwefelwasserstoff und die Gewichtsmenge des zuletzt erhaltenen Niederschlags auf an Metall gebundene Schwefel in Rechnung zu bringen.

l. Nachdem die Quantitäten der einzelnen Basen und Säuren oder aciden Bestandtheile nach den unter a bis k und den in den Zusätzen gemachten Angaben ermittelt, sie nach ihrer gegenseitigen Affinität zu Sauerstoff- und Haloidsalzen zusammengestellt und berechnet und die Gesamtmasse der Resultate durch Addition gefunden worden, schreitet man zur Controlle der Gesamtmasse dadurch, dass man eine Quantität Wassers für sich fürerst in einer Porzellanschale und zuletzt, nach dem gehörigen Abspülen der an der Schale festgesetzten Theile mit reinem Wasser, in einer abgewogenen Platinschale bis zur staubigen Trockne eindunstet und dann die Gewichtszunahme der Platinschale bestimmt. Das gefundene Gewicht muss nahe mit dem Gesamtgewicht der nach den Affinitäten geordneten Bestandtheile zusammentreffen und gewöhnlich etwas geringer sein, weil bei jenem Staub und Filterasche mit ins Spiel kommen. Die eingedampfte Salzmasse wird schliesslich zur Bestimmung der Kieselerde in der Platinschale selbst mit salzsaurem Wasser aufgeführt und nochmals zur staubigen Trockne verdunstet, dann mit Salzsäure durch und durch befeuchtet und hierauf in Wasser gelöst, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, hell abgossen und die ungelöste Kieselerde auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen.

#### Zusätze.

1) Manche Mineralwässer enthalten neben in Kohlensäure gelöstem Kalk auch kohlensauren Baryt und Strontian. Um diese zu ermitteln und zu bestimmen, kocht man eine Portion des Probewassers längere Zeit für sich, wobei jene durch das Entweichen der Kohlensäure unlöslich werden; der Absatz wird auf ein Filter gespült und ausgewaschen, getrocknet, schwach erhitzt, gewogen und in wässriger Salpetersäure gelöst, das Filtrat zur staubigen Trockne verdunstet und der Rückstand vollständig mit Weingeist ausgezogen, der nur den salpetersauren Kalk löst; der ungelöste Theil wird in Wasser gelöst, durch

kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen; was nun an dem Gewicht des obigen Absatzes fehlt, ist als kohlensaurer Kalk in Rechnung zu bringen. Das etwaige Gemenge von kohlensaurem Strontian und Baryt wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vom Baryt befreit und nach der Entfernung und Auswaschung des Niederschlags das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei der Strontian resultirt; das Gewicht des kohlensauren Strontians nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen von dem des Gemenges abgezogen, giebt das des kohlensauren Baryts an.

2) In einigen Mineralwässern kommen geringe Quantitäten Lithions vor, das bei der quantitativen Untersuchung in f. mit auftritt und aus dem schwefelsauren Alkaligemische durch Weingeist getrennt werden kann, indem nur das schwefelsaure Lithion, aber nicht das schwefelsaure Kali oder Natron in Weingeist löslich ist. Man zerreibt das geglühte und gewogene schwefelsaure Alkaligemische, digerirt es einige Zeit mit Weingeist und wäscht es damit vollständig auf einem Filter aus, worauf das Unlösliche getrocknet, geglüht und gewogen wird; sein Gewichtsverlust drückt die Menge des gelösten schwefelsauren Lithions aus, welches 27,27 Procent reinen Lithions enthält. Zur Controlle wird auch der weingeistige Auszug verdunstet, des Rückstand geglüht und gewogen.

3) In den salinischen Wässern finden sich in der Regel neben Chlor geringe Mengen von Brom und Iod. Zur Bestimmung derselben wird eine grössere Quantität des Wassers so weit verdunstet, dass beim Erkalten eine Krystallisation eintritt. Die dabei bleibende Mutterlauge wird abgegossen und das Krystallisirte mit Wasser abgespült, die Mutterlauge und das Spülwasser aber nochmals concentrirt, um möglicher Weise eine neue Krystallisation zu beseitigen, die letzte Mutterlauge nebst dem Spülwasser aber lange Zeit hindurch mit Chlorgas behandelt, wodurch die Brom- und Iodmetalle zersetzt werden. Hierauf wird das Gemische mit Aether einige Male geschüttelt und die ätherische Schicht so oft abgelassen, bis frischer Aether keine Färbung mehr erleidet. Die gesammte ätherische Flüssigkeit wird mit soviel Kalilauge vermischt und geschüttelt, dass jene vollkommen farblos erscheint, worauf sie beseitigt, die alkalische Flüssigkeit aber eingedampft und der Rückstand bei Abschluss der Luft stark geglüht wird. Das zurückbleibende Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag fürerst mit reinem Wasser ausgesüsst und dann mit Ammoniak digerirt, hierauf auf einem Filter mit Ammoniak vollständig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus Iodsilber, das 54% Iod enthält. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure schwach übersättigt, wodurch bei Gegenwart von Bromsilber dieses wieder gefällt, mit reinem Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet wird; es enthält 42,6% Brom.

4) Ueber die Ermittlung des Arsens in Wasser wird auf diesen Artikel selbst verwiesen und es ist hier nur noch die des Kupfers und Zinks, die neben Eisenoxydul und Thonerde, für die die quantitative Bestimmung schon im Vorgehenden sub d und g angegeben, in manchen Grubenwässern vorkommen zu beschreiben. Eine bestimmte, nöthigen Falles durch Verdampfen concentrirte Quantität des Wassers wird mit etwas Salzsäure vermischt und so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis das Wasser kräftig danach riecht. Man überlässt nun das Ganze der Ruhe, giesst die helle Flüssigkeit ab, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn mit ausgekochtem reinem Wasser aus, löst ihn dann in der nöthigen Menge Salpetersäure, fällt die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, erhitzt den entstehenden Niederschlag mit der Flüssigkeit bis zum Sieden und bis er vollkommen schwarz geworden ist, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn bei Zutritt der

Luft, wobei Kupferoxyd hinterbleibt, das gewogen und als solches in Rechnung gebracht wird. Die von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei Thonerdehydrat und Schwefelzinkhydrat (nebst geschwefeltem Mangan und Eisen) niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen und dann durch Erwärmen in Salzsäure gelöst, die Lösung aber mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der Niederschlag (von Eisen, Mangan und Thonerde) anfangs mit Ammoniak, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat von dem Niederschlag aber mit Salzsäure neutralisirt, bis zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei kohlensaures Zinkoxydhydrat gefällt wird; man bringt es auf ein Filter, worauf es ausgewaschen und getrocknet, dann aber gegläht und gewogen wird; hierbei bleibt Zinkoxyd zurück, das als solches in Rechnung kommt. Das Gemenge von Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans, das man bei der Isolirung des Zinks erhält, kann schliesslich noch nach den oben gegebenen Regeln geschieden und jeder einzelne Theil bestimmt werden.

#### Die Untersuchung der Aschenarten.

Alle Pflanzenkörper und die vorweltlichen Ueberreste derselben, die Braunkohlen und Steinkohlen, hinterlassen beim Verbrennen unter hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft diejenigen Mineralstoffe, die während des Vegetationsprocesses der lebenden Pflanzen aus dem Boden aufgesaugt worden sind oder die sich aus der umgebenden Erdart den Lagern von Braunkohlen und Steinkohlen (auch von Torf) den pflanzlichen Ueberresten beigemischt haben. In der Asche der Pflanzen selbst sind aber stets verschiedene Alkalisalze enthalten, die in den übrigen Aschenarten fehlen. Die weiteren Bestandtheile der Aschenarten sind aber derartig, dass sie nur in verschiedenen Flüssigkeiten löslich und dadurch scheidbar sind, wesshalb die Untersuchungen derselben Beispiele für die mannichfaltigste Behandlungsweise bei analytischen Arbeiten sind.

Die Ermittlung der feuerbeständigen Theile in den brennbaren Körpern muss der Untersuchung der Aschen selbst in der Regel vorangehen. Man erhitzt die lufttrocknen Pflanzentheile, die Braunkohle u. s. w. auf einem flachen Teller bei  $120^{\circ}$  so lange, bis sie nichts mehr am Gewicht verlieren; der Verlust besteht meist in Wasser, von dem bei solchen mit flüchtigen Bestandtheilen etwa 1% für diese in Rechnung gebracht werden kann. Hierauf wird eine abgewogene Quantität — etwa 1000 Gran — der vollkommen ausgetrockneten Substanz auf einem blanken Eisenblech über freiem Kohlenfeuer unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange erhitzt, bis sich Alles in eine grauweiße Asche verwandelt hat. Ist die Substanz für sich zu schwierig oder nur in einer sehr hohen Temperatur einzuäschern, so begünstigt man die Verbrennung durch von Zeit zu Zeit stattfindendes Aufstreuen von reinem salpetersaurem Ammoniak, wobei man jedoch vorsichtig verfahren muss, damit nicht durch die auftretenden Gasarten Aschentheile weggerissen werden. Nach vollendeter Einäschern wird der Rückstand gewogen und bei seiner quantitativen Untersuchung nach folgenden Regeln verfahren.

a. Die frisch dargestellte oder — bei gegebenem Material — die noch

mals geglühte Asche wird mit der 10fachen Menge Wassers  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurch gekocht, dann das Ganze auf ein Filter gebracht und hier so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum getrübt wird, worauf man das Filter mit seinem Inhalt trocknet, glüht und dem Gewicht nach bestimmt.

$\alpha$ . Das gewonnene Filtrat von der Asche, dessen Bestandtheile aus einer anderen Probe bereits wie die des Wassers (s. S. 849 ff.) qualitativ erforscht worden sind, wird nebst dem Waschwasser bis zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Das gefundene Gewicht drückt die Menge der in Wasser löslichen Aschenbestandtheile aus und muss mit dem Gewichtsverlust, den die Asche selbst durch das Erschöpfen mit kochendem Wasser erlitten hat, übereinstimmen.

$\beta$ . Da in den Pflanzenaschen vorzugsweise lösliche kohlensaure Salze in Betracht kommen und deren Werth bestimmen, so wird in der Hälfte oder in dem Viertheil der eingedampften und geglühten Salzmasse deren Kohlensäure in der Weise bestimmt, dass man diese Portion in Wasser gelöst von einer genau abgewogenen Menge wässriger Salzsäure und zuletzt davon nur tropfenweise vollständig neutralisirt und dann die verbrauchte Menge Salzsäure dem Gewicht nach bestimmt. Dann wird genau dieselbe Quantität wässriger Salzsäure abgewogen und sie, wie bereits S. 554 bei der Prüfung des Essigs angeführt ist oder später bei der Acetimetrie angegeben wird, mit einem hinreichend schweren abgewogenen Stück Marmors in Berührung gesetzt und — wenn keine weitere Gasentwicklung davon mehr bemerkbar ist — die Flüssigkeit abgossen, das übrig gebliebene Marmorstück in reinem Wasser abgespült, scharf getrocknet und gewogen. 100 Theile an ihm stattgefundenen Verlustes drücken 44 Th. Kohlensäure aus, welche genau durch dieselbe Quantität Säure aus den eingedampften Aschenbestandtheilen entwickelt worden sind. — Oder man behandelt die eingedampfte Salzmasse ganz in der Weise, wie bei der Wasseruntersuchung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in den sauren kohlensauren Salzen S. 855 unter i angegeben worden ist, indem man die Lösung in einem Kolben giebt, auf den eine Trichterröhre und eine zweiseitenklig gebogene Gasleitungsröhre mittels eines dichtschiessenden Korkes gesetzt ist, jenen im Sandbad erhitzt, durch das Trichterrohr die nöthige Menge Salzsäure nachlaufen lässt, das Gas in ammoniakalisches Kalkwasser leitet und den sich hier bildenden kohlensauren Kalk daraus bestimmt.

$\gamma$ . Die andere Hälfte oder dreiviertel Portion des eingedunsteten und geglühten Salzes wird in der hinreichenden Menge reinen Wassers gelöst und nun in der Lösung die Schwefelsäure, das Chlor, die Alkalien, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w. nach den oben beim Wasser gegebenen Regeln ermittelt und bestimmt.

$b$ . Der in kochendem Wasser unlösliche Theil der Asche wird in einem hohen Cylinderglas mit der dreifachen Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und einer grösseren Quantität Wassers längere Zeit unter Umrühren digerirt, dann auf ein Filter gebracht und hier ausgewaschen, der Rückstand nach c (s. unten) und das Filtrat mit dem Waschwasser auf folgende Weise behandelt.

$\alpha$ . Die Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäss mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak vermischt der Ruhe überlassen, bis sich derselbe vollkommen geklärt hat, dann von dem Bodensatz abgossen, dieser — aus phosphorsaurem Kalk und Thonerde be-

stehend — auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und das Filtrat nach  $\beta$  behandelt, der Inhalt des Filters aber mit Kalilauge digerirt und dann wieder ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, die alkalische Flüssigkeit dagegen durch Salzsäure neutralisirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als Thonerde berechnet.

$\beta$ . Die von dem Gemenge aus Thonerde und phosphorsaurem Kalk (in  $\alpha$ ) abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, gegläht, nach dem Erkalten mit festem kohlensaurem Ammoniak vermengt, nochmals schwächer erhitzt, gewogen und als kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht, das Filtrat nebst dem Waschwasser von dem oxalsauren Kalk aber mit kohlensaurem Natron vermischt unter Aufkochen bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und als Magnesia berechnet.

c. Der in Salpetersäure unlösliche Theil von b wird in einem Platintiegel mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser zu einem Brei angerührt und bedeckt 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt, hierauf aber allmählig bis zum anfangenden Glühen erhitzt und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dabei hinterbleibt die mit dem Alkali verbunden gewesene Kieselerde, welche nach dem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen wird.

$\alpha$ . Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit  $\frac{1}{4}$  des Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gebracht, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als Eisenoxyd berechnet, die von diesem abfiltrirte essigsaurer Mischung aber mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der ausgewaschene, getrocknete, geglähte und gewogene, aus Manganoxydul nun bestehende Niederschlag auf Manganoxydul berechnet; 100 Theile von jenem entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

$\beta$ . Die von dem gefällten Eisen- und Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedunstet, gegläht und gewogen; der Rückstand ist schwefelsaures Alkali, das auf die bei der Untersuchung des Wassers unter f S. 854 angegebene Weise auf Kali und Natron weiter untersucht wird.

Bei der Untersuchung der Stein- und Braunkohlenaschen treten die im Wasser löslichen Bestandtheile sehr in Hintergrund, wesshalb die Analyse des wässerigen Auszuges weit einfacher ist; dieser Auszug besteht gewöhnlich nur aus schwefelsaurem Kalk und Eisenoxyd, wird jedoch wie Wasser näher qualitativ untersucht.

a. Zur Scheidung der genannten Bestandtheile der angegebenen Aschenarten wird diese mit kochendem Wasser vollständig erschöpft und das Filtrat, welches bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxyd sauer reagirt und durch Blutlaugensalz blau gefärbt wird, mit Chlorbaryum gefällt, wodurch

schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen  $34\frac{1}{3}$  Procent Schwefelsäure anzeigt.

*α.* Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure vom überflüssigen Baryt befreit und das Filtrat von diesem letzten Niederschlag mit Ammoniak gesättigt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei oxalsaurer Kalk resultirt, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen in kohlen-sauren Kalk mit 56% Kalk verwandelt wird.

*β.* Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als Eisenoxyd berechnet.

Finden sich bei der qualitativen Untersuchung noch andere Bestandtheile in dem wässerigen Auszug, so werden die Quantitäten desselben nach denselben Regeln, wie sie für die Ermittlung der Bestandtheile des Wassers angegeben sind, bestimmt.

*b.* Der in Wasser unlösliche Theil der Braun- und Steinkohlensasche wird mit kohlen-saurem Natron geschmolzen und dann weiter behandelt, wie für die Torfasche angegeben ist.

*c.* Zur Ermittlung des Kaligehaltes wird eine gewogene Quantität der Asche mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt, dann bis zur Verflüchtigung der überflüssigen Säure und bis zum Glühen erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit essigsaurem Baryt gefällt, die Flüssigkeit von dem Niederschlag durch Filtriren getrennt, dieser gehörig ausgewaschen, das gesammte Filtrat zur Trockne verdunstet und geglüht; hierbei hinterbleibt ein Gemenge von kohlen-saurem Baryt und Kali, das noch heiss gewogen, dann mit Wasser ausgezogen, der kohlen-saure Baryt ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Die erhaltene Gewichts-differenz drückt die Menge des kohlen-sauren Kalis aus, das 67,8 Procent reinen Kalis enthält.

Bei der Torfasche treten die in Wasser löslichen Bestandtheile so in den Hintergrund, dass sie gewöhnlich für sich gar nicht, sondern nur in Verbindung mit denen der unlöslichen Bestandtheile bestimmt werden, wobei nach folgenden Regeln verfahren wird.

*a.* Die Asche wird mit der dreifachen Menge entwässerten kohlen-sauren Natrons in einem Tiegel bis zum ruhigen Fluss geglüht, die Masse mit Wasser ausgekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser gelöst, wobei die Kieselerde ungelöst bleibt, welche ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man weiter:

*α.* Sie wird nöthigen Falles mit Salzsäure angesäuert und die in der Mischung enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und die Schwefelsäure darin berechnet.

*β.* Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt nebst dessen Waschwasser wird zur Verflüchtigung der freien Salzsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einem Gemische von Chlorbaryum und Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht; er besteht aus basisch phosphorsaurem Baryt, der 31,7 Procent Phosphorsäure enthält.

*b.* Der in Wasser unlösliche Theil der mit kohlen-saurem Natron geschmolzenen Asche wird mit Salzsäure digerirt und bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Filtrat durch Vermischen mit

Ammoniak bis zur alkalischen Reaction von Eisenoxyd und Thonerde, die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak vom Kalk und das Filtrat von oxalsaurem Kalk durch Vermischen mit kohlen-saurem Natron und Einkochen bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von der Magnesia getrennt, die man auf die angegebene Weise (nach vorheriger weiterer Zerlegung) behandelt und bestimmt.

c. Der auch in Salzsäure unlösliche Theil der Torfasche, welche aus freier und an Alkali gebundener Kieselerde besteht, wird endlich mit Schwefelsäure und Wasser digerirt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, in Wasser gelöst und die unlösliche Kieselerde nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, die Flüssigkeit davon aber verdampft und geglüht, wobei schwefelsaures Alkali hinterbleibt, das auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron geprüft und darin nöthigen Falles zerlegt wird.

#### Die Untersuchung der Kalk- und Mergelarten.

Die hierher gehörenden Stein- und Erdarten enthalten eigentlich keine in Wasser löslichen Bestandtheile und sind theilweise oder gänzlich in Salzsäure löslich. Nur bei den Mergelarten hat man die Aufmerksamkeit auf in Wasser lösliche Theile zu richten, wesshalb und wegen der besonderen Natur einzelner Bestandtheile die chemische Untersuchung complicirter wird.

Bei den Kalksteinarten kommen in der Regel nur der Gehalt von kohlen-saurem Kalk und Magnesia in Betracht, zu deren quantitativen Bestimmung auf folgende Weise verfahren wird, zu der unter b ff. noch die Regeln gegeben werden, die bei mehr zusammengesetzten Kalksteinen zur Ausführung der chemischen Untersuchung befolgt werden müssen.

a. Die abgewogene Quantität des zerriebenen Kalksteins wird in einem hohen Cylinderglas mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, bis sich bei weiterem Zusatz von Salpetersäure Nichts mehr löst, worauf die Flüssigkeit hell abgossen und der Bodensatz auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet gewogen und als unlöslicher Theil berechnet wird.

α. Das Filtrat wird mit oxalsaurem Kalk gefällt und das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten, geglühten und nach dem Erkalten nochmals mit festem kohlen-saurem Ammoniak schwächer erhitzten Niederschlages als kohlen-saurer Kalk in Rechnung gebracht.

β. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit kohlen-saurem Natron unter Aufkochen eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, das Unlösliche mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; es besteht aus Magnesia, welche bei 100 Theilen 220 Theilen kohlen-saurer Magnesia entspricht.

Haben sich bei der qualitativen Prüfung einer besonderen Lösung des Kalksteins in Salpetersäure noch andere basische Bestandtheile vorgefunden, die man in derselben Weise wie die Bestandtheile des Wassers ermittelt, so wird in Betracht der Bestimmung dieser Basen und des Kalks nebst der Magnesia derselbe Gang befolgt, wie er für die quantitative Untersuchung des Wassers angegeben ist.

b. Ist der in Salpetersäure unlösliche Theil der Kalksteine bedeutend, beträgt er z. B. gegen und über 5%, und sollen die zu untersuchenden Kalksteine zu gewöhnlichem oder hydraulischem Kalk verwendet werden, so ist eine genaue Ermittlung der Bestandtheile des unlöslichen Theiles nothwendig und dieses geschieht auf die Weise, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, die Abkochung mit Salzsäure schwach übersättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser aufnimmt, wodurch derjenige Theil von Kieselerde, welcher bei der Einwirkung der Salpetersäure abgeschieden wurde, gelöst und wieder abgeschieden wird.

c. Der mit kohlen-saurer Natronlösung erschöpfte Theil des Kalksteinrückstandes wird mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt und dann bis zur Verjagung der überschüssigen Säure nach und nach bis zum Glühen erhitzt, worauf man den Rückstand in Wasser aufnimmt, wobei die an Basen gebunden gewesene Kieselerde zurückbleibt, die nach dem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen wird. Sollte hierbei die Kieselerde noch nicht rein erscheinen, so wird sie nochmals mit Schwefelsäure behandelt oder der Kalksteinrückstand wird mit der 3- bis 4fachen Menge kohlen-sauren Natrons bis zum ruhigen Fluss erhitzt, die Masse in kochendem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure übersättigt, das Gemische zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand gleichmässig mit Salzsäure befeuchtet und dann im Wasser gelöst, wobei die Kieselerde zurückbleibt.

In der in dem einen oder andern Fall von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit können wiederum die gewöhnlicheren Basen, nemlich Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten sein; sie wird nach den oben angegebenen Regeln behandelt.

Die Untersuchung der Mergelarten verfällt in eine annähernde und in eine genaue Bestimmung der Bestandtheile.

Die annähernde Untersuchungsweise der Mergelarten besteht darin, dass man zu einer bestimmten Quantität Salpetersäure, deren Gehalt an wasserfreier Säure nach den späteren Angaben ermittelt worden ist, von einer abgewogenen Menge des gleichmässig und feingeriebenen Mergels in kleinen Portionen zusetzt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf das Gewicht des übrig gebliebenen Mergels ermittelt und nach dem Sättigungsvermögen der Salpetersäure die Menge des kohlen-sauren Kalks in der verbrauchten Quantität Mergels berechnet wird; sind z. B. zur Sättigung ein und derselben Quantität Salpetersäure 100 Th. Marmor oder 230 Th. Mergels erforderlich, so sind in letzterer Quantität nur 100 Th. kohlen-sauren Kalkes enthalten oder der Mergel zeigt 43,5% Gehalt an kohlen-saurem Kalk. Nach der Sättigung der Säure mit Mergel wird die Flüssigkeit mit Wasser angerührt und nach einigem Stehen noch trüb abgegossen, worauf man noch einige Male den Bodensatz mit Wasser anrührt und die trübe Flüssigkeit abgiesst, bis er als reiner Sand erscheint; er wird dann getrocknet und gewogen, das, was nun nach Zurechnung des kohlen-sauren Kalks an der Totalsumme des Mergels fehlt, wird als Thon in Rechnung gebracht.

Bei der genauen Untersuchungsweise der Mergelarten will man Das, was bei der vorigen als Kalk, Sand und Thon gefunden, näher nach den Bestandtheilen ermitteln und verfährt dann auf folgende Weise.

a. Eine Quantität des gleichmässig gemengten und feingeriebenen Mergels wird zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, bis diese Abkochung nicht

mehr durch Chlorbaryum und durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird. Die filtrirte Abkochung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 60 procentigem Weingeist erschöpft, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, der getrocknet, geglüht und gewogen wird. 100 Theile des geglühten Rückstandes entsprechen 126,45 Theilen wasserhaltigen schwefelsauren Kalks.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Evaporates der wässerigen Abkochung des Mergels kann auch schwefelsaure Alkalien und Magnesia enthalten, welche dadurch ermittelt werden, dass man ihn mit Wasser auflöst und durch oxalsaures Ammoniak den Kalk, dann aus dem Filtrat durch Einkochen mit kohlen-saurem Ammoniak bis zur Trockne und Wiederlösen in Wasser die Magnesia und aus der von dieser erhaltenen Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes die schwefelsauren Alkalien abscheidet, welche letztere auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron untersucht werden.

b. Die weingeistige Lösung von a enthält die Chlorkalimetalle (und salpetersauren Kalk); sie wird verdunstet, in Wasser aufgenommen, die Lösung mit essigsaurem Silberoxyd gefällt und aus der Gewichtsmenge des gewaschenen, getrockneten und geglühten Chlorsilbers die des Chlors berechnet, indem 100 Theile Chlorsilbers 24,74 Theile Chlors enthalten.

c. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser furerst durch Salzsäure vom Silber befreit und das Filtrat davon verdunstet, geglüht und gewogen, der Rückstand in Weingeist gelöst und, wenn die Lösung dadurch fällbar ist, mit Chlorplatin niedergeschlagen, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist abgewaschen, getrocknet, geglüht und mit Wasser ausgelaugt, die Lösung aber eingedampft, geglüht und gewogen; hierbei hinterbleibt Chlorkalium, dessen Gewicht von der eingedampften und geglühten Masse abgewogen, der etwaige Rest aber als Chlornatrium in Rechnung gebracht wird.

d. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Mergels (von a) wird mit Wasser angerührt und nach einiger Ruhe die trübe Flüssigkeit abgossen, der Bodensatz noch so oft mit Wasser angerührt und abgossen, bis er als reiner Sand erscheint. Dieser selbst wird noch mit so viel verdünnter Salpetersäure übergossen und damit digerirt, dass die Flüssigkeit sauer bleibt, worauf man dieselbe auf den inzwischen vollständig abgesetzten und von der hellen Flüssigkeit durch Abgiessen getrennten abgeschlemmten Mergel giesst, den Sand auswäscht, scharf trocknet und dem Gewicht nach bestimmt.

e. Die salpetersaure Mischung von d wird nöthigen Falles noch mit mehr Salpetersäure vermischt, bis das Brausen aufhört, gelinde erwärmt, der Ruhe überlassen, dann die Flüssigkeit hell abgossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gewogen und als Thon, d. h. als ein Gemenge von kiesel-saurer Thonerde und kiesel-saurem Alkali nebst Kieselsäurehydrat und Eisenoxyd, in Rechnung gebracht.

Soll dieser Thon weiter nach seinen Bestandtheilen untersucht und diese dem Gewicht nach ermittelt werden, so wird er furerst von dem Kieselsäurehydrat dadurch getrennt, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron kocht und die helle Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur staubigen Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser auflöst und das unlösliche Kieselerdehydrat auswäscht und trocknet. Dann wird der übrig bleibende Thon mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel zu einem Brei angerührt, dieser 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt und endlich bei bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung die freie Säure

verjagt, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht und die daselbst zurückbleibende Kieselerde ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als gebunden gewesene in Rechnung gebracht. Die von dieser Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird endlich nach den bereits mehrere Male gemachten Angaben durch Ammoniak auf Eisenoxyd und Thonerde, dann durch Verdunsten und Glühen auf schwefelsaures Alkali untersucht.

f. Die von dem Thon (unter e) abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird in einem verschlossenen Gefäss mit Ammoniak übersättigt der Ruhe überlassen, wobei sich etwa vorhandener phosphorsaurer Kalk nebst Thonerde abscheidet. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen, dann mit Kalilauge digerirt, dann wieder auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, das alkalische Filtrat aber mit Salzsäure neutralisirt und durch Ammoniak gefällt, wobei Thonerde resultirt, die ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen wird.

g. Die von der Thonerde und dem phosphorsauren Kalk getrennte Flüssigkeit und das Waschwasser wird mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdampfen etwas concentrirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber durch Glühen in kohlen-sauren Kalk verwandelt und als solcher berechnet, während die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem kohlen-saurem Natron kochend zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen auf ein Filter gebracht, das Unlösliche gehörig ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen wird; es besteht in Magnesia, von der 100 Theile 220 Theilen kohlen-saurer Magnesia entsprechen.

In ähnlicher und nachfolgender Weise werden die Thon- und Lehmarten untersucht, nur dass bei diesen keine in Wasser löslichen Theile in Betracht zu ziehen sind.

#### Die Untersuchung der Cemente und gebrannten Steine.

Diese Körper haben die Eigenthümlichkeit, welche aber auch die Thon- und Lehmarten erhalten, dass mit Ausnahme der Kieselerde die übrigen Bestandtheile nach stattgefundenem Glühen löslich in Salzsäure werden. Bei ihrer Untersuchung verfährt man auf folgende Weise:

a. Das höchst fein zerriebene Material wird in einer Platinschale so lange stark gegläht, bis kein weiterer Gewichtsverlust stattfindet, der in Kohlensäure und Wasser besteht.

Sollen die einzelnen Mengen der Kohlensäure und des Wassers bestimmt werden, so giebt man eine andere Quantität des Materiales in einen Glaskolben, auf welchem eine Trichterröhre bis zum Boden und eine zweischenkelige Gasleitungsröhre mittels eines Korkes eingesetzt ist, füllt den Kolben theilweise mit Wasser, erhitzt ihn im Sandbad zum Sieden, setzt an den äusseren Schenkel der Gasleitungsröhre ein mit ammoniakalischem Kalkwasser gefülltes Glas und giesst durch die Trichterröhre die hinreichende Menge Salzsäure, welche die Kohlensäure nach dem Kalkwasser treibt, worin sich kohlen-saurer Kalk niederschlägt, der nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen des Kolbeninhaltes auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und scharf getrocknet wird; er enthält 44% Kohlensäure und die berechnete Menge wird von

dem beim Glühen stattgefundenen Verlust abgezogen und der Rest als Wasser berechnet.

b. Die geglühte Quantität des Materiales wird mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in einer Porzellanschale übergossen, diese lose bedeckt auf heissen Sand gesetzt, der Inhalt bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand in der 20fachen Menge Wassers ausgenommen, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen und hell abgossen und der ungelöste Theil nochmals mit der  $2\frac{1}{2}$  fachen Menge Salzsäure eingedampft, in Wasser aufgerührt, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Kieselerde in Rechnung gebracht.

c. Die beiden von der Kieselerde abgossenen Flüssigkeiten und das Waschwasser derselben werden zusammengegossen, worauf man sie mit Ammoniak übersättigt in einem verschlossenen Glas einige Zeit digerirt und der Ruhe überlässt, den hellen Theil abgiesst und den Bodensatz gehörig auswäscht.

$\alpha$ . Dieser aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Absatz wird mit Kalilauge digerirt, dann auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der gewogene Rückstand als Eisenoxyd berechnet.

$\beta$ . Die von dem Eisenoxyd getrennte alkalische Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird durch Salzsäure neutralisirt und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Thonerde in Rechnung gebracht.

d. Die von dem Gemenge aus Eisenoxyd und Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in kohlen-sauren Kalk verwandelt, der 56% reinen Kalk enthält.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von oxalsaurem Kalk wird furerst durch Schwefelammonium auf Mangan geprüft und — wenn es vorhanden — davon befreit, dann aber mit kohlen-saurem Ammoniak kochend eingedampft, und der geglühte Rückstand in Wasser aufgenommen, die unlösliche Magnesia ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

f. Die Flüssigkeit von der Magnesia wird mit Schwefelsäure übersäuert, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht und gewogen; er besteht aus schwefelsaurem Alkali, das nach den oben beim Wasser unter f angegebenen Regeln auf Kali und Natron untersucht, darin geschieden und darauf berechnet wird.

#### Die Untersuchung der kieselsauren Verbindungen.

Unter allen Mineralien, welche der Einwirkung chemischer Agentien sehr widerstehen, stehen die Verbindungen der Kieselerde, die sog. Silicate voran und in derselben Reihe diejenigen Kunstproducte, welche Glasarten heissen. Nur in wenigen Fällen äussern die gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Säuren und Alkalien, eine Wirkung darauf und dann auch nur eine schwache und auf einzelne Bestandtheile sich beschränkend. Die Mehrzahl dieser natürlichen und künstlichen kieselsauren Verbindungen können nur dadurch löslich gemacht und nach ihren Bestandtheilen qualitativ und quantitativ untersucht werden, wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur mit einem Alkali oder Erdalkali in Berührung sind, wodurch die in ihnen enthaltene Kieselerde in eine weit basischere Verbindung tritt, welche nun in Wasser oder in Säuren löslich ist.

Die Körper, welche in dieser Weise — welche das Aufschliessen heisst — behandelt werden müssen, vermengt man als höchst feines Pulver mit der 3- bis 6fachen Menge wasserfreien kohlen-sauren Natrons, worauf man das Gemenge in einem Platintiegel die nöthige Zeit hindurch der möglichst hohen Temperatur einer kräftigen Weingeistflamme oder — und dann den Platintiegel in einen andern Tiegel gesetzt — zwischen Kohlenfeuer aussetzt. Der Platintiegel wird nach dem Abkühlen mit seinem Inhalt in eine Porzellanschale gelegt und hier mit der zur Lösung und Sättigung nöthigen Menge Wassers und Salzsäure erwärmt, worauf der Tiegel vollkommen von seinem Inhalt befreit herausgenommen, die trübe Flüssigkeit bis zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, dann in Wasser aufgenommen und der unlösliche Theil auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen als Kieselerde in Rechnung gestellt wird.

Zeigt sich die Kieselerde nicht als ein vollkommen weisses Pulver, so enthält sie noch von den übrigen Bestandtheilen des Materials und sie muss dann nochmals sehr fein zerrieben mit kohlen-saurem Natron zusammengeschmolzen werden u. s. w., bis sie vollkommen weiss auftritt.

Die häufiger vorkommenden basischen Oxyde in den natürlichen und künstlichen kiesel-sauren Verbindungen sind Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxyde und Eisenoxyde, in manchen Glasarten auch Bleioxyd; sie sind sämmtlich in der salzsauren (bei Bleioxyd in der salpetersauren) Lösung enthalten und werden — nach der Entfernung des Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff — in der oben angegebenen Weise geschieden und bestimmt.

In verschiedenen natürlichen Silicaten und in allen Glasarten sind aber zum Theil nicht unwesentliche Quantitäten von Alkali enthalten. Die Ermittlung seiner Qualität und Quantität kann aber nicht in dem mit kohlen-saurem Natron aufgeschlossenen Material oder nur dann geschehen, wenn es bloss aus Kali besteht. Ist hingegen Natron oder dieses und Kali vorhanden, so muss das Aufschliessen mit Baryt unternommen werden, zu welchem Zweck das feinerriebene Material mit der 3- bis 6fachen Menge salpetersauren Baryts vermengt und in einem Platintiegel einer nur langsam steigenden Erhitzung ausgesetzt, zuletzt aber weiss gegläht wird; dabei wird schon anfangs die Salpetersäure ausgetrieben und dadurch der Baryt aufschliessend auf die Silicate gemacht. Man behandelt die geglähte Masse genau wie die mit kohlen-saurem Natron erhaltene und erhält hierbei ebenfalls die Kieselerde, in der Lösung aber neben den ursprünglichen Basen auch Baryt. Da die Bestimmung jener in der Regel in dem mit kohlen-saurem Natron aufgeschlossenen Material ausgeführt wird und die Barytaufschliessung nur zur Bestimmung der Alkalibestimmung dient, so wird die salzsaure Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschuss gefällt, das Filtrat und Waschwasser von dem Niederschlag mit Schwefelsäure vermischt zur Trockne verdunstet und bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure erhitzt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung vollständig durch essigsäuren Baryt gefällt, die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit dessen Waschwasser wiederum verdunstet, der Rückstand gegläht und dann mit Wasser ausgezogen, das nun bloss kohlen-saure Alkalien auszieht, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der nun aus Chloralkalimetallen bestehende Rückstand schwach gegläht und gewogen, hierauf in wenig Wasser gelöst und mit weingeistiger Platinchloridlösung geprüft und bei Entstehung eines Niederschlages vollständig damit gefällt, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, vorsichtig bis zur vollständigen Zersetzung gegläht und gewogen und der metallische Rückstand mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und abermals gewogen. Das, was Wasser ausgezogen hat, besteht in Chlorkalium, das von dem Gewicht der gemengten Chloralkalimetalle abgezogen, der Rest aber als Chlor-

natrium angenommen wird, 100 Theile Chlorkaliums entsprechen 63,1 Th. Kalis und 100 Theile Chlornatriums 53 Th. Natrons, als welche die Alkalien in den Silicaten enthalten sind.

### Ermittlung des Alkaligehaltes.

#### Alkalimetrie.

Die Alkalimetrie ist die Kunst, den Gehalt an reinem oder kohlen saurem Kali oder Natron in Pottasche, Holzasche oder Soda zu ermitteln, ohne die Alkalien selbst abscheiden zu müssen, sie vielmehr aus der Menge der aus ihnen auszutreibenden Kohlensäure oder aus der Quantität irgend einer Säure, die zur Bildung eines neuen neutralen Salzes erforderlich ist, zu berechnen.

Bei den Untersuchungen dieser Art ist aber ein Haupterforderniss, dass der zu prüfende Körper keine anderen Verbindungen enthält, die gasförmige Bestandtheile entlassen oder Säuren neutralisiren können und dass nur eines der Alkalien vorhanden ist. Man muss in Betreff der ersteren also ein Material vor sich haben, das keine kohlen sauren Erdalkalien und Magnesia, keine unterschweflige saure und schweflige saure Alkalien und keine Schwefelalkalimetalle enthält. In der gewöhnlichen Soda und Pottasche der Fabriken, besonders aber in der Holzasche sind kohlen saure Erdalkalien enthalten, die vor Anstellung der alkalimetrischen Untersuchung durch Lösen des Materials in Wasser und Filtriren beseitigt werden müssen. Die Soda enthält nicht selten unterschweflig saures Natron und Schwefelnatrium, die durch Erhitzen der filtrirten Lösung mit neutralem chromsaurem Kali oder des trocknen Salzes mit chlores saurem Kali in schwefelsaure Salze verwandelt werden müssen.

Bei der Ermittlung des Gehalts an kohlen saurem Alkali durch Bestimmung der Kohlensäure kann man messend oder wiegend verfahren, und in letzterem Fall entweder die Kohlensäure als solche oder als kohlen sauren Kalk bestimmen.

1. Das nach obiger Weise gereinigte Material wird in einer geeigneten bestimmten Menge der concentrirten Lösung in eine nach Kubikzollen eingetheilte Glasröhre gegossen, dann der leere Theil derselben mit Quecksilber gefüllt, die Oeffnung der Röhre mit dem Finger so verschlossen, dass Nichts von der Flüssigkeit verloren geht, jene nun umgekehrt und in ein Gefäss mit Quecksilber eingesetzt; man bringt dann die hinreichende Quantität zerriebener Weinsäure, welche in wenig Fliesspapier eingeschlagen ist, in die unter dem Quecksilber befindliche Oeffnung der Röhre, wo jene in die Höhe steigt, in der Flüssigkeit das Papier sich zertheilt und die Säure auf das kohlen saure Salz zer setzend wirkt, was durch gelindes Hin- und Herwenden der Röhre begünstigt wird. Die auftretende Kohlensäure verdrängt das Quecksilber und wird, nachdem die Zersetzung beendigt ist, ihre Raummenge abgelesen und diese der Correction unterworfen, d. h. auf die reducirt, die sie bei 0° Temperatur und einem Luftdruck von 336 pariser Linien Quecksilberstand im Barometer und im wasserfreien Zustand einnehmen würde, wobei in Betracht des Luftdruckes

auch die Höhe der Quecksilbersäule in der Proberöhre über den äusseren Quecksilberstand in Berechnung gezogen werden muss und in Bezug auf die Correction auf das bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft Angegebene (S. 878 ff.) verwiesen wird, wegen der Kohlensäure selbst aber die Bemerkung ausreichend ist, dass 1 Rheinländischer Duodecimalkubikzoll corrigirten Kohlensäuregases 0,58 Gran Nürnberger Medicinalgewichts wiegt. Gesetzt es wären aus 12 Gran Soda nach ihrer Behandlung mit chloresaurem Kali, Lösen in Wasser und Filtriren 7 Kubikzolle Kohlensäuregases bei einer Temperatur von 20° C., einem Barometerstand von 330 Linien und einem 20 Linien höheren Stand des Quecksilbers in der Proberöhre erhalten worden, so hat man folgende Berechnung zu machen:

$$\begin{aligned} (267 + 28) &= 295 : 267 = 7 : x (= 6,512) \\ 336 : (336 - 6 - 20 - 7,4) &= 302,6 = 6,512 : x (= 5,86) \\ 1,0 : 0,58 &= 5,86 : x (= 3,3988 \text{ oder } 3,4) \end{aligned}$$

Die letzte Zahl (3,4) drückt das Gewicht der Kohlensäure aus und zeigt, dass — da das wasserfreie kohlensaure Natron aus 22 Th. Kohlensäure und 31 Th. Natrons besteht — in 12 Gran der untersuchten Soda 8,2 Gran oder 68  $\frac{1}{3}$  Procent kohlensauren Natrons enthalten sind. Würde statt der Soda eine gleiche Quantität der gereinigten Pottasche eine gleiche Menge Kohlensäure gegeben haben, so würden in derselben, da das kohlensaure Kali aus 22 Th. Kohlensäure und 47 Th. Kali besteht, 10,66 Gran oder 88,83 Procent kohlensauren Kalis enthalten sein.

2. Das von kohlensauren Erdalkalien und von unterschwefligsaurem Natron u. s. w. gereinigte, in Wasser gelöste Material wird auf seinen Gehalt an kohlensaurem Alkali durch den Gewichtsverlust, den es in Berührung mit Säuren erleidet, also die Kohlensäure dem Gewicht nach bestimmt und zwar in folgender Weise und Vorrichtung. Man bringt die concentrirte Lösung in einen 5 bis 6 Loth fassenden Setzkolben mit weiter Oeffnung und spült das in der Schale befindliche mit wenig Wasser nach. In die Oeffnung werden mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine senkrechte bis zum Boden langende und eine zwischenkelig gebogene Röhre, mit dem kürzeren Schenkel nur einige Linien unter den Kork langend, eingesetzt. Der längere Schenkel ist mittels eines Korkes, in welchem noch eine andere gerade Röhre bis eben unter dem Kork eingesetzt ist, mit einem andern Setzkolben, von gleicher Grösse und zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, so verbunden, dass der Schenkel hier bis zum Boden reicht. Diese ganze Vorrichtung hat in der Verbindungsröhre nur eine solche Ausdehnung, dass sich beide Kolben bequem auf die Schale einer Tarirwage setzen lassen, wo ihr Gesamtgewicht bestimmt wird. Nach dem luftdichten Verschluss wird die senkrechte Röhre, die in dem Kolben mit der alkalischen Lauge befindlich ist, durch etwas Wachs verschlossen und aus der senkrechten Röhre in dem Schwefelsäurekolben so viel Luft angesaugt, dass auch etwas derselben aus dem Alkalikolben durch die Schwefelsäure treten muss. Beim Aufhören des Saugens tritt statt der aus dem Alkalikolben gezogenen Luft die entsprechende Quantität Schwefelsäure dahin zurück und veranlasst hier die Entwicklung der Kohlensäure, welche nicht anders als durch die Schwefelsäure entweichen kann und an diesen mit übergerissenen Wasserdunst abgeben muss. So wie die Luftentwicklung beendigt ist, saugt man auf die angegebene Weise Luft an und wiederholt diese Operation, bis keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure steigen. Man entfernt nun den Wachsverschluss und saugt an der geraden Röhre des Schwefelsäurekolbens so viel Luft an, dass die in dem Alkalikolben befindliche Kohlensäure durch die Schwefelsäure treten muss und statt ihrer atmosphärische Luft eintritt, worauf der Gewichtsverlust der ganzen Vorrichtung bestimmt und als Kohlensäure nach den angegebenen Verhältnissen auf kohlensaures Kali oder Natron berechnet wird.

Zusatz. Es kommen Pottaschen- und Soda-Arten im Handel vor, die zum Theil aus reinem Kali oder Natron bestehen. Für solche Fälle ist weder die unter 1 oder 2, noch die unter 3 angegebene Methode zuverlässig, weil weniger Kohlensäure abgeschieden wird, als die vorhandene Menge Kali oder Natron zur Bildung des neutralen Salzes bedarf. Solche Pottaschen oder Sodaarten müssen vor Ausführung der gehörigen Reinigung und Anstellung der Kohlensäureermittlung in gewogenen Quantitäten zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak eingedampft und geglüht werden, bis keine weitere Gewichtsvermehrung (durch Bindung von Kohlensäure) stattfindet; aus dieser Gewichtsvermehrung lässt sich die Menge des vorhanden gewesenen freien Kalis oder Natrons berechnen, indem man für je 22 Theile stattgefundener Vermehrung 47 Theile Kalis oder vielmehr 56 Th. Kalihydrates und 31 Theile Natrons oder 40 Theile Natronhydrates anzunehmen hat. Nach dieser Neutralisation des freien Alkalis schreitet man zur Bestimmung der Kohlensäure und damit zu der des ganzen Alkalis in der unter 1, 2 und 3 angegebenen Weise.

3. Die Kohlensäure und hiermit das Alkali kann aus dem Gewicht einer neu erzeugten kohlensauren Verbindung bestimmt werden und zwar in folgender Weise. Das abgewogene und gehörig gereinigte (auch mit Kohlensäure durch Eindampfen und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak gesättigte Material) wird mit Wasser in einem Kolben gespült, auf dessen Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine bis zum Boden langende Trichterröhre und eine mit dem kürzeren Schenkel bis eben nur unter den Kork reichende zweiseitenklig gebogene Gasleitungsröhre aufgesetzt wird; der Kolben kommt in ein Sandbad, das angeheizt wird, und der längere äussere Schenkel langt in ein Gemische von 1 Theil Ammoniaks mit 4 Theilen Kalkwassers, das in einem geräumigen, lose verschlossenen Glas befindlich ist. Nach der Zusammensetzung der Vorrichtung und dem Anheizen des Sandbades wird in kleinen Quantitäten Salzsäure durch die Trichterröhre nachgegossen, bis ein neuer Zusatz kein weiteres Aufbrausen verursacht, und dann der Inhalt des Kolbens noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden erhalten. Hierauf unterbricht man die Erhitzung und nimmt sofort das Glas mit dem ammoniakalischen Kalkwasser weg, verschliesst dieses gut und überlässt es einige Zeit der Ruhe. Wird in der hell gewordenen Flüssigkeit durch Kalkwasser ein Niederschlag verursacht, so setzt man von diesem so viel zu, bis in der hell gewordenen Mischung keine weitere Fällung veranlasst wird. Nachdem sich das Gemische geklärt hat, wird die Flüssigkeit hell abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (der etwa im Glas festsitzende Theil in wässriger Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der abgesetzte Niederschlag zu dem Inhalt des Filters gebracht), gut ausgewaschen, getrocknet, einer schwachen Glühhitze bis zur Einäscherung des Papiers ausgesetzt und gewogen. 100 Theile des so erhaltenen kohlensauren Kalks enthalten 44 Theile Kohlensäure oder entsprechen 138 Theilen kohlensauren Kalis oder 106 Theilen kohlensauren Natrons in wasserfreiem Zustand.

4. Die Menge des freien oder an Kohlensäure gebundenen Alkalis wird aus der Raummenge einer wässrigen Säure von bekanntem Säuregehalt, welche zur genauen Neutralisation oder Zersetzung nothwendig ist, berechnet, also messend bestimmt, zu welchem Zweck man auf folgende Weise verfährt. Bei vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Arten von Soda, Pottasche oder Holzasche macht man sich eine Probesäure aus 1 Theil reinen wirklichen Schwefelsäurehydrates (von der genauen Zusammensetzung  $\text{SO}_2, \text{HO}$ ) mit 9 Theilen Wassers, welche den ganzen Raum einer zwischen 1 und 100 getheilten und für jede Theilung genau  $\frac{1}{2}$  Gramm Wassers fassende Bürette ein-

nimmt. 5 Gramme der zu prüfenden Pottasche oder der (nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelten) Soda oder 10 Gramme Holzäsche werden mit heissem Wasser übergossen, auf einem Filter vollständig ausgesüsst und das Filtrat und Waschwasser in ein geräumiges Gefäss gegeben, worauf man aus der Bürette in kleinen Portionen und zuletzt nur tropfenweise von der Probesäure zufließen lässt und jedesmal mittels eines Rührstabes gut vermischt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Mischung nicht mehr rothes Lackmuspapier blau, aber auch blaues Lackmuspapier nur vorübergehend, d. h. beim Erwärmen verschwindend roth färbt. Je mehr Probesäure verwendet wird, um so reicher sind die Materialien an freiem oder kohlen-saurem Alkali und jeder Grad der verbrauchten Probesäure zeigt bei der Soda und Pottasche 1, bei der Holzäsche  $\frac{1}{2}$  Procent Alkalis an.

Bei der Ermittlung des absoluten Gehaltes von Alkalien in den genannten Materialien mischt man für die Natronprüfung 158, für die Kaliprüfung nur 104 Theile reinen Schwefelsäurehydrates mit so viel Wassers, dass der von 0 bis 100 getheilte Raum der Bürette genau von dem Gemische angefüllt wird (die Probesäure hält man am zweckmässigsten für viele Versuche vorrätzig und bezeichnet sie als Natronprobesäure und Kaliprobesäure). 100 Theile des zu prüfenden Materiales, das nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelt wird, übergiesst man mit kochendem Wasser, bringt das Ganze auf ein Filter, wäscht hier vollständig aus und setzt nun zu dem Filtrat vorsichtig von der Probesäure aus der bis 100 gefüllten Bürette, bis kein Aufbrausen weiter erfolgt und die Lackmuspapiere nicht mehr dauernd verändert werden. Die Zahl der verbrauchten Probesäuregrade drückt genau die Procente der wasserfreien reinen Alkalien aus. 100 Procente berechneten Kalis entsprechen 119 Theilen Kalihydrats oder 147 Theilen kohlen-sauren Kalis und 100 Procente berechneten Natrons 129 Theilen Natronhydrates oder 171 Theilen kohlen-sauren Natrons.

Auf gleiche Weise lässt sich der Gehalt an reinem Ammoniak in dessen wässriger oder kohlen-sauren Lösung ermitteln, nur dass man eine Probesäure anwenden muss, die auf 288 Theile reinen Schwefelsäurehydrates so viel Wasser enthält, dass die 100 Grade der Bürette genau davon angefüllt werden.

Bei der Verwendung der Soda, Pottasche und Holzäsche zur Glasfabrikation (oder zur Gewinnung von Alaun) ist es nothwendig, neben dem Gehalt an reinem und kohlen-saurem Alkali auch den von schwefelsaurem Alkali und Chloralkalimetall zu ermitteln, was ebenfalls nach der Titriranalyse geschehen kann. Für die Bestimmung der schwefelsauren Alkalien verwendet man eine Probeflüssigkeit, welche aus 104 Theilen geglühten Chlorbaryums und so viel Wasser zu bereiten ist, dass die Bürette genau zwischen 0 und 100 davon angefüllt wird; für die Bestimmung der Chloralkalimetalle löst man 170 Theile salpetersauren Silberoxydes in der zur Erfüllung der Bürette nöthigen Menge Wassers. 100 Theile des zu prüfenden Materiales werden für jede der Proben in kochendem Wasser gelöst und auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, worauf man die eine der Lösungen mit Salzsäure übersättigt und mit der Chlorbaryumlösung, die andere aber mit Salpetersäure übersättigt und mit der salpetersauren Silberoxydlösung aus der Bürette in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umrühren, zuletzt tropfenweise vermischt, bis in der hellgewordenen Flüssigkeit bei Zusatz eines neuen Tropfens keine Trübung weiter veranlast wird. Jeder verbrauchte Grad der Chlorbaryumlösung zeigt 0,68 Procent wasserfreien schwefelsauren Natrons oder 0,827 Procent schwefelsauren Kalis und jeder Grad der Silberlösung 0,344 Procent Chlornatriums oder 0,44 Procent Chlorkaliums an.

## Ermittlung des Säuregehaltes.

## Oxymetrie.

Die Oxymetrie ist die Kunst, den Gehalt rein saurer Flüssigkeiten an wasserfreier Säure zu ermitteln, ohne diese selbst zu isoliren; man kann dabei auf verschiedene Weise und zwar wiegend oder messend verfahren.

Die saure Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss eines neutralen kohlen-sauren Salzes zusammengebracht und die dadurch in Freiheit gesetzte Kohlen-säure entweder gemessen und berechnet, oder durch den Gewichtsverlust des kohlen-sauren Salzes selbst oder des Gemisches ermittelt oder in ein neues kohlen-saures Salz verwandelt und hierin gewogen.

In ersteren Fall bringt man die abgewogene Quantität der Säure in eine nach kubischen Zollen eingetheilte Röhre, füllt diese mit Quecksilber so viel an, dass ihre Oeffnung durch den Finger verschlossen werden kann, ohne dass etwas der Flüssigkeit verloren geht, aber auch keine Luft übrig bleibt, stürzt dann die Röhre in Quecksilber um und lässt nun eine mehr als ausreichende Quantität wasserfreien kohlen-sauren Natrons in etwas Fließpapieres eingeschlagen durch das Quecksilber nach der Flüssigkeit in der Röhre steigen, wodurch alsbald die Entwicklung der Kohlen-säure veranlasst wird, und die Säure gesättigt ist, wenn eine nachfolgende kleinere Quantität kohlen-sauren Natrons ruhig in der Flüssigkeit bleibt oder ohne Brausen gelöst wird. Man bestimmt nun die Raummenge der Kohlen-säure, corrigirt sie mit Berücksichtigung eines etwaigen höheren Quecksilberstandes innerhalb der Röhre und des Feuchtigkeits-zustandes auf 0° C. und 336 Linien Barometerstand (nach der bei der atmo-sphärischen Luft angegebenen Weise), berechnet aus dem Resultat (mit Berücksichtigung, dass 1 corrigirter Kubikzoll 0,58 Gran wiegt) das Gewicht und vergleicht die chemische Verhältnisszahl der Kohlen-säure zu der der wasser-freien Säure in der geprüften Flüssigkeit mit dem gefundenen Gewicht der Kohlen-säure zu dem gesuchten an wasserfreier Säure. Gesetzt, es wäre durch 100 Gran saurer Flüssigkeit aus dem kohlen-sauren Natron 10 Gran Kohlen-säure erhalten worden, so würden diese für wässrige Salpetersäure 24,54, für wässrige Salzsäure 16,6, für wässrige Schwefelsäure 18,18, für wässrige Phosphorsäure 32,28 Procent wasserfreier Säure anzeigen.

Wenn die Menge der wasserfreien Säure in einer gegebenen Quantität wässriger Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust, den ein kohlen-saures Salz darin erleidet, bestimmt werden soll, so muss man ein solches Salz wählen, das weder in Wasser löslich ist, noch in Flüssigkeiten zu Stücken zerfällt. Der kohlen-saure Kalk in Form des dichten Marmors ist der geeignetste Körper für Prüfungen dieser Art. Man nimmt eine abgewogene Menge der wässrigen Säure und verdünnt sie mit dem 2- bis 6fachen Wassers, worauf man das Gemische in ein hohes Cylinder-glas giebt und hier mit einem hinreichend schweren, aber genau abgewogenen Stück festen Marmors unter sehr gelinder Erwärmung und öfterem vorsichtigem Umschwenken in Berührung lässt, bis durchaus die Gasentwicklung beendigt ist; dann wird die Flüssigkeit abge-gossen, der übrig gebliebene Marmor in reinem Wasser abgospült, scharf ge-trocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt. 1 Theil gelösten Marmors ent-spricht 1,08 Theilen wasserfreier Salpetersäure, 1,02 Theilen wasserfreier Essig-säure, 0,73 Theilen wasserfreier Salzsäure u. s. w.

Wenn eine Säure auf diese Weise geprüft werden soll, die mit dem Kalk ein schwer- oder unlösliches Salz bildet, so ist das Resultat unsicher, da die an dem Marmor sich niederschlagenden Theile des

neugebildeten Salzes sowohl die weitere Einwirkung der noch sauren Flüssigkeit verhindern, als auch das Gewicht des übrig bleibenden Marmors erhöhen können. Es wird jedoch auf einem Umweg möglich, diese an und für sich so einfache und ganz sichere Resultate gebende Methode doch in Anwendung zu bringen, wie z. B. für die Ermittlung der wasserfreien Säure in wässriger Schwefelsäure; man vermischt diese nemlich mit einem Ueberschuss von Chlorbaryumlösung, wodurch die entsprechende Quantität Salzsäure gebildet und in Freiheit gesetzt wird; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird nebst dem Waschwasser fürerst etwas concentrirt und dann mit dem Marmor in Berührung gesetzt, dieser nach Beendigung der Gasentwicklung in reinem Wasser abgospült, scharf getrocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt; 1 Theil gelösten Marmors entspricht 0,80 Th. ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäureanhydrites oder 0,98 Theilen Schwefelsäurehydrates.

Soll die wasserfreie Säure einer sauren Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust von Kohlensäure, den jene bei der Vermischung mit einem kohlen-sauren Alkali erleidet, bestimmt werden, so bedient man sich folgender Vorrichtung. Eine kleine dünnwandige zweihalsige Flasche oder statt deren ein dünnwandiger, mit einem zweimal durchbohrten Kork verschliessbarer Kolben dient zur Aufnahme der abgewogenen Menge der zu prüfenden Säure und ist in dem einen Hals oder Bohrloch mit einer kurzen, aber ausserhalb erst nach rechts, dann aufwärts und nun wieder nach links horizontal gebogenen Glasröhre, an welche eine leichte, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre angesetzt ist, und in dem anderen Hals oder Bohrloch mit einem bis zum Boden langenden Röhrentrichter versehen. Nachdem die Säure eingewogen und Alles dicht verschlossen ist, wird die Vorrichtung gleichzeitig mit einem anderen leichten Gefäss, in welchem die concentrirte Lösung des kohlen-sauren Natrons enthalten, auf der Wage abtarirt, das Ganze von derselben abgenommen und nun mit Vermeidung irgend eines Verlustes von der Natronlösung in kleinen Portionen so lange durch den Röhrentrichter nachgegossen, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet. Die freiwerdende Kohlensäure muss durch die gebogene Röhre nach dem Chlorcalcium, an welches sie den Wasserdunst abgiebt und von hier ins Freie treten und wird vollständig dadurch aus dem Gefäss und der Flüssigkeit entfernt, dass man jenes längere Zeit bei 60 bis 70° hinstellt; dann lässt man es erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust durch Aufsetzen beider Gläser auf die Schale; er besteht in Kohlensäure, von der 1 chemischer Antheil 1 Aequiv. irgend einer wasserfreien Säure entspricht.

Will man endlich die Menge von wasserfreier Säure auf die Weise ermitteln, dass man die von ihr aus einem kohlen-sauren Alkali ausgetriebene Kohlensäure an Kalk bindet und den kohlen-sauren Kalk bestimmt, so bedient man sich derselben Vorrichtung, wie sie S. 870 angegeben, giebt aber in den Kolben die abgewogene Säure und lässt eine hinreichende Menge kohlen-saurer Natronlösung zufließen, während dem erhitzt und die Kohlensäure in ammoniakalisches Kalkwasser geleitet wird. 50 Theile erhaltenen kohlen-sauren Kalks zeigen dann genau den Gehalt an vorhanden gewesener wasserfreier Säure in deren Verhältnisszahl an.

Bei der Ermittlung des Säuregehaltes durch das Titrirverfahren stellt man fürerst eine Probenflüssigkeit dar, die auf 100 Gran wasserfreien kohlen-sauren Natrons so viel Wassers enthält, dass dadurch der Raum in der Bürette zwischen 0 und 100 genau angefüllt wird, also jeder Grad 1 Gran kohlen-sauren Natrons enthält. Dann wird eine genau abgewogene Quantität, am besten 100 Gran der fraglichen Säure mit der 2- bis 6fachen Menge Wassers verdünnt und zu ihr unter jedesmaligem Umrühren in kleinen Portionen, zu-

letzt aber nur tropfenweise die Probeflüssigkeit zugegossen, bis diese kein Aufbrausen mehr verursacht und in dem Gemische blaues Lackmuspapier nicht mehr dauernd roth, rothes Lackmuspapier aber noch nicht blau gefärbt wird. Die verbrauchten Grade der Probeflüssigkeit drücken die Menge des gesättigten kohlensauren Natrons in Granen aus und aus der Vergleichung seiner Verhältnisszahl zu dem der fraglichen wasserfreien Säure mit der gefundenen zu der gesuchten Zahl wird die Menge jener berechnet.

#### Die Untersuchung der atmosphärischen Luft.

Die unseren Erdball umgebende luftige Hülle ist, wie bereits S. 230 ff. angegeben, ein gleichmässiges Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, welches stets, aber veränderliche Mengen von Wasserdunst und Kohlensäuregas und unter gewissen Umständen auch verschiedene andere wägbare und unwägbare luftige Körper beigemischt enthält. Die Ermittlung und Bestimmung der vier genannten Stoffe wird hier als das einzige Beispiel einer pneumatischen Untersuchung angeführt und diesem die Art der Correction bei der Gewichtsrechnung der Gasmengen beigefügt.

Die Differenzen, die man in den Verhältnissen zwischen Stickstoffgas und Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft, dieselbe mag aus der Tiefe eines Bergwerkes oder von dem höchsten erreichbaren Punkt, aus dem Freien oder einem gewöhnlich verschlossenen Raum gewonnen worden sein, gefunden hat, sind so geringfügig, dass man sie wohl zum grossen Theil Beobachtungsfehlern zuschreiben kann und es wäre demnach unnöthig, die Art und Weise der Bestimmung derselben anzugeben, wenn diese nicht eben als eine Anweisung für pneumatische Arbeiten dienen sollte. Bei diesen Arbeiten kann man wegen der chemischen Indifferenz des freien Stickstoffs ihn nur aus der übrig bleibenden Raummenge der auf die eine oder andere Weise vom Sauerstoff befreiten Luft berechnen und dadurch bestimmen, dass er eben bei der mannichfaltigsten Behandlung mit den verschiedenartigsten chemischen Agentien keine Erscheinung und keine Veränderung veranlasst. Es sind deshalb nur die Methoden anzugeben, durch welche das Sauerstoffgas gebunden wird.

1) Die Bestimmung des Sauerstoffgases durch Phosphor ist zwar eine der ältesten, aber auch die am wenigsten zuverlässige Methode. Man giebt in einen trocknen langhalsigen luftenthaltenden Kolben von bekanntem Rauminhalt und nicht zu schwacher, aber gleichwandiger Beschaffenheit ein Stück gut abgetrockneten Phosphors und verschliesst denselben sofort durch eine befeuchtete Blase mit gehöriger Umschnürung, worauf man ihn über der Flamme einer Weingeistlampe gleichmässig erwärmt und dann die Stelle, wo der Phosphor liegt, stärker erhitzt. Derselbe entzündet sich und schmilzt und wird, um möglichst alle Theile der in dem Kolben enthaltenen Luft seiner Einwirkung auszusetzen, durch Schwenken und Hin- und Herdrehen des Kolbens möglichst an der inneren Kolbenwand verbreitet, wobei man natürlich darauf zu achten hat, dass die Blase nicht davon berührt wird, weil diese zerstört

und dadurch ein Austausch der inneren und äusseren Luft veranlasst werden würde. Wenn keine weitere Verbrennung selbst bei neuer Erhitzung stattfindet, so ist die eingeschlossene Luft, so weit es unter diesen Verhältnissen geht, entsauerstoff und man lässt nach dem Erkalten des Kolbens Wasser eintreten, indem man diesen mit der Oeffnung nach unten in ein geräumiges Gefäss mit Wasser stürzt und innerhalb dessen die Blase durchschneidet. Das dabei in den Kolben dringende Wasser beträgt dem Raum nach genau so viel, als der Phosphor Sauerstoffgas gebunden hat; man misst seine Raummenge ab und wird dabei finden, dass sich die verschwundene Luft (das Sauerstoffgas) zu der übrig bleibenden (Stickstoffgas) wie 18 oder 19 zu 82 oder 81 verhält.

2) Ein anderweites früher häufig in Anwendung gebrachtes Bestimmungsmittel des atmosphärischen Sauerstoffgases ist das Stickstoffoxydgas, das bekanntlich schon in gewöhnlicher Temperatur den freien Sauerstoff sehr begierig zu der rothen dampfförmigen Salpetrigsäure anzieht. Da jedoch die Anwendung des Stickstoffoxydgases für die genaue Ausführung der Sauerstoffsbestimmung einige Schwierigkeiten hat und das Stickstoffoxydgas in seiner damit gesättigten Eisenvitriollösung die Eigenschaft beibehält, Sauerstoffgas anzuziehen, so wendet man eine derartige Flüssigkeit für die pneumatischen Untersuchungen dieser Art an. Man giebt diese Flüssigkeit in ein weithalsiges Glas und stürzt in die Oeffnung desselben und bis fast am Grund eine gleichmässig eingetheilte, mit Luft erfüllte Röhre, die mittels eines durchbohrten Korkes ziemlich luftdicht in den Flaschenhals eingesetzt wird. Man lässt dann das Ganze stehen, wobei die in der Röhre befindliche Luft nach und nach theilweise verschwindet; findet keine weitere Verminderung derselben statt, so wird die übrig gebliebene Luft als Stickstoffgas bestimmt, wobei man aber darauf zu sehen hat, dass Temperatur und Luftdruck, also auch die Tension des Wasserdampfes, bei Anstellung und bei Beendigung des Versuches ein und dieselbe sind. Da dieses aber gewöhnlich nicht zu ermöglichen ist, so muss man die bei Beendigung des Versuches stattfindende Temperatur, Tension des Wasserdampfes und den Luftdruck auf die bei der Anstellung stattgefundenen Verhältnisse nach den unten angegebenen Regeln zurückführen.

3) Das genaueste Hilfsmittel, den Sauerstoff in der atmosphärischen Luft vollständig zu binden und zum Verschwinden zu bringen, ist das Wasserstoffgas, indem dessen Verbindung mit dem Sauerstoff durch Verbrennen und zwar entweder rasch durch den elektrischen Funken oder langsamer durch fein zertheiltes Platin ausgeführt wird. Bei der raschen Verbindung durch den elektrischen Funken bedient man sich einer gleichmässig eingetheilten Glasröhre, die in der Nähe ihres zugeschmolzenen Endes mit zwei sich gegenüber stehenden, bis auf eine Linie sich nähernden, eingeschmolzenen Platindrähten und der eine dieser Drähte mit einem langen breiten Draht versehen ist, bei der langsameren aber einer gleichmässig eingetheilten Röhre, die an dem einen Ende durch eine Metallhülse verschlossen ist, in welcher sich ein hahnartiges Gedrehe befindet, das in einer Höhlung auf Platindraht befestigten Platinschwamm enthält, welcher durch Umdrehung im Inneren der Röhre frei gelegt oder abgeschlossen werden kann. Man füllt eine derartige Röhre, die mit Platin nach Abschluss desselben, mit Wasser und lässt nun an dem Ort, von dem man die vorhandene atmosphärische Luft untersuchen will, so viel davon herauslaufen, dass ohngefähr  $\frac{1}{4}$  der Röhre entleert, d. h. mit Luft angefüllt wird, stürzt die Röhre in ein weiteres, tiefes, mit Wasser erfülltes Cylinderglas, lässt ohngefähr die Hälfte der eingeschlossenen Luft reinen Wasserstoffgases zutreten, bestimmt die ganze Raummenge und nimmt nun entweder den verlängerten Draht um die Belegung einer mit Elektrizität beladenen Leidner Flasche, welche man, während dem die Röhre mit der anderen Hand frei im Wasser gehalten wird, mit dem Kopf dem entgegengesetzten Draht nähert, wo-

bei der elektrische Funken an diesen und von ihm innerhalb der Röhre nach dem anderen überspringt und das Gemenge entzündet, oder bringt den Platinschwamm durch Umdrehung mit dem Luftgemische in unmittelbare Berührung, wodurch die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem atmosphärischen Sauerstoffgas mehr oder minder schnell ausgeführt wird. Nach der Beendigung der Verbindung und der Abkühlung der zurückgebliebenen Luft wird die Raumverminderung derselben bestimmt und mit der Zahl 3 dividirt, wobei das Product die Raummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases ausdrückt. Es wären z. B. 50 Raumtheile atmosphärischer Luft in Untersuchung genommen und 25 Raumtheile Wasserstoffgases zugelassen, die Verminderung des Ganzen nach Ausführung des Versuches zu 31,5 Raumtheilen gefunden worden, so würde letztere Zahl durch 3 dividirt, 10,5 Raumtheile oder 21 Volumenprocente Sauerstoffgases ausdrücken und nahe dieser letzteren Zahl werden bei gehöriger Ausführung der Versuche die Volumenprocente an Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft stets gefunden werden. Findet man eine grössere Zahl bei den Versuchen mittels des elektrischen Funken, so kann man annehmen, dass während der Verbrennung durch die plötzliche Ausdehnung der eingeschlossenen Luft in Folge der hohen Temperatur ein Theil der unverbrannten Luft (des Stickstoffgases) aus der Röhre gestossen worden ist und man muss den Versuch mit einer geringeren Menge des Gasgemisches wiederholen.

In der neueren Zeit bestimmt man auch häufig die Menge des in einem gewissen Raum enthaltenen Sauerstoffgases dem Gewicht nach, indem man die atmosphärische Luft über einen leicht oxydirbaren und erhitzten Körper strömen lässt und nachher dessen Gewichtszunahme bestimmt.

Die Ermittlung des Wasserdunstes in der atmosphärischen Luft geschieht mittels der Hygrometer, die aber zum Theil so unsicher sind, dass sie sich gar nicht für die Bestimmung der Quantität brauchen lassen, zum Theil aber eine so genaue Beobachtung (und ausserdem eine weitläufige Berechnung) erfordern, dass man bei dem geringsten Fehler zu einem ganz falschen Resultat kommt. Den Gehalt an Kohlensäure findet man aus der Verminderung, die eine bestimmte Quantität atmosphärischer Luft in Berührung mit Kalk oder Kali erleidet; da jedoch die Menge der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft immer sehr gering ist, so müssen sehr grosse Quantitäten derselben dem Versuch unterworfen werden, wenn nur ein annäherndes Resultat erzielt werden soll. Ueberhaupt ist es zweckmässiger, die Kohlensäure dem Gewicht nach zu bestimmen und hiermit die Gewichtsbestimmung des Wasserdunstes und des Sauerstoffgases zu verbinden.

Die gleichzeitige Bestimmung des Wasserdunstes, der Kohlensäure und des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft erfordert einen complicirten, aber trotzdem billigen Apparat. Ein luftdichtes Fass oder Blechgefäss von ermitteltem Rauminhalt ist am Boden mit einem Hahn so versehen, dass eine in ihm befindliche Flüssigkeit vollständig abfliessen kann; unterhalb des Deckels enthält es ein etwas steigendes Rohr, welches mit einem Hahn versehen ist und nach aussen hin sich verengert; auf dem Deckel selbst ist eine verschliessbare Röhre zur Einfüllung des Wassers ange-

bracht. An die Verengung des oberen Hahnrohres wird mittels einer umschnürten Caoutchouc-röhre der verengerte Theil einer langen mit Kupferdrehspänen angefüllten und genau abgewogenen Glasröhre gesetzt und diese mit einer anderen, geglähtes Chlorcalcium enthaltenden Röhre verbunden, deren entgegengesetztes Rohr rechtwinkelig abgebogen in den einen Hals einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, die bis  $\frac{3}{4}$  mit gesättigtem Barytwasser angefüllt ist, so eingesetzt ist, dass es eben unter den den Verschluss bedingenden Kork reicht; in dem zweiten Hals der Woulff'schen Flasche befindet sich eine bis zum Grund des Barytwassers reichende, durch einen Kork eingefügte Röhre, deren äusserer rechtwinkelig gebogener Theil in eine andere, aber genau abgewogene, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre luftdicht eingesetzt ist. Nach der vollständigen Füllung des Fasses mit Wasser und der luftdichten Verschlussung der übrigen Theile des Apparates wird die Röhre, in welcher die Kupferdrehspäne befindlich sind, bis zum Glühen mittels einer hinreichend breitflämmigen Weingeistlampe, aber so erhitzt, dass die die Verbindung bedingenden Caoutchoucröhren oder Kerke nicht von der Hitze getroffen werden. Nach eintretendem Glühen der Kupferdrehspäne öffnet man die beiden Hähne am grossen Gefäss, den untern aber nur so weit, dass das Wasser nur in der Stärke einer schwachen Stricknadel oder in schnell auf einander folgenden Tropfen abfliessen kann. Durch diesen Abfluss des Wassers wird die atmosphärische Luft der Umgebung, zweckmässiger aber von ausserhalb des Arbeitsraums (weil hier durch die Verbrennung des Weingeistes Kohlensäure und Wasserdunst gebildet wird), zu welchem Zweck man an die äusserste Chlorcalciumröhre noch einen hinreichend langen Caoutchoucschlauch dicht befestigt, bestimmt, fürerst durch die Chlorcalciumröhre zu strömen, um hier den Wasserdunst abzugeben, dann in das Barytwasser zu treten, wo die Kohlensäure gebunden wird, von da über das Chlorcalcium zu streichen, an das sie den im Barytwasser aufgenommenen Wasserdunst wieder abgibt, dann die Kupferdrehspäne zu durchwandern, wo sie bei fortgesetztem glühendem Erhitzen das Sauerstoffgas verliert, um endlich als reines Stickstoffgas in das grosse Holz- oder Blechgefäss einzudringen. Nachdem aus diesem das Wasser vollständig abgeflossen ist, wird sofort der untere und obere Hahn desselben geschlossen und die Erhitzung der das Kupfer enthaltenden Röhre unterbrochen, der Apparat nach dem Erkalten der Kupfer-röhre auseinander genommen, die Woulff'sche Flasche gut verkorkt und der Ruhe überlassen und sowohl die das Kupfer, als auch die äusserste, das Chlorcalcium enthaltende Röhre mit allen den Theilen, die zuvor mit gewogen waren, auf ihre Gewichtszunahme schnell untersucht und diese für die Chlorcalciumröhre als Wasserdunst, für die Kupfer-röhre als Sauerstoff in Rechnung gebracht. Inzwischen hat sich das Stickstoffgas in dem grossen Gefäss abgekühlt und man bestimmt die dabei stattfindende Raumverminderung dadurch, dass man an den unteren Hahn ein Gefäss mit Wasser ansetzt und nun den Hahn öffnet, wobei so viel Wasser eintritt, als das Gas durch die Abkühlung dichter geworden ist. Um die Grösse der Verdichtung kennen zu lernen, wechselt man das an dem Hahn liegende Gefäss mit einem anderen, in kubische Zolle eingetheilten Gefäss und öffnet dann den oberen Hahn, wodurch das eingedrungene Wasser wieder abfliesst und seiner Raummenge nach bestimmt werden kann, die dann von dem Gesamtinhalt des grossen Gefässes abgezogen wird. Endlich giesst man den hellgewordenen Inhalt der Woulff'schen Flasche vorsichtig ab (das Abgegossene wird mit Barythydrat in Berührung gesetzt und wieder als Barytwasser benutzt), giesst auf den Bodensatz ausgekochtes Wasser und wiederholt das Abgiessen der hellgewordenen Flüssigkeit und Aufgiessen des Wassers, wobei aber jedesmal die Flasche gut verkorkt werden muss, so oft, bis das Abgegossene kaum noch alkalisch reagirt, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn vollständig aus, trocknet, glüht und wiegt ihn; er besteht aus koh-

lensaurem Baryt, der in 10 Granen 2,2336 Gran Kohlensäure enthält oder 3,51 corrigirten Kubikzollen Kohlensäuregases entspricht. Die Gewichtszunahme des Kupferrohrs drückt für jeden Gran derselben 2,382 corrigirter Kubikzolle Sauerstoffgases, die der Chlorcalciumröhre für jeden Gran der Gewichtszunahme 4,275 auf 0° C. und 336 Linien Barometerstandes berechneter Kubikzolle Wasserdunstes aus. Schliesslich wird die erhaltene Raummenge Stickstoffgases bloss in Betracht der Tension des Wasserdunstes corrigirt, die berechnete Raummenge des Sauerstoffgases und Wasserdunstes auf die Temperatur und den Luftdruck corrigirt, bei welchem das Stickstoffgas gemessen worden ist und das Ganze als gefundenes Resultat zusammengestellt.

In Betreff der Veränderlichkeit der Lufträume durch den Wechsel der Temperatur, des Luftdruckes und der Spannung durch Wasserdampf ist in der Wissenschaft die Annahme sanctionirt worden, das Gewicht der verschiedenen Gasarten für einen Raum zu bestimmen, den dieselben als vollkommen wasserfrei, bei 0° C. und bei einem Barometerstand von 336 Linien einnehmen würden. Da aber gewiss nur sehr selten die Menge irgend einer Gasart unter allen drei Verhältnissen gemessen wird, so muss man die Abweichung davon Berechnungen unterwerfen, um das gefundene Volumen auf diese Normalverhältnisse zu reduciren, was die Correction der Gasarten genannt wird, und der folgende Sätze zu Grunde liegen.

1) Alle Luftarten dehnen sich zwischen — 10 und + 100° C. ganz gleichmässig und zwar für jeden Grad des 100theiligen Thermometers um  $\frac{375}{100 \cdot 000}$  oder nahe  $\frac{1}{267}$  (genau  $\frac{1}{266,666}$  . . .) aus. Um nun die Dichtigkeit, die ein bei einer höheren oder niederen Temperatur gemessenes Gasvolumen bei 0° einnehmen würde, zu berechnen, wird zu der Zahl 267 die der über 0° liegenden Temperaturgrade addirt oder die der unter dieser Temperatur liegenden Grade abgezogen und das Verhältniss der gefundenen Zahl zu der das Normalverhältniss ausdrückenden Zahl (267) mit dem gefundenen zu dem gesuchten Volumen verglichen. Gesetzt, es wäre ein Gas bei + 20° C. zu 130 Raumtheilen gefunden worden, so hätte man

$$(267 + 20 =) 287 : 267 = 130 : x (= 121,6)$$

aufzustellen, wenn hingegen jene 130 Raumtheile bei — 9° gemessen worden wären,

$$(267 - 9 =) 258 : 267 = 130 : x (= 134,54),$$

in Rechnung zu bringen.

2) Das Volumen irgend eines Gases steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Luftdruck, d. h. es ist kleiner bei hohem, grösser bei niedrigem Luftdruck. Da nun der Luftdruck, welcher im luftleeren Raum (im Barometer) einer Quecksilbersäule von 28 Zoll oder 336 Linien Pariser Maasses das Gleichgewicht hält, als ein solcher mittlerer Stand am Meerufer für den Normaldruck bei der Bestimmung der Gasarten angenommen worden ist, so wird bei Gasmessungen der beobach-

tete Luftdruck zu dem Normaldruck mit dem beobachteten zu dem gesuchten Gasvolumen verglichen, nachdem dasselbe bereits nach den Wärmeverhältnissen reducirt worden ist. Es wären z. B. jene 130 Volumentheile bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . und 330 Linien Barometerstand gefunden worden, so hätte man, da

$$287 : 267 = 130 : 121,6 \text{ und}$$

$$336 : (336 - 6 =) 330 = 121,6 : x (= 119,42 \dots)$$

ist, für die Normalverhältnisse nur 119,42 Volumentheile zu berechnen, wenn jene aber bei  $-9^{\circ}\text{C}$ . und 342 Linien Barometerstand gemessen wären, so würde man

$$258 : 267 = 130 : 134,54 \text{ und}$$

$$336 : (336 + 6 =) 342 = 134,54 : x (= 136,94)$$

erhalten. — Bei Messungen von Gasarten über Quecksilber muss man, wenn der Stand desselben im Messgefäße höher als ausserhalb ist und diese nicht bis zum gleichen Niveau eingetaucht werden können, die Höhe dieser Quecksilbersäule bestimmen und die Linienzahl derselben, da sie einen soviel verminderten Luftdruck auf das eingeschlossene Gas bedingt, von der des beobachteten Barometerstandes abziehen, ehe die barometrische Correction ausgeführt wird.

3) Alle Luftarten nehmen in Berührung mit Wasser eine von den Temperaturverhältnissen abhängige Quantität Wasserdunstes auf und werden dadurch in ihrem Volumen vergrößert. Die Grösse dieser Ausdehnung, welche die Spannung oder Tension des Wasserdunstes genannt wird, ist gleich einem verminderten Luftdruck und zwar für Eisdunst von  $-10^{\circ}\text{C}$ . = 1,059 Linien einer Quecksilbersäule

„	„	„	—	5 <sup>o</sup> ,	=	1,486	„	„	„
„	„	„	—	0 <sup>o</sup> ,	=	2,073	„	„	„
„	Wasserdunst	„	+	5 <sup>o</sup> ,	=	2,887	„	„	„
„	„	„	+	10 <sup>o</sup> ,	=	3,963	„	„	„
„	„	„	+	15 <sup>o</sup> ,	=	5,425	„	„	„
„	„	„	+	20 <sup>o</sup> ,	=	7,383	„	„	„
„	„	„	+	25 <sup>o</sup> ,	=	9,961	„	„	„
„	„	„	+	30 <sup>o</sup> ,	=	12,338	„	„	„
„	„	„	+	35 <sup>o</sup> ,	=	17,703	„	„	„
„	„	„	+	40 <sup>o</sup> ,	=	23,161	„	„	„
„	„	„	+	45 <sup>o</sup> ,	=	30,540	„	„	„
„	„	„	+	50 <sup>o</sup> ,	=	39,409	„	„	„
„	„	„	+	60 <sup>o</sup> ,	=	64,400	„	„	„
„	„	„	+	70 <sup>o</sup> ,	=	101,810	„	„	„
„	„	„	+	80 <sup>o</sup> ,	=	155,910	„	„	„
„	„	„	+	90 <sup>o</sup> ,	=	233,880	„	„	„
„	„	„	+	100 <sup>o</sup> ,	=	336,000	„	„	„

Wenn also Luftarten über Wasser befindlich oder aus Wasser entwickelt worden sind, muss die durch den aufgenommenen Wasserdunst vergrösserte Raummengung nach der angegebenen Tension corrigirt werden. Diese Reduction verbindet man sogleich mit der barometrischen Correction, indem man das *minus* der Linienzahl am Barometer und die Zahl der Linien der bei der beobachteten Temperatur stattfindenden Wasserdunstension von dem normalen Luftdruck (von 336 Linien) abzieht und dann wie oben vergleichend rechnet. So wurden die thermometrisch corrigirten 121,6 (von den bei 20° C. beobachteten 130) Raumtheile einer Dunstension von = 7,383 Linien ausgesetzt, also, da der beobachtete Barometerstand 330 Linien beträgt,  $336 - 6 - 7,383 = 322,617$  als vergleichende Zahl zu setzen sein und dann 116,76 durchaus corrigirte Raumtheile erhalten, also nur ganz nahe  $\frac{9}{10}$  der gemessenen Raummengung einer Luft auf ihr Gewicht berechnet werden.

#### Ermittlung des Arsens.

Die Arsenverbindungen, bekannt nach ihren äusserst giftigen Wirkungen und in Künsten und Gewerben, auch als Vertilgungsmittel für Ratten, Mäuse u. s. w. vielfach im Gebrauch, geben sehr oft zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Anlass, die bei Erkenntniss gerichtliche Untersuchungen zur Folge haben, mit denen nicht selten Apotheker beauftragt werden. Da die Art der Verbindung des Arsens, mit der die Vergiftung stattgefunden hat, nicht immer als solche aufgefunden werden kann, so ist jetzt als Grundsatz maassgebend, dass eine Entscheidung und hiermit ein richterliches Erkenntniss oder schwurgerichtliches Votum von dem stattgefundenen Nachweis des reinen Arsens abhängig gemacht wird. Der Apotheker oder der mit der Untersuchung betraute Chemiker hat mit der strengsten Gewissenhaftigkeit dabei zu verfahren, dahin zu sehen, dass ihm die zur Untersuchung übergebenen Substanzen mit einem Amtssiegel verschlossen sind, und dass sie während der Untersuchung für Jedermann unzugänglich bleiben, auch das Arbeitslocal während seiner etwaigen Abwesenheit sicher verschlossen ist, muss von der absoluten Reinheit seiner Reagentien und der bei der Untersuchung in Anwendung kommenden Geräthschaften überzeugt sein und darf sich, wenn er wirklich Arsen aufgefunden hat, weder durch Interesse noch durch Aengstlichkeit verleiten lassen, die gefundenen Resultate zu verleugnen oder zu bemänteln. Dem mit der Untersuchung beauftragten Sachverständigen müssen aber auch alle verdächtigen Gegenstände, wie Speisen und Getränke, das Ausgebrochene der Vergifteten und der Mageninhalt der Verstorbenen übergeben wer-

den, damit er alle diese Theile der chemischen Untersuchung unterwerfen kann.

Diese Untersuchung beginnt mit einer genauen Besichtigung der in einem flachen Gefäss ausgebreiteten Substanzen; was in denselben Aussergewöhnliches und Grobkörniges beobachtet wird, ist herauszunehmen, mit reinem Wasser abzuspülen, zu trocknen und zu wiegen, das Gewicht aber zu bemerken. Sind diese ungewöhnlichen Körper weiss, so kann man bei einer stattgefundenen Vergiftung auf Arsenigsäure folgern, weil diese, im gemeinen Leben weisser Arsenik benannt, gewöhnlich zu Vergiftungen an sich selbst oder an Anderen angewendet wird. Zur Constatirung dieser Folgerung stellt man mit sehr geringen Quantitäten des aufgefundenen festen Körpers auf trockenem und auf nassem Weg folgende Versuche dar.

1) Eine Probe dieses Körpers wird in den engsten Theil einer kleinen, an dem einen Ende zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgezogenen Glasröhre und in dem darüber befindlichen etwas weiteren Theile frisch geglühte Kohle in einigen Splintern gegeben und der die Kohle enthaltende Theil durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und darin erhalten, während nun auch der Theil der Röhre, wo der fragliche Körper liegt, durch die Flamme einer zweiten Weingeistlampe erhitzt wird. Ist der Körper wirklich Arsenigsäure, so wird er verflüchtigt und sein Dampf beim Streichen über die glühende Kohle zu Arsen desoxydirt, das als ebenfalls bei dieser Temperatur dampfförmig sich an dem kalten Theil der Röhre zu einem spiegelnden Metallring absetzt, welcher, wenn der engere Theil der Röhre nach der Abkühlung abgeschnitten und die Kohle entfernt wird, bei weiterer Erhitzung der schief gehaltenen Röhre unter Entwicklung des Knoblauchgeruches wieder zu Arsenigsäure verbrennt, die bei hinreichend langer Röhre sich in dem kälteren Theil als ein weisses Sublimat verdichtet.

2) Eine andere Probe des fraglichen Körpers wird mit der hinreichenden Menge Wassers bis zur vollständigen Lösung gekocht; ist er Arsenigsäure, so giebt die in Proberöhren vertheilte Lösung

- a. mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung oder Trübung, die auf Zusatz von Schwefelammonium oder reinen und kohlensauren Alkalien vollständig wieder verschwindet,
- b. mit einem Ueberschuss von Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der sich in der eigenen Probeflüssigkeit, d. h. in freier Arsenigsäure, und in Ammoniak, auch etwas in Chlornatrium und Salpeter löst,
- c. mit Chlorbaryum (nach stattgefundener Neutralisation der Probeflüssigkeit durch Ammoniak) einen weissen Niederschlag,
- d. mit schwefelsaurem Kupferoxyd (in der ebenfalls durch Ammoniak neutralisirten Probeflüssigkeit) einen schön zeisig-grünen Niederschlag, der in Ammoniak und den anderen Alkalien, so wie auch in Säuren löslich ist, und
- e. mit salpetersaurem Silberoxyd, das in der natürlich sauren Probeflüssigkeit eine gelbe Trübung, in der durch Ammoniak neutralisirten einen gelben Niederschlag, der von Ammoniak und von Salpetersäure gelöst wird, und
- f. in dem in Thätigkeit begriffenen Marsh'schen Apparat ein Wasserstoffgas, das an der Luft entzündet mit weissem Licht und unter Verbreitung eines weissen Rauches verbrennt und bei Abschluss der Luft erhitzt in sich verdichtendes und dann spiegelartig glänzendes Arsen und Wasserstoffgas zerfällt.

Der erwähnte Marsh'sche Apparat kann auf die Weise zusammengesetzt werden, dass man in eine kleine Woulff'sche Flasche, in welche chemisch

reines Zink gegeben worden ist, einerseits einen langröhrigen Trichter bis an den Boden, andererseits eine sehr kurze, ausserhalb rechtwinkelig gebogene Röhre einsetzt (statt der Woulff'schen Flasche kann man sich eines weithalsigen Kolbens oder dergl. mit einem zweimal durchbohrten Kork bedienen); mit dem äusseren Schenkel wird ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr und mit diesem eine sehr lange Gasleitungsröhre, die zu einer engen Spitze ausgezogen ist, verbunden. Ist die ganze Vorrichtung dicht verbunden, so giesst man durch den langröhrigen Trichter eine kleine Portion eines erkalteten Gemisches aus 1 Theil chemisch reiner Schwefelsäure und 5 bis 6 Theilen reinen Wassers; das dadurch in Freiheit gesetzte reine Wasserstoffgas verdrängt die atmosphärische Luft und entlässt in der Chlorcalciumröhre den Wasserdunst, so dass es vollkommen trocken durch die lange Röhre geht. Sobald man sich nach der S. 224 angegebenen Prüfungsweise überzeugt hat, dass nur Wasserstoffgas im Inneren des Apparates enthalten ist, ermittelt man die Reinheit desselben dadurch 1., dass man es an der Spitze der Röhre entzündet, wobei es eine Flamme geben muss, die kaum wahrnehmbar sein, durchaus keinen sichtbaren und riechenden Dampf verbreiten und gegen einen schwachen kalten Porzellanscherben gehalten, an diese nichts Anderes, als Wasser verdichten darf, und 2., dass man irgend einen Theil der langen Röhre durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, wobei in der Röhre Nichts wahrgenommen werden darf. Tritt in dem einen oder anderen Fall und besonders bei dem Erhitzen der Röhre in dieser Etwas auf, so ist das Zink oder die Schwefelsäure nicht rein und wenn auch die Verunreinigung nicht in Arsen besteht, so giebt doch der darauf anzustellende Versuch kein sicheres Resultat. Man muss dann die Materialien, die Schwefelsäure und das Zink, nach den S. 283 und 379 gemachten Angaben reinigen, resp. darstellen, bis man Präparate erhält, die in Betreff des aus ihnen zu entwickelnden Wasserstoffgases allen Anforderungen entsprechen. Chemisch reines Zink, welches bereits zu einem Versuch gedient hat, in welchem wirklich Arsen gefunden worden, ist für spätere Prüfungen darauf untauglich, da es trotz der Bildung von Arsenwasserstoff doch auch eine Portion Arsen aufnimmt, das bei den späteren Arbeiten mit verdünnter Schwefelsäure als Arsenwasserstoff auftritt.

Wenn man die vollkommene Ueberzeugung erlangt hat, dass unter gegebenen Verhältnissen reines Wasserstoffgas resultirt und die Entwicklung desselben, sein Verbrennen an der Spitze der langen Röhre und das Glühen eines Theiles derselben im Gang ist, so giesst man von der unter 2 (S. 881) angeführten Lösung einige Tropfen durch den langröhrigen Trichter in das Entwicklungsgefäss. Ist in dieser Lösung Arsenigsäure (oder Arsensäure oder ein Salz beider Säuren) enthalten, so treten fast augenblicklich sehr charakteristische Erscheinungen auf; die Flamme des Wasserstoffgases wird weiss, verbreitet einen weissen knoblauchartig riechenden Dampf, der sich an kalten Gegenständen zu einem weissen Mehl verdichtet, und ein gegen und in die Flamme gehaltener Porzallanscherben wird an der betroffenen Stelle mit einem metallischen Anflug bedeckt, während sich in der Röhre kurz hinter der glühenden Stelle ein metallisch spiegelglänzender Ring absetzt. In diesem Fall setzt man von der Lösung der Arsenigsäure (oder des oxydirten Arsen) unter fortwährender, nicht zu stürmischer Entwicklung des Wasserstoffgases in kleinen Portionen zu dem Gemische und erhitzt die lange Röhre von hinten nach vorn hin an verschiedenen Stellen, um möglichst viele der spiegelglänzenden Ringe darin absetzen zu lassen, die nach Beendigung der Arbeit durch Zerschneiden der Röhre gesondert und zum Theil weiter geprüft, zum Theil der richterlichen Behörde mit dem schriftlichen Aufsatz über den Gang und die Resultate der Untersuchung übergeben werden.

Wird bei der Ocularinspection ein anderer verdächtiger weisser oder farbiger Körper in den Speisen, Getränken u. s. w. gefunden, so wird er eben-

falls möglichst gesondert, abgewaschen, getrocknet und gewogen; ist er ein arsenigsäures oder arsensaures Salz oder ein Schwefelarsen, so wird ersteres ebenfalls auf die angegebene Weise nach der Lösung eines geringen Theiles des gefundenen Körpers in Salzsäure im Marsh'schen Apparat, letzteres aber auf die S. 884 angegebene Weise untersucht.

Es mögen nun bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände fremde ungewöhnliche Körper aufgefunden worden sein oder nicht, so muss in jedem Fall der Gegenstand einer weiteren Untersuchung unterworfen werden, da die Arsenverbindungen zum Theil durch die Gegenwart des Wassers, zum Theil durch die anderen Substanzen gelöst oder auch so fein zertheilt sein können, dass ihre mechanische Absonderung unmöglich ist.

Hat man es mit einer reinen farblosen Flüssigkeit zu thun, so ist die Nachweisung der etwa vorhandenen Arsenigsäure und Arsensäure oder der vorhandenen Salze dieser Säuren leicht auszuführen, wenn nicht zugleich Stoffe vorhanden sind, welche die Reactionen mit den einen oder anderen der bezüglichen Reagentien aufheben. Solche Stoffe sind Salpeter, Kochsalz und Salmiak, welche die Erscheinungen durch Kalkwasser oder Metallsalze verhindern; aber in solchen Fällen giebt die Prüfung im Marsh'schen Apparat und das Resultat derselben den Ausschlag. In Betreff der Arsenigsäure unterwirft man kleine Quantitäten der hellen Flüssigkeit den Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Kalkwasser, Chlorbaryum, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd, wobei man jedoch, im Fall die Arsenigsäure mit einer Base verbunden ist, die Schwefelwasserstoffreaction in der mit Salzsäure angesäuerten Probe vornehmen muss; schliesslich wird die Prüfung im Marsh'schen Apparat angestellt. Bei der Vermuthung, dass die Vergiftung mit Arsensäure oder einem arsensauren Salz stattgefunden habe, prüft man die Flüssigkeit mit den unten angegebenen Reagentien und ebenfalls im Marsh'schen Apparat.

Selbst in ziemlich farbigen Flüssigkeiten, z. B. im Kaffee oder Bier, lässt sich mikrochemisch sehr leicht auf die Gegenwart von Arsenigsäure durch deren Reaction gegen Schwefelwasserstoff folgern. Wenn man nemlich mit einer derartig verdächtigen Flüssigkeit einen Streifen weissen Papiers benässt, so erscheint dieses nur sehr wenig gefärbt, wird aber bei Gegenwart von Arsenigsäure gelb, wenn man ihn in einen mit Schwefelwasserstoffgas erfüllten Raum hält und verliert diese Gelbfärbung wieder, wenn man ihn in einen Raum taucht, der ammoniakalische Dünste enthält. Auch im Marsh'schen Apparat lässt sich in solchen farbigen Flüssigkeiten das etwa vorhandene Arsen noch nachweisen, wenn dieselben nicht durch einen Gehalt gewisser organischer Stoffe die Eigenschaft haben, stark und in zusammenhängenden Blasen aufzuschäumen.

Bei verdächtigen Gegenständen, in denen durch die Ocularinspection fremde Körper gefunden, oder in Folge ihrer Beschaffenheit die Reagentien gar keine oder nur sehr ungenügende Aufschlüsse geben, muss man dieselben in einer Weise behandeln, dass die fremden giftigen Körper (das Arsen) chemisch isolirt oder in neue Verbindungen, die leicht zu untersuchen sind, verwandelt werden. Dieses kann nach verschiedenen Methoden geschehen.

1) Der zu untersuchende Gegenstand wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, bis die gerinnbaren Theile gehörig abgeschieden sind und die Flüssigkeit sich hell durchsehen lässt, worauf das Gemische mit Salpetersäure schwach übersäuert und nach dem Erkalten durchgeseiht, das Filtrat aber durch kohlensaures fast neutralisirt und mit einer grossen Menge Kalkwassers vermischt, in einem verschlossenen Gefäss der Ruhe überlassen wird. Der hierbei sich bildende (aus arsenigsäurem oder arsensaurem Kalk bestehende) Niederschlag wird nach dem Abgiessen der hellen Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und mit  $\frac{1}{3}$  Kohlenpulvers vermenget, in einem lang-

halsigen Kolben der Erhitzung unterworfen, wobei jener, wenn er wirklich aus den genannten Salzen besteht, zersetzt wird und Arsen ausgiebt, das sich in dem kalten Hals des Kolbens verdichtet.

Diese Methode ist unzweckmässig, besonders wenn nur geringe Mengen Arsens vorhanden sind, weil der arsenigsaurer Kalk in dem vorhandenen Salpeter etwas löslich ist. Es ist daher besser, wenn einmal das Köthen der verdächtigen Substanzen mit Kalilauge gewählt worden ist, die alkalische Abkochung mit Salzsäure zu übersäuern und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, wodurch vorhandener Arsen als Schwefelarsen gefällt wird.

2) Der verdächtige Gegenstand wird mit wässriger Salzsäure gekocht, wodurch ein grosser Theil der organischen Stoffe gerinnt und die etwa vorhandene fein pulverige Arsenigsäure oder deren Salz in Lösung kommt; aus dem Filtrat wird nun durch lauges fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Schwefelarsen abgeschieden, das, wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und selbst mit durch das Filter geht, beim Zusatz von etwas Kochsalz sich aber leicht absetzt und auf dem Filter sammeln lässt.

3) Die zweckmässigste Methode zur Behandlung der verdächtigen Gegenstände besteht darin, dass man sie entweder portionenweisem Zusatz von Königswasser erhitzt oder in Wasser vertheilt mit Chlorgas behandelt und zwar in beiden Fällen so lange, bis alle organische Materie zerstört ist. Hierbei wird jede Verbindung des Arsens, wenn sie es nicht schon ist, in Arsenigsäure verwandelt, die leicht in dem vorhandenen Wasser löslich ist. Die Flüssigkeit wird nach dem Aufkochen durchgeseiht, das erkaltete Filtrat durch Ammoniak neutralisirt, hierauf mit überschüssigem Schwefelammonium einige Stunden hindurch in einem verschlossenen Gefäss digerirt und dann mit so viel Salzsäure in kleinen Portionen vermischt, als noch ein Aufbrausen und eine Fällung stattfindet, dann der Ruhe überlassen und der von der hell gewordenen Flüssigkeit getrennte Bodensatz auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und als Schwefelarsen in weitere Untersuchung genommen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Schwefelarsen, so wie auch die gelben festen Körper, die bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände, (die gelben Farben auf Conditorwaaren u. s. w.) wurden früher auf folgende Weise weiter untersucht. Man zerreibt die getrockneten Niederschläge oder gefundenen fremden gelben Körper zu einem feinen Pulver und vermengt sie mit ihrem gleichen Gewicht trocknen kohlen-sauren Natrons und dem halben Gewicht Kohlenpulvers, giebt das Gemenge in eine lange Glasröhre, bei grösseren Quantitäten auch in einen langhalsigen Kolben, und unterwirft es einer langsam gesteigerten Erhitzung. Bestehen die Niederschläge oder die fremden Körper aus Schwefelarsen, so tritt bei der erhöhten Temperatur dessen Schwefel an das Natrium, dagegen der Sauerstoff des Natrons an das Arsen zu Arsenigsäure, die aber wiederum den Sauerstoff an die Kohle abgiebt, so dass zuletzt Schwefelnatrium, reines Arsen, Kohlensäure und Kohlenoxyd resultiren, von denen ersteres mit dem Ueberschuss an Kohle im Rückstand verbleibt, Arsen sich verflüchtigt, aber an dem kälteren Theil des Gefässes wieder verdichtet, und Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Der Theil der Glasröhre oder des Kolbens, an dem das Arsen festsitzt, wird nach dem Erkalten vorsichtig abgesprengt und sein Inhalt zum Theil näher geprüft und zum Theil als Befund der richterlichen Behörde mit übergeben.

Bei den Fällungen der mit Kalilauge, Salzsäure, Königswasser oder Chlor behandelten Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff wird nicht selten eine gelbe organische Materie mit niedergeschlagen, die, wie überhaupt die Gegenwart aller organischen Stoffe, also auch der gelben Substanz aus den verdächtigen Gegenständen, Conditorwaaren u. s. w. bei dem angegebenen Ab-

scheidungsverfahren des Arsens störend einwirken oder zu Täuschungen Anlass geben können, indem sie Verkohlungsproducte geben, welche entweder den metallischen Glanz des Arsens maskiren oder selbst von schwarzglänzender Beschaffenheit sind. Um diesen Täuschungen vorzubeugen, behandelt man jetzt die gelben Niederschläge, alle fremden gelben Körper, den Ueberzug der Conditorwaaren, die übrigen arsenhaltigen Farben, überhaupt alle auf Arsen verdächtigen Gegenstände in folgender Weise: 1 Theil der fein zerriebenen Substanz wird mit 4 Theilen Salpeterpulvers und 1 Theil kohlensauren Kalis innigst vermengt, das Gemische zu kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten Porzellantiegel gegeben und das Ganze zuletzt so lange geglüht, bis der Inhalt des Tiegels im ruhigen Fluss ist. Hierbei werden durch die Salpetersäure der Schwefel, das Arsen, alle etwa vorhandenen Metalle und die brennbaren Bestandtheile der organischen Materie vollkommen oxydirt und die gebildete Arsensäure und Schwefelsäure, so wie auch erzeugte Kohlensäure verbinden sich mit dem Kali des Salpeters, während die Metalloxyde am Boden abgesondert (und für sich untersucht) werden. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gelöst und das genau durch Salpetersäure neutralisirte Filtrat auf Arsensäure mit folgenden Reagentien geprüft:

- a. mit Schwefelwasserstoff, welcher in der angesäuerten Lösung, besonders nach der Digestion oder Erhitzung, einen gelben, in reinen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien löslichen Niederschlag giebt;
- b. mit Kalkwasser, durch welches in der neutralen Lösung ein weisser, in Säuren und Ammoniaksalzen löslicher Niederschlag gebildet wird;
- c. mit Chlorcalcium, welches neben schwefelsaurem Kalk aus der neutralen Lösung ebenfalls arsensauren, in Säuren und Ammoniaksalzen löslichen arsensauren Kalk niederschlägt;
- d. (mit schwefelsaurem Kupferoxyd, durch welches in der neutralen Lösung ein blaugrünlcher, in Alkalien und Säuren löslicher Niederschlag gebildet wird, und
- e. mit salpetersaurem Silberoxyd, das in der neutralen Lösung einen braunrothen, in Säuren und Alkalien löslichen Niederschlag verursacht.

Nach diesen Prüfungen behandelt man endlich die Lösung im Marsh'schen Apparat und sucht in der langen Röhre möglichst viele spiegelglänzende Metallringe durch Erhitzen an den betreffenden Stellen abzusetzen, um diese dann zum Theil auf Arsen zu prüfen, zum Theil dem Gerichtshof zu übergeben. Diese Anflüge sowohl, als auch die metallglänzenden Abscheidungen von Arsen bei der Zersetzung des Kalksalzes mit Kohle oder des Schwefelarsens mit kohlensaurem Natron und Kohle müssen gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie hierin sehr leicht oxydiren und unscheinbar werden.

Die wichtigsten Reactionen, durch welche constatirt wird, dass der metallglänzende Anflug aus Arsen besteht, sind folgende:

- 1) er ist bei Abschluss der Luft unveränderlich und lässt sie von einem zu einem anderen kälteren Ort verflüchtigen;
- 2) er verbrennt beim Erhitzen unter dem Zutritt der Luft in einer schief gehaltenen offenen Röhre unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches zu weisser Arsenigsäure, welche nach dem Lösen in Wasser mit Reagentien die S. 881 beschriebenen Erscheinungen giebt;
- 3) er verwandelt sich beim Erhitzen mit Königswasser in Arsensäure, die nach der Entfernung der Säure, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Kali die oben beschriebenen Erscheinungen zeigt;
- 4) er löst sich sehr leicht in einer Chlorkalklauge, wodurch er sich von

dem unter gleichen Umständen aus Antimonverbindungen erhaltenen Anflug unterscheidet, worüber noch im Nachstehenden zu vergleichen ist.

#### Ermittlung des Antimons.

Das Antimon und seine Verbindungen finden nur in einzelnen Fällen eine technische Verwendung, so dass sie wohl nur selten zu Vergiftungen Anlass geben oder zu verbrecherischen Zwecken dienen können. Ausserdem haben seine giftigsten, nemlich die löslichen Verbindungen nicht allein einen so ekelhaften metallischen Geschmack, dass dadurch schon bei kleinen Dosen die damit verunreinigten oder absichtlich vermischten Speisen und Getränke dem Geniessenden Widerwillen erregen, sondern auch so bedeutende brechenerregerische Eigenschaften, dass sie selbst nach dem Genuss bald wieder entleert, d. h. ausgebrochen werden. Trotzdem können unabsichtliche oder verbrecherische Vergiftungen durch Antimon vorkommen und zwar gewöhnlich mit demjenigen Antimonialpräparat, welches unter dem Namen Brechweinstein bekannt ist, oder mit antimonhaltigen Metallgefässen, in welchen Wein längere Zeit gestanden hat und genossen wird. Jedoch ist das Auffinden von Antimon in dem Erbrochenen der Erkrankten oder in dem Mageninhalte der Verstorbenen nicht immer ein Beweis einer damit beabsichtigten oder zufällig stattgefundenen Vergiftung, sondern es kann in diese Gegenstände durch Verordnung des Arztes in Folge von Krankheitserscheinungen, die eine Gabe von Brechweinstein indiciren, gelangt sein, und es hat der mit der Untersuchung beauftragte Sachverständige insbesondere dahin zu sehen, dass er die Merkmale zwischen Antimon und Arsen klar darlegt.

Bei der Ermittlung des Antimons hat man, je nachdem dasselbe als eine lösliche oder als eine unlösliche Verbindung in den darauf verdächtigen Gegenständen enthalten ist, verschieden zu verfahren. Im ersteren Fall sind die Speisen und Getränke, wenn diese nicht heller Beschaffenheit sind, das Erbrochene oder der Mageninhalte mit Wasser zu digeriren und zu erschöpfen; das Ganze wird auf ein Seihetuch gebracht und die durchgelaufene Flüssigkeit nöthigen Falles durch Papier filtrirt. Ein sehr kleiner abgewogener Theil des Filtrates wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; wird durch diesen eine orange-rothe Fällung veranlasst, die nicht wieder bei Zusatz von Ammoniak, wohl aber bei dem von Schwefelammonium verschwindet, so kann daraus auf die Gegenwart einer löslichen Antimonverbindung gefolgert werden. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wird ein anderer Theil der filtrirten Flüssigkeit zu kleinen Quantitäten in den in Thätigkeit gesetzten Marsh'schen Apparat gegeben; erhält die fast farblose Flamme des brennenden Wasserstoffgases einen weissen Glanz und verbreitet sie einen dicken Rauch, ohne dass der knoblauchartige Geruch auftritt, so kann man von der Gegenwart des Antimons überzeugt sein. Zur vollkommenen Sicherstellung desselben und zur gleichzeitigen Nachweisung von etwa vorhandenem Arsen muss man aber in der am Marsh'schen Apparat befindlichen Röhre einen möglichst langen metallischen

Anflug (von Antimon und Arsen) niederschlagen, indem man unter Nachgiessen kleiner Portionen der zu prüfenden Flüssigkeit und der zur Wasserstoffentwicklung nöthigen verdünnten Schwefelsäure die Röhre kurz von ihrer Spitze weg nach der Chlorcalciumröhre zu langsam streichend durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt. Nachdem die Röhre auf diese Weise innerlich in Folge der Zersetzung des Antimon- (und Arsen-) Wasserstoffgases metallisch überzogen ist, lässt man sie erkalten, nimmt sie ab und schneidet sie in zwei verschieden lange Stücke. Das kürzere Stück taucht man in eine Chlorkalklösung, in welcher das etwa vorhandene Arsen gelöst, dann aber auch mechanisch das Antimon losgerissen wird; man prüft die helle Flüssigkeit durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser und etwas Salzsäure, wodurch das etwa vorhandene Arsen als gelbes, in reinem und geschwefeltem Ammoniak lösliches Schwefelarsen gefällt wird, während der nur mechanisch abgerissene Theil des Röhrenanfluges gehörig mit Wasser abgewaschen und in Königswasser gelöst mit Schwefelwasserstoffwasser auch ohne Zusatz von Salzsäure und ohne Kochen mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen, nicht in reinem, wohl aber in geschwefeltem Ammoniak löslichen Niederschlag geben muss. Um aber allen Zweifeln vorzubeugen und Antimon von dem Arsen genau zu trennen und zu bestimmen, wird der längere Theil der mit dem metallischen Anflug versehenen Röhre an das Chlorcalciumrohr eines genau wie der Marsh'sche Apparat eingerichteten, Schwefeleisen enthaltenden Gasentwicklungsapparates gesetzt, hierin durch Nachgiessen von verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dann, nachdem durch dieses alle atmosphärische Luft des Apparates verdrängt worden, durch die Flamme einer Weingeistlampe gegen den Strom hin erhitzt, wobei sich das Antimon und Arsen mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffes unter Freiwerden von Wasserstoff verbinden. Sind jene Stoffe vollkommen geschwefelt, was sich durch das Verschwinden des Metallglanzes kund giebt, so lässt man die Röhre erkalten, nimmt sie dann ab und setzt sie nun an einem dem vorigen gleich eingerichteten Apparat, in dem aus Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung Salzsäuregas ausgetrieben wird, das beim Streichen über das Chlorcalcium die Wasserdämpfe verliert; an dem äusseren, ursprünglich etwas gebogenen Theil der die geschwefelten Stoffe enthaltenden Röhre legt man eine Kugel mit etwas Wasser; so wie das Salzsäuregas einströmt, tritt es nur mit dem Schwefelantimon in Wechselwirkung und es entsteht äusserst flüchtiges Antimonchlorür (das nach dem Wasser übergeht und hier in Antimonoxychlorür und Salzsäure zerfällt) und Schwefelwasserstoff, (der sofort wieder auf das Antimonoxychlorür schwefelnd wirkt), während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt, das aus der erkalteten Röhre durch Eintauchen in Ammoniak gelöst wird. Jede der geschiedenen Schwefelverbindungen wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron eingeschmolzen, in Wasser gelöst, das Filtrat angesäuert und im Marsh'schen Apparat zu Antimon und Arsen reducirt.

Wenn die verdächtigen Gegenstände von solcher Beschaffenheit sind, dass sie mit Wasser nur dunkelfarbige oder trübe, nicht filtrirbare Flüssigkeiten geben, diese auch nicht zur Prüfung im Marsh'schen Apparat geeignet sind, so sucht man für den Fall, dass unlösliche Antimonverbindungen vorhanden sein sollten, durch Schlemmen mit Wasser die leichteren von den schwereren zu trennen, und letztere für sich zu untersuchen. Ist aber keine Scheidung durch Lösen oder Schlemmen möglich, so wird ein Theil des verdächtigen Gegenstandes vollkommen eingetrocknet, fein zerrieben und mit dem gleichen Gewicht kohlen-sauren Kalis und der 4fachen Menge gepulverten Salpeters innigst vermengt, das Gemische zu kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel getragen, schliesslich bis zum ruhigen Fluss erhitzt und die erkaltete Masse, welche bei Gegenwart von Antimon jedenfalls antimonsaures

vielleicht auch arsensaures Kali enthält, in Wasser gelöst, wobei etwa vorhandene Metalle als Oxyde (die näher untersucht werden) zurückbleiben oder (wie Chrom oder Mangan) farbige Lösungen bedingen. Die farbige Lösung wird durch die leichte Zersetzbarkeit und das Verschwinden der Farbe bei Berührung mit organischen Körpern auf Mangan und in dem neutralisirten Zustand durch Bleisalze auf Chromsäure geprüft und aus ihrer Antimonsäure nebst etwa vorhandenem Zinnoxid durch Uebersättigen mit Salpetersäure abgeschieden. Dieser Niederschlag ist dann nur als Zinnoxid zu betrachten, wenn er in dem Wasserstoffgas des Marsh'schen Apparates keine Veränderung beim Anzünden oder Erhitzen veranlasst, enthält aber Antimonsäure oder besteht allein daraus, wenn das Gas mit weissem Licht und Rauch verbrennt und beim Erhitzen in der Röhre einen Metallanflug giebt. Die Flüssigkeit, aus welcher durch die Salpetersäure die Antimonsäure (und das Zinnoxid) abgeschieden worden ist, wird neutralisirt und auf Arsensäure durch die dort angegebenen Reagentien, besonders aber im Marsh'schen Apparat untersucht.

Hat man bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände unlösliche aussergewöhnliche Körper gefunden, so kann man diese, überhaupt alle auf Antimon zu untersuchenden Körper, auch dadurch schnell auf Antimon prüfen, dass man sie getrocknet und zerrieben mit Soda vermengt auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt; entsteht hierbei ein weisser Beschlag und ein sprödes Metallkorn, das bei der Lösung in concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit giebt, welche in reines Wasser geträpelt, eine weisse Fällung verursacht, aber in einer Lösung von Weinstein und Weinsäure keine Veränderung hervorbringt, jener weisser Niederschlag aber, sowie auch diese weinsäure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff orange gefärbt oder gefällt wird, so kann man mit Sicherheit auf Antimon schliessen und dieses aus einem Theil der weinsäuren, noch nicht mit Schwefelwasserstoff vermischten Flüssigkeit durch die Prüfung im Marsh'schen Apparat nachweisen.

#### Ermittlung des Phosphors.

Durch die sehr häufige Verwendung des Phosphors zur Darstellung der zum Vergiften von Ratten und Mäusen dienenden Phosphorlatwerge und besonders in Folge der Fabrikation der Jedermann zugänglichen Streichzündhölzer spielt der Phosphor in der Neuzeit bei fahrlässigen oder absichtlichen Vergiftungen eine sehr berückichtigte Rolle und es ist seine Ermittlung nicht selten der Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen.

In den auf Phosphor verdächtigen Gemischen, wie Speisen und Getränken, in dem Erbrochenen und in dem durch den Stuhlgang Entleerten der Erkrankten oder im Mageninhalt der Verstorbenen wird der Phosphor nicht selten schon dadurch erkannt, dass derartige Gegenstände beim Vertheilen auf flachen Gefässen und schwachen Erwärmen im Dunkeln einzelne stark leuchtende Stellen zeigen oder auf der ganzen Oberfläche schwach leuchten. Im ersteren Fall sucht man die leuchtenden Stellen mit einer Pincette oder einem Löffel herauszunehmen und bringt sie in kaltes Wasser, womit sie etwas abgespült und dann darin so weit erhitzt werden, dass der Phosphor schmilzt und zu grösseren Tropfen zusammentritt, die nach dem Erkalten leicht gesondert und bei den so charakteristischen Eigenschaften des Phosphors gar nicht verkannt werden können. — Findet jedoch an den verdächtigen Gegenständen nur ein gleichmässiges schwaches Leuchten statt, so dass keine Absonderung einzelner Theile erfolgreich sein würde, so muss man jene in einem verschlossenen Gefäss mit so viel Aether

anhaltend schütteln, dass dieser sich in der Ruhe wenigstens zum Theil wieder absondern kann: in dieser abgegossenen ätherischen Schicht lässt sich der Phosphor dadurch nachweisen, dass einzelne Tropfen auf Papier gebracht, nach dem Verdampfen des Aethers eine Entzündung veranlassen, indem der Phosphor dabei so fein zertheilt hinterbleibt, dass er sich an der Luft sehr rasch und unter Entflammung oxydirt. Wenn aber nur sehr geringe Mengen Phosphors und zugleich in Aether lösliche Stoffe, z. B. Fett, vorhanden sind, so kann jener dadurch so maskirt werden, dass er weder in der erwärmten Substanz noch in dem ätherischen Auszug leuchtet. In solchen Fällen soll selbst  $\frac{1}{140000}$ , also auf 18 Pfund der verdächtigen Substanz 1 Gran Phosphors noch dadurch nachzuweisen sein, dass man jene schwach mit Schwefelsäure angesäuert und in Berührung mit einem Stück Schwefels in einer Retorte mit Vorlage  $\frac{1}{4}$  Stunde hindurch kocht. Nach dem Erkalten wird der Schwefel gesondert, abgewaschen und getrocknet, worauf man ihn im Dunkeln bis auf 50 bis 60° C. erwärmt, wobei er, weil er den Phosphor aus dem Gemische angezogen hat, leuchtet, so wie er auch, wenn er nur 1% Phosphors enthält, schon ohne Erwärmung an der Luft raucht und sich beim Uebergießen mit salpetersaurer Silberoxydlösung grünlich schwarz färbt. Zur Sicherstellung der Gegenwart von Phosphor im Schwefel wird derselbe mit Salpetersäure behandelt, wodurch der Phosphor nebst dem Schwefel oxydirt und Phosphorsäure und Schwefelsäure gebildet und in der von der freien Salpetersäure befreiten und mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch nachgewiesen wird, dass sie mit schwefelsaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag und dass sie nach dem Eintrocknen mit Borsäure vor dem Löthrohr eingeschmolzen und mit einem Eisendraht in Berührung gebracht, ein sprödes magnetisches Korn von Phosphoreisen giebt. Auch das wässerige Destillat von dem verdächtigen Gemische mit Schwefel kann eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors enthalten, in welchem Fall es mit Salpetersäure eingedampft und durch Ammoniak neutralisirt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd giebt.

Wenn der auf Phosphor verdächtige Gegenstand lange Zeit an der Luft gestanden hat, so kann wirklich vorhandener Phosphor sich bereits so weit oxydirt haben, dass seine Nachweisung in Substanz oder durch Binden an Schwefel unmöglich wird. Aber auch in den Oxydationsproducten ist die Ermittlung des Phosphors unzuverlässig, weil Phosphorsäure in allen thierischen Flüssigkeiten und in den meisten Nahrungsmitteln enthalten ist. Nur in solchen Fällen, wo die Oxydation noch nicht bis zur Bildung von Phosphorsäure, sondern nur bis zu der von Phosphorigsäuren vorgeschritten ist, wo dann eine abfiltrirte Probe des wässerigen Gemisches in salpetersaurer Silberoxydlösung eine Reduction veranlasst, lässt sich dahin folgern, dass Phosphor vorhanden gewesen ist.

#### Ermittlung der Chromverbindungen.

Die in der Regel sehr schön farbigen Verbindungen des Chroms dienen mitunter zur Bemalung von Conditorenwaaren u. s. w. und können, da sie schädlich wirken, Gegenstand gerichtlicher oder polizeilich chemischer Untersuchungen werden.

Bei der Ermittlung derartiger Verbindungen erhält man durch die Anwendung des Löthrohrs die ersten Anhaltspunkte; an einen zu einem Ohr umgebogenen Platindraht schmilzt man etwas Borax zu einer Perle an, bestreut diese mit der zu untersuchenden Substanz und erhitzt sie mit oder ohne Zusatz von etwas Zinn abwechselnd in der äusseren und inneren Flamme von

Neuem; entsteht dabei unter allen Verhältnissen eine grüne beständige Perle, so ist Chrom vorhanden.

Ist dadurch auf die Gegenwart von Chrom hingewiesen worden, so kocht man einen Theil der fraglichen Substanz mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne ein, löst den Rückstand in kochendem, mit etwas Schwefelsäure vermischtem Wasser, übersättigt das Filtrat mit kohlenstoffsaurem Kali und kocht es abermals auf. Ist die alkalische Flüssigkeit gelb, wird sie durch Uebersättigen mit Schwefelsäure noch gelber, fällt sie nach der Uebersättigung mit Salpetersäure Bleioxydsalze gelb und wird sie bei Zusatz von schwefeligsauerm Kali grün, so ist die Gegenwart von Chrom dargethan. Man kann auch, wenn Chromoxyd vorhanden ist, den fraglichen Körper mit der doppelten Menge Salpetersäure vermischen, in einen glühenden Porzellantiegel tragen, diesen bis zum ruhigen Fluss des Inhaltes weiter erhitzen, die erkaltete Masse in Wasser lösen und das durch Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit Bleioxydsalzen und schwefeligsauerm Kali prüfen.

#### Ermittlung der Quecksilberverbindungen.

Die löslichen Quecksilberverbindungen gehören zu den stärksten Giften und können, da mehrere derselben technische Anwendung finden, zu fahrlässigen oder absichtlichen Vergiftungen Anlass geben.

Die Ermittlung der löslichen Quecksilberverbindungen ist sehr leicht auszuführen. Der verdächtige Gegenstand wird, wenn er nicht bereits in Wasser gelöst ist, mit Wasser ausgezogen und ein Theil des Filtrates mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser vermischet, wodurch bei Gegenwart von Quecksilber (aber auch verschiedener anderer Metalle) ein schwarzer Niederschlag gebildet wird. Um nun das Quecksilber zu constatiren, wird das Filtrat vertheilt und eine Probe mit Salzsäure vermischet, die bei Gegenwart eines Quecksilberoxydulsalzes einen weissen, durch Ammoniak nicht gelöst, aber schwarz werdenden Niederschlag veranlasst, eine andere Probe mit Kali geprüft, das in Quecksilberoxydsalzen und in Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag giebt, eine dritte Probe mit blankem metallischem Kupfer in Berührung gesetzt, welches von allen löslichen Quecksilberverbindungen weiss überzogen wird, indem es sich oberflächlich verquickt, und eine vierte Probe schliesslich mit Phosphorigsäure oder Ameisensäure erwärmt, wobei Quecksilberoxydul- und Oxydsalze vollständig reducirt werden, Quecksilberchlorid aber in unlösliches Quecksilberchlorür übergeht.

Sind die verdächtigen Substanzen der Art, dass die vorhandenen löslichen Verbindungen des Quecksilbers keine helle Lösung geben oder diese durch Nebenbestandtheile in unlösliche Verbindungen verwandelt worden sind, oder sind überhaupt an und für sich unlösliche Quecksilberverbindungen darin zu vermuthen, so bringt man sie furerst zur vollkommenen Trockne und dann mit Soda vermischet in eine gebogene Röhre oder in eine Retorte, deren Biegung oder Hals unter Wasser mündet, worauf man den Inhalt stark erhitzt. Die etwa vorhandene Quecksilberverbindung wird durch die Soda zersetzt, so dass Quecksilber oder Quecksilberoxyd frei wird, welches aber durch die Hitze ebenfalls zersetzt wird und das Metall geht als Dampf in das Wasser, wo es sich nebst empyreumatischen Stoffen verdichtet. Vereinigt es sich hierbei nicht zu Kugeln, so wird der gesammte Absatz in dem Wasser mit Salpetersäure digerirt und die gebildete Lösung mit einem ameisensauren Alkali gekocht, wobei metallisches Quecksilber auftritt.

### Ermittlung der Bleiverbindungen.

Da das Blei sowohl in mehreren seiner Verbindungen, z. B. als Bleizucker, bei den Künsten und Gewerben eine sehr verbreitete Anwendung hat, als auch nicht selten zu Gefässen verarbeitet wird, jene aber giftig wirken und diese, so wie auch die bleihaltigen Glasuren anderer Gefässe durch verschiedene Flüssigkeiten angegriffen und gelöst werden, also ebenfalls giftige Verbindungen bilden, so gehören durch derartige Stoffe bedingte Vergiftungen nicht zu den seltenen Fällen. Wenn jene Verbindungen selbst auch wohl nur selten zu verbrecherischen Zwecken verwendet werden, so sind doch um so mehr fahrlässige oder gewinnstüchtige Zwecke die Ursache von Bleivergiftungen und es darf nur auf die oft so leicht zersetzbare Bleiglasur von Kochgeschirren, auf das Reinigen der Wein- und Bierflaschen mit Schrotkörnern (die sich nicht selten bei dem Schwenken in den gewöhnlichen Flaschen an den engeren Theil des Bodens ungewöhnlich festsetzen oder an der rauhen Wand der irdenen Flaschen abreiben, wo dann bei der Auffüllung der Gefässe mit säurehaltigen Flüssigkeiten, wie Wein und Bier immer sind, eine Lösung der sogar arsenhaltigen Schrotkörner oder deren abgeriebenen Masse stattfindet) und auf die früher so gebräuchliche Versüßung saurer Weinarten durch Digestion mit Bleioxyd hingewiesen werden, um zu zeigen, wie so oft unerwartete Bleivergiftungen vorkommen können, die um so gefährlicher sind, als sie in den ersten Stadien gewöhnlich nicht erkannt oder berücksichtigt werden.

Sind die den Speisen und Getränken und dem Erbrochenen beigemischten Bleiverbindungen in Wasser löslich oder vielmehr behalten die in der Vermischung mit anderen unorganischen oder organischen Stoffen vermengten Bleiverbindungen die in Wasser lösliche Beschaffenheit, so ist deren Ermittlung sehr leicht, indem dann der wässerige filtrirte Auszug in der Regel fast wasserklar ist und in ihm leicht das Blei durch Schwefelwasserstoff an dem schwarzen, durch Schwefelsäure an dem weissen und durch chromsaures Kali oder Iodkalium an dem gelben Niederschlag nachweisbar ist. Sind die Bleiverbindungen hingegen an und für sich unlöslich oder es geworden und mit viel organischer Materie verbunden, so werden sie fürerst getrocknet und zerrieben, dann mit dem gleichen Gewicht kohlen-sauren Kalis und der 4fachen Menge Salpeterpulvers vermengt, in einem glühenden Porzellantiegel zu kleinen Portionen eingetragen, hierauf bis zum ruhigen Fluss erhitzt und die erkaltete Masse in Wasser gelöst. Ist nur wenig Bleioxyd mit vielem freiem Kali vorhanden, so geht jenes in die wässerige Lösung mit über und wird in der durch Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit mit den oben angegebenen Reagentien erkannt; ist hingegen viel Bleioxyd vorhanden, so bleibt dieses zum grössten Theil ungelöst und es wird nach dem Auswaschen und Lösen in Salpetersäure durch dieselben Reagentien nachgewiesen.

Sind unlösliche Bleiverbindungen für sich Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen oder lassen sich solche aus den darauf zu prüfenden Gegenständen für sich oder mit wenig organischer Materie aussuchen, so wird

das Blei leicht daraus dadurch abgeschieden und erkannt, dass jene nach dem Abtrocknen mit schwarzem Fluss vermengt, auf der Kohle vor dem Löthrohr einen in der Hitze dunkelbraunen, beim Erkalten citronengelben Beschlag und in der geschmolzenen Masse ein oder mehrere Metallkörner geben, die sich leicht schneiden und breit schlagen lassen und beim Lösen in Salpetersäure eine Flüssigkeit geben, die durch die angeführten Reagentien in der angegebenen Weise gefällt wird.

#### Ermittlung der Zinkverbindungen.

Das Zink dient nicht selten zur Anfertigung von Gefäßen, in welchen verschiedene Flüssigkeiten, namentlich aber Milch, um diese gegen die Säuerung zu schützen, aufbewahrt werden. Da das Zink sich aber leicht durch salzige, alkalische und saure Flüssigkeiten oxydirt und löst (die Sicherung der Milch gegen das Sauerwerden in Zinkgefäßen beruht eben auf der Bindung der entstehenden Milchsäure durch das Zinkoxyd), die entstehenden Verbindungen aber schädlich auf den thierischen Organismus wirken und das schwefelsaure Zinkoxyd, der Zinkvitriol, nicht allein im Handel in einer dem Zucker sehr ähnlichen Form vorkommt, sondern auch mitunter zum Klären des Zuckersaftes verwendet wird, so kommt es wohl vor, dass durch derartige Verbindungen unabsichtliche Vergiftungen veranlasst werden, die gewöhnlich in Folge des darauf eintretenden Erbrechens gehoben werden.

Sollten derartig verunreinigte Speisen und Getränke oder das Erbrochene zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen Anlass geben, so sind jene Gegenstände mit Wasser zu erschöpfen: das Filtrat wird zum kleinen Theil angesäuert und mit Schwefelwasserstoff, zum kleinen Theil neutral mit Schwefelammonium geprüft; entsteht durch ersteres keine, durch letzteres eine weisse Fällung und wird in einer anderen Probe durch reines Ammoniak ein weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag gebildet, so ist hiermit Zink nachgewiesen. Sind unlösliche Zinkverbindungen zu vermuthen, so kocht man die verdächtige Substanz mit wässriger Schwefelsäure und prüft das Filtrat in derselben Weise. Zeigt sich die Schwefelsäure unwirksam, so wird eine getrocknete Probe der Substanz mit schwarzem Fluss auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, wobei vorhandene Zinkverbindungen auf der Kohle einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weissen Beschlag gegeben. Ist sehr viel organische Materie vorhanden, so wird die verdächtige Substanz getrocknet, zerrieben und auf die bereits mehrmals erwähnte Weise mit kohlen saurem Kali und Salpeter in einem Porzellantiegel eingeschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser aufgenommen, wobei sich vorhandenes Zinkoxyd gewöhnlich mit löst und in der genau neutralisirten Flüssigkeit durch die angegebenen Reagentien nachgewiesen wird.

#### Ermittlung der Kupferverbindungen.

Das Kupfer dient sowohl als solches, als auch in seinen Legirungen, wie Messing, Neusilber u. s. w. zur Anfertigung der verschiedenartigsten Koch-, Speise- und Trinkgeschirre; so bekannt nun seine Eigenschaft ist, in Berührung mit verschieden-

artigen Speisen und Getränken, besonders beim längeren Stehen in gewöhnlicher Temperatur sog. Grünspan anzusetzen, d. h. sich zu oxydiren und mit Säuren zu verbinden, und so bekannt es ist, dass dadurch Speisen und Getränke sehr nachtheilige und selbst giftige Eigenschaften erhalten, so oft kommen doch noch durch Fahrlässigkeit auf diese Weise veranlasste Vergiftungen vor.

Die in verdächtigen Speisen oder Getränken enthaltenen löslichen oder löslich gebliebenen Kupferverbindungen lassen sich aus jenen, zum Theil nach dem Anrühren mit Wasser, durch Filtriren insoweit trennen, dass in dem Filtrat die Gegenwart von Kupfer durch Schwefelwasserstoff an dem schwarzen, durch Ammoniak an dem blauen, mit lasurblauer Farbe im Ueberschuss löslichen und durch Blutlaugensalz an dem braunrothen Niederschlag und durch metallisches Eisen an dem daran entstehenden braunen Beschlag erkannt werden kann. Bei zu vermuthenden unlöslichen Kupferverbindungen prüft man diese entweder vor dem Löthrohr in einer auf einem Platindrahtöhr eingeschmolzenen Boraxperle, die durch Kupfer in der äusseren Flamme grün, in der inneren braunroth oder rubinroth gefärbt wird, oder durch Kochen mit wässriger Schwefelsäure, Fällen des Filtrates durch Schwefelwasserstoff, Lösen des Niederschlags in Salzsäure und Versuchen der Lösung mit den oben angegebenen Reagentien. Ist viel organische Materie vorhanden, so wird der Körper getrocknet, mit kohlensaurem Kali und Salpeter eingeschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser gelöst, etwa zurückbleibendes Kupferoxyd aber in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit wie oben geprüft.

#### Ermittlung der Blausäure.

Die Vergiftungen durch Blausäure werden wohl meist nur von solchen Personen und zwar an sich selbst ausgeführt, denen die Erlangung dieses so schnell tödtenden Giftes aus den Apotheken oder Fabriken in Folge ihrer bürgerlichen Thätigkeit nichts im Wege steht oder die Herstellung desselben leicht ausführbar ist. Doch können auch an anderen Personen Vergiftungen damit oder mit dem blausäurehaltigen Bittermandelöl und daraus verfertigten Flüssigkeiten ausgeführt worden sein.

Bei Untersuchungen auf Blausäure hat man den fraglichen Körper, wenn er nicht schon eine reine wässrige Lösung ist, in eine solche zu verwandeln, indem man ihn (die verdächtigen Speisen, Getränke, den Mageninhalt u. s. w.) nöthigen Falles mit Wasser angerührt in eine Retorte giebt und ihn hier bei sehr vorsichtiger Feuerung der Destillation unterwirft, die zuerst übergehenden Antheile des Destillates, welche die Blausäure enthalten, aber in einer sehr kühl gehaltenen Vorlage aufammelt. Dieses Destillat oder jenes reine wässrige Fluidum hat, wenn Blausäure vorhanden ist, folgende charakteristische Eigenschaften: es hat den eigenthümlichen Geruch der Blausäure oder nach bitteren Mandeln und giebt beim Vermischen mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Aetzkali einen blaugrünlichen, beim Uebergiessen mit Salzsäure tief blau werdenden Niederschlag. Der Mangel dieser Eigenschaften ist jedoch noch kein Beweis, dass keine Vergiftung mit Blausäure stattgefunden habe, denn diese ist besonders bei Gegenwart organischer Körper so leicht zersetzbar, dass sie fast unter den Händen verschwindet. In solchen Fällen kann nur

der Arzt aus den für Blausäure sehr auffallenden Symptomen auf eine Vergiftung damit schliessen.

Sind lösliche oder unlösliche Cyanmetalle als Vergiftungsgegenstände zu vermuthen, so muss die angeführte Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure vorsichtig ausgeführt und das Destillat in der angegebenen Weise geprüft werden.

#### Ermittlung giftiger Pflanzenbasen.

Der Nachweiss der giftigen Pflanzenbasen, dieselben mögen als solche oder in ihrem Naturzustand als der betreffende Pflanzenkörper zu Vergiftungen verwendet worden sein, ist eine der unsichersten chemischen Untersuchungen, denn dieselben sind theils schon bei so geringen Gaben, dass ihre Erkennung und Bestimmung aus Gemischen fast unmöglich wird, von tödtlicher Wirkung, theils aber so leicht zersetzbar, dass sie während der zu ihrer Abscheidung nöthigen Prozeduren unter den Händen verschwinden. In solchen Fällen können nur die physiologischen Erkennungsmittel der narkotischen Stoffe einen schwachen Anhaltspunkt für die Gegenwart derselben im Allgemeinen geben, indem man kleine Mengen von der möglichst concentrirten und gereinigten Flüssigkeit auf die Pupille von Thieren bringt oder Fröschen u. s. w. eingiebt und die Wirkungen beobachtet. Trotzdem muss der mit der Untersuchung betraute Apotheker oder Chemiker Versuche anstellen, die Pflanzenbase zu isoliren und sie nach den an ihr zu ermittelnden Eigenschaften feststellen, wobei man zur Auffindung der wichtigsten und am häufigsten zu Vergiftungen dienenden Alkaloide im Allgemeinen auf folgende Weise verfährt.

Die verdächtige Substanz (Speisen und Getränke, das Erbrochene, der Mageninhalt, das thierische Gewebe, thierische Flüssigkeiten u. s. w.) wird mit dem doppelten Gewicht starken Weingeists vermischt und mit Zusatz von etwas Weinsäure einige Zeit bis auf 70° erwärmt, nach dem Erkalten das Gemische auf ein Filter gegeben und das Filtrat im luftleeren Raum oder bei einer 35° nicht übersteigenden Wärme eingedunstet; scheiden sich hierbei Fette oder andere unlösliche Körper ab, so wird der Rückstand auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht und das Filtrat wie oben verdunstet. Der Rückstand wird mit kaltem wasserfreiem Weingeist erschöpft, der Auszug im luftleeren Raum verdunstet, das zurückbleibende saure Salz in möglichst wenig Wassers gelöst und das Filtrat mit doppeltkohlensaurem Natron vermischt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, hierauf die Flüssigkeit mit dem 5fachen Volumen Aethers tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen, dann die ätherische Schicht vorsichtig abgenommen und eine kleine Probe derselben auf einem Uhrglas der Verdunstung überlassen. Dabei können zwei verschiedene Erscheinungen eintreten:

1) Wenn das Alkaloid flüssig und flüchtig ist, so hinterbleiben schwache Streifen von Flüssigkeit, die langsam zusammenfliessen und schon bei der Handwärme charakteristisch, wenn auch gewöhnlich noch nicht rein, riechen. Tritt diese Erscheinung ein, so wird die ganze ätherische Flüssigkeit mit Kali-

lauge vermischt und geschüttelt, nach stattgefundener Scheidung in der Ruhe die ätherische Schicht abgenommen und mit Wasser, das  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts Schwefelsäure enthält, geschüttelt, der Ruhe überlassen und die ätherische von der wässrigen Schicht getrennt. Die wässrige Schicht kann die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Nicotin, Anilin, Chinolin, Picolin und Petinin, die ätherische etwas schwefelsauren Coniins enthalten; erstere wird fürerst mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction vermischt und dann mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei fast alles Ammoniak mit dem Aether verdampft, das Alkaloid aber zurückbleibt und nach seinen Eigenschaften geprüft wird.

2) Wenn das Alkaloid fest und nicht flüchtig ist, so hinterbleibt es als fester Körper beim Verdunsten der Probe des ersten ätherischen Auszuges. Dieser wird dann der Verdunstung überlassen, der Rückstand in wässriger Kalilauge aufgerührt und das Gemische mit Aether geschüttelt und die nach der Ruhe gesonderte ätherische Schicht der Verdunstung überlassen, wobei ein fester Körper oder eine milchige, alkalisch reagirende Flüssigkeit hinterbleibt, die aus Morphin, Codein, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin, Colchicin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin oder anderen Basen bestehen kann. Der Rückstand wird nun in wenig Weingeist gelöst und die Krystallisation versucht, um aus der Form annähernd auf die Art des Alkaloides schliessen zu können; da hierbei die Krystalle aber meist unrein ausfallen, so sättigt man die Base mit Schwefelsäure, löst sie in schwefelsaurem Wasser, trennt die fremden Körper von der Lösung, verdampft diese im luftleeren Raum, vermischt den Rückstand mit kohlen-saurem Kali im Ueberschuss, zieht das Gemische mit wasserfreiem Weingeist aus und überlässt den geistigen Auszug der freiwilligen Verdunstung, wobei die reine Base in der eigenthümlichen Form krystallisirt und dadurch und durch die weitere Prüfung ihrer Art nach bestimmt wird.

## Inhaltsverzeichnis

### der dritten Abtheilung.

- Chemische Analyse S. 811—895.  
 Einleitung S. 811 u. 812.
- I. Die Reagentien S. 812—826.
- II. Die analytischen Apparate S. 826 u. 827.
- III. Die qualitative Analyse S. 827—844.
- A. Untersuchung auf trockenem Weg S. 828—832.
- B. Untersuchung auf nassem Weg S. 832—844.
- Titriranalyse S. 842—844.
- Allgemeine Regeln bei der Anstellung chemischer Untersuchungen S. 844—848.
- Beispiele analytischer Untersuchungen, zum Theil mit Bezug auf gerichtlich-chemische Arbeiten S. 849—868.
- Die Untersuchung des Wassers S. 849—858.
- Die Untersuchung der Aschenarten S. 858—862.
- Die Untersuchung der Kalk- und Mergelarten S. 862—865.
- Die Untersuchung der Cemente und gebrannten Steine S. 865 u. 866.
- Die Untersuchung der kieselsauren Verbindungen S. 866—868.
- Ermittlung des Alkaligehaltes S. 868—872.
- Alkalimetrie S. 868—872.
- Ermittlung des Säuregehaltes S. 872—880.
- Oxymetrie S. 872—874.
- Die Untersuchung der atmosphärischen Luft S. 874—880.
- Ermittlung des Arsens S. 880—886.
- " " Antimons S. 886—888.
- " " Phosphors S. 888 u. 889.
- " der Chromverbindungen S. 889 u. 890.
- " " Quecksilberverbindungen S. 890.
- " " Bleiverbindungen S. 891 u. 892.
- " " Zinkverbindungen S. 892.
- " " Kupferverbindungen S. 892 u. 893.
- " " Blausäure S. 893 u. 894.
- " " Pflanzenbasen S. 894 u. 895.

## Register.

### A.

- |   |   |   |
|---|---|---|
| <p>Aal 705.<br/>         Abdampfschalen 73.<br/>         Abschäumen 28.<br/>         Absinthiin 686.<br/>         Abweichung der Magnetnadel 82.<br/>         Acacin 205. 782.<br/>         Acajouharz 765.<br/>         Acaroidharz 763.<br/>         Acetates 571.<br/>         Acetin 713.<br/>         Aceton 802.<br/>         Acetonin 190.<br/>         Aceta medicata (varia) 563.<br/>         Acetum concentr. 565. 566.<br/>         — crudum 560.<br/>         — destillatum 563.<br/>         — e spiritu vini 560.<br/>         — glaciale 568.<br/>         — Ligni empyreumaticum 564.<br/>         — per frigus concentratum 565.<br/>         — purum 563.<br/>         — saturninum 575.<br/>         Acetyl 199. 559.<br/>         Acetylsäure 559.<br/>         Acetyloxyhydr. 199. 559.<br/>         Acetylsäure 560.<br/>         Acetylsäurehydrat 199.<br/>         Achillein 693.<br/>         Acide prussique 533.<br/>         Acidum aceticum 560. 568.<br/>         — — concentratum 566.<br/>         — — dilutum 560.</p> | <p>Acidum acetylicum 560.<br/>         — arsenicosum 299.<br/>         — arsenicum 301.<br/>         — benzoicum 548.<br/>         — benzoyleicum 548.<br/>         — boricum 268.<br/>         — borussicum 533.<br/>         — butyricum 616.<br/>         — carbonicum 248.<br/>         — chloricum 259.<br/>         — chloroso-nitricum 257.<br/>         — chromicum 319.<br/>         — citricum 645.<br/>         — elaicum 618.<br/>         — formicicum 555.<br/>         — formylicum 555.<br/>         — gallicum 631.<br/>         — hydriodatum 267.<br/>         — hydrobromicum 264.<br/>         — hydrochloratum 260.<br/>         — — crudum 260.<br/>         — — purum 261.<br/>         — hydrochloricum 260.<br/>         — — concentr. purum 261.<br/>         — — crudum 260.<br/>         — hydrocyanatum 533.<br/>         — hydrocyanicum 533.<br/>         — hydrofluoratum 267.<br/>         — hydrosulphurat. 286.<br/>         — hydrothionicum 286.<br/>         — lacticum 613.<br/>         — malicum 643.<br/>         — margaricum 618.<br/>         — muriaticum 260.<br/>         — nitricum 235.<br/>         — — concentr. purum 235.<br/>         — — crudum 235.</p> | <p>Acidum nitricum fumans 238.<br/>         — — purum 236.<br/>         — oenanthylosum 617.<br/>         — Ossium 293.<br/>         — oxalicum 552.<br/>         — phosphoricum 292.<br/>         — — glaciale 295.<br/>         — — purum 295.<br/>         — — solutum 293.<br/>         — pyrolignosum crudum 564.<br/>         — — rectificat. 565.<br/>         — pyrotartaricum 643.<br/>         — quercitanicum 630.<br/>         — stannicum 322.<br/>         — stearicum 617.<br/>         — stibicum 308.<br/>         — subchlorosum 258.<br/>         — subnitricum 238.<br/>         — subsulphuricum 285.<br/>         — subsulphurosum 279.<br/>         — succinicum 609.<br/>         — sulphuricum 279.<br/>         — — anglicum 281.<br/>         — — crudum 281.<br/>         — — dilutum 284.<br/>         — — fumans 279.<br/>         — — rectificat. 283.<br/>         — sulphurosum 277.<br/>         — tannicum 630.<br/>         — tartaricum 633.<br/>         — uvicum 643.<br/>         — valerianicum 615.<br/>         Ackertäschelöl 742.<br/>         Aconitin 193. 669.<br/>         Aconitsäure 182. 644.<br/>         Adeps suillus 721.<br/>         Adhäsionskraft 22.</p> |
|---|---|---|