

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 oxydirende 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 reducirende oder desoxydierende Theil da, wo die Flamme am meisten leuchtet, denn hier ist eben das Leuchten durch die Abscheidung des fein zertheilten, reducirend 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 salzsauren 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 bekannteren Sauerstoffbasen und der bekannteren Sauerstoffsäuren bestehen 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 Haloidsalze 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 diesen 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 Goldechlorid, 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. β . 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 geglühte 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