

## II. Die qualitative Analyse.

Das Princip der qualitativen Analyse besteht darin, die Körper zum Zwecke ihrer Erkenntniss in Formen überzuführen, die für dieselben charakteristisch sind.

Die arsenige Säure (Arsenik) z. B. bietet als weisses Pulver durchaus kein Merkmal, an dem man sie schnell und sicher zu erkennen vermöchte; führt man sie aber in ihre schön citronengelb gefärbte Schwefelverbindung über, so gibt es nur äusserst wenige Körper, mit denen man sie verwechseln könnte. — Eine solche Verwechslung wäre z. B. mit Zinn möglich, das als Zinnsulfid gleichfalls gelb gefärbt ist. Man ersieht daraus, dass eine Reaction zwar geeignet sein kann, eine grosse Anzahl von Körpern auszuschliessen, ja sogar die Aufmerksamkeit auf einen bestimmten Körper zu lenken, dass jedoch eine Reaction nicht immer (ja man kann sagen nur in den wenigsten Fällen) genügt, die Gegenwart eines Körpers mit Evidenz zu beweisen. Man ist in solchen Fällen gezwungen, die Körper wieder in andere Formen überzuführen, d. h. mit ihnen noch andere charakteristische Reactionen zu versuchen.

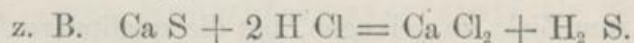
Wir haben im obigen Beispiel gesehen, dass das Arsensulfür mit Zinnsulfid verwechselt werden könnte. Um beweisen zu können, dass der Körper wirklich Arsen, nicht aber Zinn sei, ist es nothwendig, denselben in metallischem Zustand darzustellen, und erst dann, wenn es gelingt, einen

sogenannten Arsenspiegel (metall. Arsen) zu erzeugen, kann man die Gegenwart von Arsen als erwiesen erachten, da das Zinn im metallischen Zustande mit Arsen durchaus keine Aehnlichkeit hat.

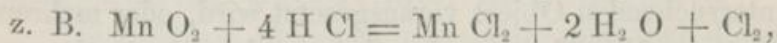
Bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, hat man den Körper, falls er fest ist, in eine für die Analyse geeignete Form, also in Lösung zu bringen.

Man versucht diess zunächst mit Wasser zu bewerkstelligen; gelingt es nicht, so versucht man nach einander verd. Salzsäure, verd. Salpetersäure und endlich Königswasser (Salzsäure mit etwas Salpetersäure) und hat sich dabei zu erinnern, dass die Lösung durch Erwärmen bedeutend erleichtert und beschleunigt werden kann <sup>1)</sup>.

Man hat bei der Auflösung eines festen Körpers in Säuren auf verschiedene Erscheinungen zu achten. Findet z. B. beim Uebergiessen mit Salzsäure Aufbrausen statt, so deutet diess auf die Gegenwart von Kohlensäure, wenn das entweichende Gas geruchlos ist; dagegen auf Schwefelwasserstoff (also auf die Gegenwart einer Schwefelverbindung), wenn es nach faulen Eiern riecht.



Ein Chlorgeruch kann herrühren von sogenannten Superoxyden, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd



oder von chlorsauren, unterchlorigsauren, bromsauren, jodsauren oder salpetersauren Salzen.

Verbindungen, welche weder in Wasser noch in chemischen Lösungsmitteln löslich sind, müssen zunächst aufgeschlossen werden. S. das betreffende Capitel.

<sup>1)</sup> Es ist zweckmässig, die verschiedenen Auszüge, nachdem man sich durch Verdampfen einer Probe am Platinblech überzeugt hat, dass sie wirklich etwas aufgenommen, gesondert zu untersuchen, d. h. die wässrige Lösung für sich, die salzsaure ebenfalls u. s. w.

Es ist immer zweckmässig, sowohl die ursprüngliche Lösung auf ihre Reaction (mit Lackmus) zu prüfen (falls nicht von vorneherein kein Zweifel über dieselbe bestehen kann, wie in den Fällen, wo zur Lösung eines festen Körpers Säuren verwendet wurden), als auch dieselbe im Laufe der Untersuchung, nach Zusatz solcher Reagentien, die eine Veränderung der Reaction bewirken, zu controliren.

Reagirt z. B. eine zu prüfende Flüssigkeit schon von vorne herein alkalisch, so hat man Ursache alle Verbindungen auszuschliessen, die in alkalischer Flüssigkeit nicht gelöst bleiben können. Eine solche Verbindung wäre z. B. phosphorsaurer Kalk.

Andererseits könnte eine Vernachlässigung der Reaction-controlle im Laufe der Untersuchung zu Täuschungen Anlass geben. Setzen wir den Fall, wir hätten aus einer sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes, durch Zusatz von Ammoniak, Eisenoxydhydrat zu fällen, so tritt die Fällung nur dann ein, wenn die Säure neutralisirt und die Flüssigkeit alkalisch geworden ist.

Um zum Ziele zu gelangen, hat die qualitative Analyse verschiedene Wege einzuschlagen, je nachdem die Gegenwart nur eines Körpers (Element oder Verbindung) in dem zu untersuchenden Object vorausgesetzt wird, oder mehrerer. Im ersteren Falle kommt das System der einfachen, in letzterem das der zusammengesetzten Analyse zur Anwendung.

Ich will an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass man bei Untersuchung von Flüssigkeiten, seien es nun die ursprünglichen Untersuchungsobjecte oder bei der zusammengesetzten Analyse Filtrate von gefällten Körpern, immer gut daran thut, einen kleinen Theil derselben am Platinblech abzudampfen, um sich zu überzeugen, ob sie überhaupt etwas enthalten, ob also ein Rückstand bleibt.

Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das Erhitzen des Platinblechs nur allmählig geschehe, sonst wäre es möglich, dass man bei höherer Temperatur flüchtige Verbindungen z. B. kohlen-saures Ammon übersieht.

### I. Die einfache Analyse.

Verhalten sich mehre Elemente oder Verbindungen gegen gewisse Reagentien bis zu einem bestimmten Grade ähnlich, so werden sie von der analytischen Chemie zu einer Gruppe gerechnet.

Man hat gefunden, dass Silber, Quecksilberoxydul und Blei (letzteres nicht vollständig), von Salzsäure als unlösliche Chlorverbindungen gefällt werden, man hat sie also zu einer Gruppe vereinigt und nennt sie die erste oder auch Silbergruppe.

Zur zweiten oder Kupfergruppe gehören alle Körper, die aus salzsaurer oder schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen (Sulfide) gefällt werden, wenn diese Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind. Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismuth.

Zur dritten oder Arsengruppe zählt man diejenigen Körper, welche zwar auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide aber in Schwefelammonium löslich sind unter Bildung von Sulfosalzen. Arsen, Antimon, Zinn.

Zur vierten oder Eisengruppe gehören diejenigen Körper, die durch Ammoniak und Schwefelammonium, theils als Oxydhydrate, theils als Sulfide, theils aber auch als unveränderte, jedoch in alkalischer Flüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Eisen, Nickel,

Cobalt, Mangan, Zink, Thonerde, Chrom, phosphorsaure-, oxalsaure- und borsaure- alkalische Erden.

Zur fünften oder der Gruppe der alkalischen Erden werden diejenigen gezählt, die bei Gegenwart von Ammoniak (also aus alkalischer Flüssigkeit) von kohlen saurem -Ammon oder Natron, als kohlen saure Verbindungen (Carbonate) gefällt werden. Calcium, Barium, Strontium, Magnesium.

Zur sechsten Gruppe, zur Gruppe der Alkalien, werden diejenigen Körper gezählt, welche sich gegen alle bisher genannten Gruppenreagentien (Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und kohlen saurem -Natron oder -Ammon) negativ verhalten d. h. von ihnen nicht gefällt werden. Kalium, Natrium, Ammonium.

Wie man sieht, wird durch die Anwendung der Gruppenreagentien die Zahl der möglicherweise vorhandenen Körper bedeutend eingeschränkt und das Suchen sehr erleichtert. Erhält man z. B. mit Salzsäure einen Niederschlag, so hat man alle Körper, mit Ausnahme von Silber, Quecksilberoxydul und Blei ausgeschlossen. Welcher von den drei Körpern zugegen ist, wird durch spezifische Reactionen entschieden.

Die allgemeinen Reagentien müssen immer in der genannten (und auch in den folgenden Tabellen angegeben) Reihenfolge angewendet werden, denn das allgemeine Reagens der einen Gruppe wirkt zwar nicht auf die Körper der nächstfolgenden Gruppen, doch ist diess umgekehrt nicht der Fall.

Das allgemeine Reagens der ersten Gruppe — Salzsäure — wirkt z. B. nicht auf die Körper der zweiten, doch wirkt Schwefelwasserstoff, also das Reagens der zweiten Gruppe, auf die Körper der ersten, indem sich unlösliches Schwefelsilber, Schwefelquecksilber oder Schwefelblei bildet.

Auch die Umstände, unter denen die Reagentien angewandt werden, müssen genau beachtet werden.

Würde z. B. die ursprüngliche Lösung alkalisch reagiren und ich erhielte mit dem Reagens der zweiten Gruppe, mit Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag, so hätte ich thatsächlich nicht die geringste Garantie dafür, wirklich einen Körper der zweiten Gruppe gefällt zu haben, denn in alkalischer Flüssigkeit werden auch Körper der dritten Gruppe durch Schwefelwasserstoff gefällt; nur dann, wenn die Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer (salz- oder salpetersaurer) Lösung gelingt, besteht die Fällung sicher aus einem Sulfid der zweiten Gruppe.

Nach dem Vorausgegangenen dürften die nun folgenden Tabellen genügend verständlich sein.

Die Löthrohrproben und Flammenreactionen finden sich in eigenen Tabellen, am Schlusse der einfachen Analyse.

Beispiele und Reaktionschemen <sup>1)</sup>.

I. Aufsuchung der Base.

1. Die Lösung wird mit etwas Salzsäure (HCl) versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag <sup>1)</sup>.

I. Gruppe.

Silber (Ag) als AgCl  
 Quecksilberoxydul (Hg<sub>2</sub>O) " Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Blei (Pb) " PbCl<sub>2</sub>

Spezielle Reactionen:

Der Niederschlag wird mit Ammoniaklösung (NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = NH<sub>4</sub>OH) versetzt;

er löst sich = Silber

er bleibt schwarz = Quecksilberoxydul

er bleibt unverändert = Blei

Es entsteht mit Salzsäure kein Niederschlag.

<sup>1)</sup> Eine milchige, nicht filtrirbare Trübung kann von Schwefel herrühren. Die Flüssigkeit muss in einem solchen Falle so lange gekocht werden, bis sich der Schwefel zusammenballt. Derselbe wird dann abfiltrirt. Am Platinblech verbräunt er mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwedlicher Säure.



<sup>1)</sup> Die unterstrichenen Formeln sind die Zeichen derjenigen Verbindungen, welche eben die charakteristischen Reactionserscheinungen bedingen.

Der Verlauf der Reactionen bei der qualitativen Analyse ist nicht überall genau festgesetzt. Die unter dieser Rubrik angeführten Gleichungen machen daher keinen Anspruch auf Genauigkeit, sondern sollen nur dazu dienen, eine Vorstellung von den Reactionen zu geben.

Beispiele und Reactionschemen.

2. Man versetzt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit starkem Schwefelwasserstoffwasser (H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O).

Es entsteht ein Niederschlag, der sich in Schwefelammonium (NH<sub>4</sub>SH) nicht löst:

II. Gruppe.

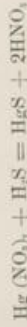
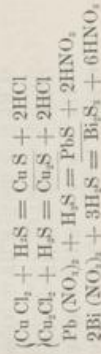
Der Nieder- (Kupfer (Cu) als CuS oder Cu<sub>2</sub>S  
 schlag ist } Blei (Pb) " PbS  
 schwarz } Wismuth (Bi) " Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Der Niederschlag geht durch gelb und braun Quecksilber (Hg) als Hg<sub>2</sub>S in schwarz über

Spezielle Reactionen.

Man versetzt die ursprüngliche Lösung

1. mit Ammoniak: azurblaue Färbung = Kupfer



<sup>1)</sup> Cu (ONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = CuO + 2NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

2. mit verd. Schwefelsäure: weisser, pulveriger Niederschlag = Blei<sup>1)</sup>  
 3. mit Wasser: milchige Trübung; oder weisser Niederschlag = Wismuth<sup>2)</sup>  
 4. mit Aetzkali: gelber Niederschlag = Quecksilberoxyd  
 Es entsteht ein Niederschlag der sich in Schwefelammonium löst:

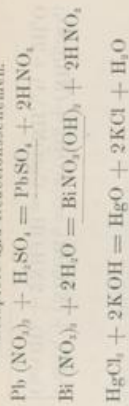
### III. Gruppe.

Der Nieder-  
 schlag ist  
 gelb  
 Der Nieder-  
 schlag ist  
 orangeroth

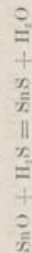
Arsenige Säure ( $As_2O_3$ ) als  $As_2S_3$   
 Arsensäure ( $As_2O_5$ ) \*  $As_2S_5$   
 Zinnoxyd ( $SuO_2$ ) \*  $Su_2S_3$   
 Antimontrioxyd ( $Sb_2O_3$ ) als  $Sb_2S_3$   
 Antimonpentoxyd ( $Sb_2O_5$ ) \*  $Sb_2S_5$

<sup>1)</sup> Wir finden das Blei (wenn grössere Mengen vorhanden sind) aus dem Grunde schon bei der I. Gruppe, weil Chlorblei in Wasser ziemlich schwer löslich ist.  
<sup>2)</sup> Wenn die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, so muss sie mit etwas verd. Ammoniak versetzt werden. Sie muss jedoch immer schwach sauer bleiben.

### Beispiele und Reactionschemen.



### Beispiele und Reactionschemen.



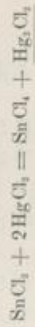
<sup>1)</sup>  $2H_4AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$

<sup>2)</sup>  $2H_3AsO_3 = As_2O_3 + 3H_2O$

- Der Niederschlag { Zinnoxydul ( $SuO$ ) als  $SuS$   
 ist braun
- Spezielle Reactionen.
1. Vorsichtige, genaue Neutralisation der ursprünglichen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber:  
 gelber Niederschlag = Arsenige Säure  
 braunroth \* = Arsensäure  
 Prüfung der ursprünglichen Lösung, oder des mit Salpeter geschmolzenen Schwefelniederschlags im Marsh'schen Apparat. (S. bei den gerichtlich-chemischen Untersuchungen).
2. Man bringt zur ursprünglichen (salzsauren) Lösung, ein Stück metallisches Zink: Ausscheidung einer grauen metallischen Masse (schwammartig oder in Blättchen) = Zinnoxydul und Zinnoxyd.



Beispiele und Reactionsschemen.



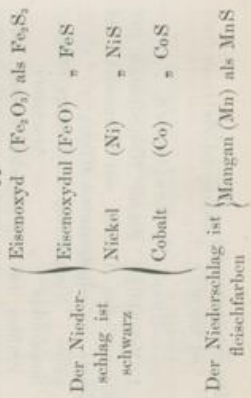
Man bringt etwas von der ursprünglichen Lösung zu einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat): Ausscheidung eines weissen Niederschlags (Quecksilberchlorür = Calomel) = Zinn-oxydul.

Es entsteht mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag.

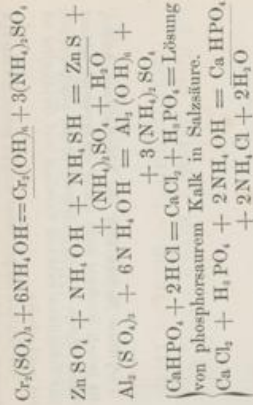
3. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak (NH<sub>4</sub>OH) neutralisirt und mit Schwefelammonium (NH<sub>4</sub>SH) versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag:

IV. Gruppe.



Beispiele und Reactionsschemen:



Der Nieder-  
schlag ist  
schmutz. grün

Chrom (Cr) als [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>1)</sup>

Zink (Zn) als ZnS

Thonerde (Al) als [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O]

Phosphorsaure, borsäure, und oxal-  
saure alkalische Erden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die ursprüngliche Flüssigkeit kann entweder Chromoxyd enthalten, wie das z. B. beim Chromalum vorkommt, oder das Chrom ist in Form von Chromsäure vorhanden. Bei Zusatz von Schwefelammonium wird letzteres Chromoxyd reduziert: 2CrO<sub>3</sub> - O<sub>2</sub> = Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Lösungen der Chromsäure oder die chromsauren Salze sind gelb, die der Chromoxyde blaugrün.

<sup>2)</sup> Um nachzuweisen, dass der Niederschlag aus Phosphaten etc. besteht, hat man erstens, die speziellen Reactionen auf alkalische Erden (s. V. Gruppe), zweitens, die Reactionen auf Säuren vorzunehmen (s. das betreffende Capitel).

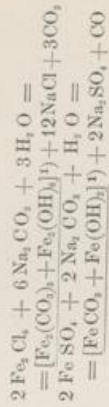
Beispiele und Reactionsschemen.

Specielle Reactionen.

4. Ein Theil der urspruenglichen Fluessigkeit wird mit kohlensaurem Natron versetzt, es entsteht:

- ein rostbrauner Niederschlag = Eisenoxyd
- „ laubgruener „ = Eisenoxydul
- „ apfelgruener „ = Nickel
- „ violettblaue „ = Cobalt
- „ = Mangan, in Ammoniak unloeslich
- „ = Zink, in Ammoniak loeslich
- ein weisser Niederschlag = Thorerde, in Ammoniak unloeslich
- „ = Phosphorsaeure, oxalsaeure und borsaure alkalische Erden, in Ammoniak unloeslich <sup>1)</sup>
- ein schmutziggruener Niederschlag = Chrom.

<sup>1)</sup> S. specielle Reactionen auf alkal. Erden und den Nachweis der Sauren.



<sup>1)</sup> Diese Niederschlaege sind basische Verbindungen, die jedoch durchaus nicht immer die Zusammensetzung haben muessen, wie sie in diesem Schema angegeben ist. Das Verhaeltniss zwischen Carbonat und Oxydhydrat ist ein wechselndes.

Die uebrigen Koerper dieser Gruppe geben mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aehnliche Verbindungen wie Eisen.

Beispiele und Reactionsschemen.

2. Man setzt zur urspruenglichen Loesung die mit etwas Salzsaeure angesaeuert wurde, Ferricyankalium, es entsteht

ein dunkelblaue Niederschlag = Eisenoxyd

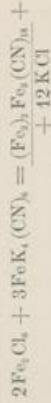
„ lichtblaue „ = Eisenoxydul

3. Man setzt zur urspruenglichen Fluessigkeit Kalilaue, es entsteht ein weisser Niederschlag.

Der Niederschlag loest sich im Ueber- } = Zink  
schuss von Kali und wird von Salmiak } = Thon-  
wieder gefaellt } erde

Der Niederschlag loest sich wieder im } = Zink  
Ueberschuss von Salmiak } = Thon-  
Der Niederschlag loest sich nicht } = Thonerde  
im Ueberschuss von Salmiak }

Fallen die genannten Reactionen negativ aus, so sind Phosphate, Oxalate oder Borate zugegen.

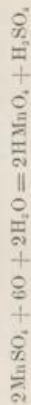
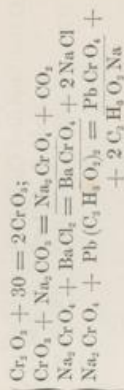


## Beispiele und Reaktionschemien.

4. Ein schmutzgrüner Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium deutet, wie früher bemerkt, auf Chrom. Zur Ueberzeugung wird der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze (welche nun chromsaures Alkali enthalten soll) wird in Wasser gelöst. In dieser Lösung erzeugt Chlorbarium einen gelben in verdünnter Salz- oder Salpetersäure löslichen, essigsäures Blei gleichfalls einen gelben, aber in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

Gelingen diese Reactionen (mit Chlorbarium und essigsäurem Blei) schon in der ursprünglichen neutralen Flüssigkeit, so enthält das Untersuchungsobject das Chrom als Chromsäure.

5. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Mennige und Salpetersäure versetzt. Ist die Flüssigkeit über dem braunen Bleisuperoxyd schön purpurviolett, so ist Mangan vorhanden. Es entsteht mit Ammoniak und Schwefelammonium kein Niederschlag.



## Beispiele und Reaktionschemien.

4. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Ammoniak,  $(\text{NH}_4\text{OH})$  Salmiak  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  und kohlensaurem Natron  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  versetzt: Es entsteht ein weisser Niederschlag.

## V. Gruppe

mit Ausnahme des Magnesiums <sup>1)</sup>.

Calcium Ca als  $\text{CaCO}_3$ ,  
Barium Ba „  $\text{BaCO}_3$ ,  
Strontium Sr „  $\text{SrCO}_3$ .

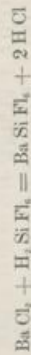
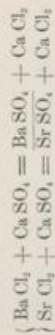
Spezielle Reactionen <sup>2)</sup>.

1. Man setzt zur ursprünglichen neutralen Lösung Gypswasser (Lösung von schwefelsaurem Kalk), es entsteht ein Niederschlag: Barium oder Strontium.

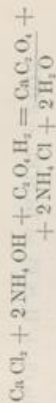
Zur Unterscheidung versetzt man die ursprüngliche Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol: Weisser Niederschlag = Barium.

<sup>1)</sup> Weil Magnesia sich mit Salmiak zu einem löslichen Doppelsatz verbindet.

<sup>2)</sup> S. auch die Tabelle der Flammenfärbungen.



Beispiele und Reactionsschemen.



2. Die ursprüngliche Lösung wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt: weisser, in verdünnter Essigsäure löslicher Niederschlag = Calcium.

Es entsteht mit Ammoniak und Kohlensäurem Natron kein Niederschlag.

5. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron.

Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag = Magnesia (Mg) als  $\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$ .

Es entsteht weder mit Ammoniak und kohlensaurem noch mit phosphorsaurem Natron ein Niederschlag.

6. Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit am Platinblech und glüht.

Es bleibt ein Rückstand.

#### VI. Gruppe

(mit Ausnahme des Ammonium, weil dieses flüchtig ist).

Kalium (K)

Natrium (Na)

als entsprechende Salze.

#### Specielle Reactionen. 1)

1. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Weinsäure: krystallinische Ausscheidung = Kalium.

2. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, Platinchlorid und Alkohol: gelber Niederschlag = Kalium.

Es bleibt beim Glühen am Platinblech kein fester Rückstand.

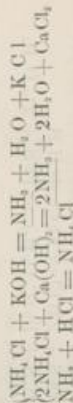
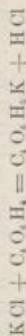
7. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Aetzkalklösung oder Kalkwasser und kocht.

Es entwickeln sich nach Ammoniak riechende Dämpfe, welche feuchtes rothes Lackmuspapier bläuen und an einem in Salzsäure getauchten Glasstab weisse Nebel bilden = Ammonium.

3

1) S. auch die Tabelle der Flammfärbungen.

Beispiele und Reactionsschemen.



Beispiele und Reactionsschemen.

II. Aufsuchung der Säure.

1. Man versetzt mit Salzsäure.

Es findet Aufbrausen statt:  
Geruchlos = Kohlensäure (CO<sub>2</sub>)

Riecht nach faulen

Eiern und schwärzt = Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)

Bleipapier <sup>1)</sup>

Es findet beim Versetzen mit Salz-

säure kein Aufbrausen statt:

2. Man versetzt die neutralen, oder durch Abdampfen zur Trockne und Wiederanflösen in Wasser, oder mit Ammoniak, genau neutralisirte Lösung mit Chlorbariumlösung.

Es entsteht ein Niederschlag:

Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) als BaHPO<sub>4</sub>

Arsenige Säure (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) = BaHAsO<sub>3</sub><sup>2)</sup>

Arsensäure (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) = BaHAsO<sub>4</sub><sup>2)</sup>

Borsäure (H<sub>2</sub>BoO<sub>3</sub>) = BaHBoO<sub>3</sub>

Oxalsäure (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ba

Weinsäure (C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) = C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Ba

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> = Ba H PO<sub>4</sub> + 2HCl oder auch  
H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> + BaCl<sub>2</sub> = Ba H AsO<sub>3</sub> + 2HCl <sup>neutralis</sup>  
H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> = Ba H AsO<sub>4</sub> + 2HCl <sup>Verbin-</sup>  
H<sub>2</sub>BoO<sub>3</sub> + BaCl<sub>2</sub> = Ba H BoO<sub>3</sub> + 2HCl <sup>dingen</sup>  
C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ba + 2HCl <sup>und formant</sup>  
C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ba + 2HCl <sup>Ba (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></sup>

anch eine saure Verbindung wie: Ba (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

<sup>1)</sup> Mit essigsaurem Blei getränktes Papier.  
<sup>2)</sup> und <sup>3)</sup> Siehe III. Gruppe.

Der Niederschlag  
ist weiss und fest  
sich nicht in  
Salzsäure

Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) als BaSO<sub>4</sub>

Der Nieder- schlag ist gelb.  
Chromsäure (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) als BaCrO<sub>4</sub>

Specielle Reactionen:

1. Eine Mischung von molybdänsauren Ammon und verdünnter Salpetersäure, wird mit einer kleinen Menge der ursprünglichen Lösung versetzt und gelinde erwärmt:

Gelber Niederschlag = Phosphorsäure

Die neutrale Lösung wird mit Ammoniak, Salniak und schwefelsaurer Magnesia versetzt:

Weisser kryst. Niederschlag = Phosphorsäure

Beispiele und Reactionsschemen.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> = BaSO<sub>4</sub> + 2HCl

H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> = BaCrO<sub>4</sub> + 2HCl

Der Niederschlag enthält: Molybdänsäure  
(H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), Ammon, Wasser und etwas Phosphorsäure.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + MgSO<sub>4</sub> + 3NH<sub>4</sub>OH = Mg<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> +  
+ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O  
oder bei einem phosphorsauren Salz:  
Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + MgSO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl =  
= Mg<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + NH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

Beispiele und Reactionsschemen.

2. Die ursprüngliche, neutrale Lösung wird mit Chlorcalciumlösung versetzt.

Es entsteht ein weißer Niederschlag:

löslich in Essigsäure = Borsäure

unlöslich in Essigsäure = Oxalsäure

löslich in Weinsäure = Weinsäure

löslich in Kallauge = Weinsäure.

Eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit wird in einem Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol vermischt und diese Mischung angezündet:

Grüne Flamme = Borsäure.

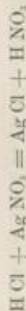
Es entsteht mit Chlorbarium kein Niederschlag:

3. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure und salpetersauren Silber.

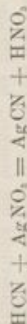
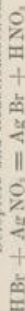
Es entsteht ein weißer, in Ammoniak leicht, weniger leicht oder schwierig löslicher Niederschlag:

Salzsäure (HCl) als AgCl

in Ammoniak leicht löslich.



Beispiele und Reactionsschemen.



Färbung des Schwefelkohlenstoffs durch das freie Brom und Jod.

Bildung von Brom- und Jodäthylm.

Bromwasserstoffsäure (HBr) als AgBr  
Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) (HCN) als AgCN

beide in Ammoniak weniger leicht löslich.

Jodwasserstoffsäure (HJ) als AgJ

in Ammoniak sehr schwierig löslich.

Specielle Reactionen.

1. Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird mit etwas rauchender Salpetersäure (oder salpetersaurem Kali) Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff in einer Eproutvette geschüttelt.

Die Schwefelkohlenstoffperle } Brom  
färbt sich braun

Die Schwefelkohlenstoffperle } Jod  
färbt sich violett

Versetzt man die mit 4 angegebene Mischung anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit dünnem Stärkekleister so färbt sich dieser gelbbraun bei Gegenwart von Brom  
blau " " " Jod

2. Zur ursprünglichen Lösung setzt man Kalilauge und einige Tropfen Eisenvitriol-lösung. Den entstandenen grünlichen Niederschlag arbeitet man mit einem Glasstab gut durch, bis er braun geworden. Hierauf fügt man etwas verdünnte Salzsäure (bis zur sauren Reaction) zu. Es entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) = Blausäure.

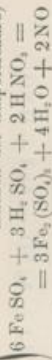
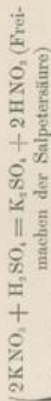
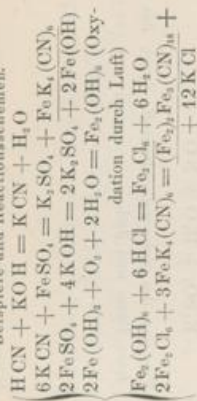
Es entsteht mit salpetersaurem Silber kein Niederschlag:

Es können alsdann noch folgende Säuren vorhanden sein:

#### 4. Salpetersäure.

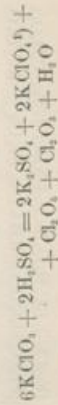
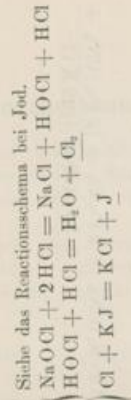
Man unterschichtet die ursprüngliche Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, indem man letztere vorsichtig an der Wand des Gefäßes hinabrinnt lässt. Man bringt hierauf einen kleinen Krystall von Eisenvitriol in die Flüssigkeit. Das Entstehen anfangs violetter, später brauner Wolken, deutet auf Salpetersäure.

#### Beispiele und Reactionsschemen.



Das Stickoxyd (NO) wird vom überschüssigen Eisenvitriol mit brauner, bis braunschwarzer Farbe absorbiert.

#### Beispiele und Reactionsschemen.



<sup>1)</sup>  $\text{KClO}_4$  = überchlorsaures Kalium.

#### 5. Salpétrige und unterchlorige Säure.

Man bringt zu einer mit dünnem Stärkekleister versetzten Lösung von Jodkalium, die mit Schwefelsäure angesäuerte ursprüngliche Lösung.



Gleichzeitig Geruch nach Chlor { unterchlorige oder einfach beim Versetzen { unterchlorige Säure mit Schwefelsäure =

#### 6. Chlorsäure.

Man giebt zu concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Uhrglas befindet, einige Körnchen des trockenen Salzes; unter heftiger Reaction entwickeln sich gelbe (oder grünlichgelbe) Dämpfe von Chlorsäure und Unterchlorsäure, von eigenthümlichem chlorartigem Geruch = Chlorsäure.

## Beispiele und Reactionsschemen.

## 7. Essigsäure.

1. Die neutrale ursprüngliche Lösung wird mit etwas Eisenchlorid versetzt; rothe Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure in Gelb übergeht deutet auf Essigsäure.

2. Man erwärmt das Salz mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure: Geruch nach Essigäther = Essigsäure.

## 8. Ferrocyanwasserstoffsäure.

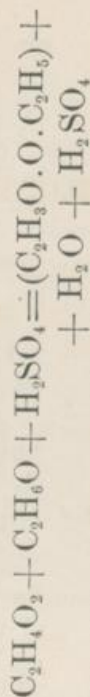
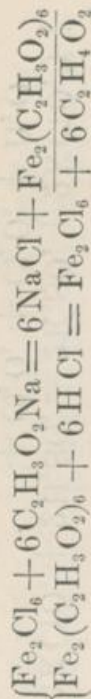
Die ursprüngliche Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure und Eisenchlorid versetzt.

Dunkelblauer Niederschlag = Ferrocyanwasserstoffsäure.

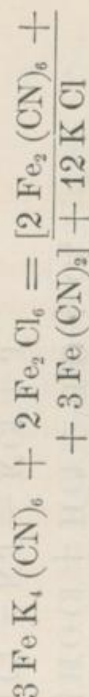
## 9. Ferridcyanwasserstoffsäure.

Die ursprüngliche Lösung wird mit einer frisch bereiteten Lösung eines unverwitterten Krystalls von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) versetzt.

Dunkelblauer Niederschlag = Ferridcyanwasserstoffsäure.



Die Schwefelsäure wirkt hier wasserentziehend.





## Flammenreactionen einiger Körper.

Man taucht den Platindraht entweder in die Lösung, oder bringt das trockne Salz am Oehr desselben in die farblose Flamme. Dieselbe wird gefärbt:

Von Kupfersalzen	— smaragdgrün	} besonders beim Befeuchten des trocknen Salzes mit Salzsäure.
„ Calciumsalzen	— gelbroth	
„ Strontiumsalzen	— intensiv carminroth	
„ Bariumsalzen	— gelbgrün	} besonders beim Befeuchten mit Schwefelsäure.
„ Natriumsalzen	— gelb	
„ Kaliumsalzen	— violett	} bei Gegenwart von Natron muss durch blaues Cobaltglas beobachtet werden.

## Löthrohrproben.

Aus dem als Manuscript gedruckten Schema der qualitativen Analyse von Hlasiwetz.

### a) Untersuchung der Substanz auf der Kohle für sich.

Beobachtete Erscheinung:

1. Die Substanz schmilzt zu einer Perle, oder zieht sich in die Kohle. Salze der Alkalien oder alkalische Erden.
2. Die Substanz schmilzt nicht. Weisser, stark leuchtender Rückstand. Alkalische Erden, Zinkoxyd, Kieselsäure.

Man betupft mit Cobaltlösung, und glüht neuerdings. Die Substanz bleibt unverändert : *Baryt, Strontian, Kalk.*

Die Substanz färbt sich blau : *Thonerde* <sup>1)</sup>.

„ „ „ „ rosenroth : *Magnesia.*

„ „ „ „ grün : *Zinkoxyd.*

3. Die Substanz ändert in der Hitze die Farbe.

weiss in gelb : *Zinkoxyd.*

weiss in gelbbraun : *Zinnoxid.*

weiss in braunroth : *Bleioxyd* (schmilzt ziemlich leicht).

weiss in rothbraun : *Wismuthoxyd.*

roth in schwarz : *Quecksilberoxyd* (flüchtig).

roth in schwarz : *Eisenoxyd* (nicht flüchtig).

<sup>1)</sup> Auch Kieselsäure gibt eine schwach bläuliche Färbung.

4. Die Substanz bläht sich auf, oder schmilzt sehr leicht, wird dann trocken, und schmilzt endlich in stärkerer Hitze zu einem Glase oder einer Perle (Wasserabgabe von Salzen verschiedener Art).
5. Die Substanz verknistert.  
(Mechanisch eingeschlossenes Wasser, welches die Krystalle sprengt. Das Entwässern und Verknistern wird, um weiter untersuchen zu können, in einem Porzellantiegel beendigt).
6. Die Substanz entwickelt einen charakteristischen Geruch.  
Stechend, nach schwefliger Säure : Schwefel.  
knoblauchartig : Arsen.
7. Die Substanz verpufft: chlorsaure oder salpetersaure Salze.
8. Die Substanz verflüchtigt sich völlig.  
Mit weissem Rauch und Beschlag (Ammoniaksalze).  
" grauem " " " (Quecksilberverbindungen).
9. Die Substanz färbt die Flamme (besonders nach dem Betupfen mit Salzsäure).  
gelb : Natron.  
zeisiggrün : Borsäure.  
blaugrün : Kupferoxyd.  
purpurn : Strontian.
10. Die Substanz gibt einen Beschlag. (Oxydat.-Flamme.)  
weiss, nahe an der Probe, vertreibbar : Antimon.  
weiss, entfernt, leicht flüchtig (dabei Knoblauch-Geruch): Arsen.  
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze gelb : Zink.  
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze schwach gelb, nicht flüchtig : Zinn.  
lichtgelb mit weisslichen Rändern, in der Reductionsflamme flüchtig : Blei.

dunkelorangegebb, erkaltet lichter: *Wismuth*.

rothbraun, flüchtig: *Cadmium*.

11) *Die Substanz gibt ein Metallkorn* (Reductionsflamme).

silberweiss, leicht mit weissem Beschlag oxydirbar,  
spröde: *Antimon*.

grau, leicht mit gelbem Beschlag oxydirbar, dehn-  
bar: *Blei*.

silberweiss, mit wenig Beschlag, dehnbar: *Zinn*.

grau, mit dunkelgelbem Beschlag, spröde: *Wismuth*.

weiss, ohne Beschlag: *Silber*.

### b) Auf der Kohle mit Soda.

Leicht zu sichtbaren Metallkörnern reducirt:

Oxyde des *Bleis, Antimons, Wismuths*.

Zu Metallkörnchen reducirt, die erst sichtbar werden,  
wenn man die Sodaschmelze im Mörser zerreibt und mit  
Wasser abschlämmt:

Oxyde des *Zinns, Zinks, Kupfers, Cadmiums*.

### c) Am Platindraht mit Borax.

1. *Die Perle ist gefärbt.*

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— <i>Cobalt</i> .
blaugrün	roth	— <i>Kupfer</i> .
braungelb	bouteillengrün	— <i>Eisen</i> .
violett	grau	— <i>Nickel</i> .
violett	farblos	— <i>Mangan</i> <sup>1)</sup> .

<sup>1)</sup> Eine empfindliche Manganreaction ist das Schmelzen der Substanz mit Soda auf Platinblech. Die Schmelze ist grün gefärbt.

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
gelbgrün	grasgrün	— <i>Chrom.</i>
gelblich	weissgrau	— <i>Silber.</i>
gelblich	”	— <i>Cadmium.</i>

2. Die übrigen Metalloxyde geben farblose oder emailartig trübe Perlen.

#### d) Am Platindraht mit Phosphorsalz.

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— <i>Cobalt.</i>
grün (kalt blau)	dunkelgrün (kalt braun)	— <i>Kupfer.</i>
gelblichroth bis gelb	roth bis gelb (kalt röthlich)	— <i>Eisen.</i>
röthlich	grau	— <i>Nickel.</i>
violett	farblos	— <i>Mangan.</i>
röthlich (kalt grün)	röthlich (kalt grün)	— <i>Chrom.</i>
gelblich	weissgrau	— <i>Silber.</i>
farblos	braun	— <i>Cadmium.</i>

Träger und in geringer Menge löslich: *Kieselsäure* (Silicate).

Die Perle ist farblos, das ungelöste schwimmt als halbdurchsichtiges Scelett darin; ein Zusatz von Eisenoxyd gibt die Farbe der Eisenperle.

#### Proben durch Erhitzen in einer Glasröhre.

Man beobachtet:

1. *Schmelzen, Aufblähen, Wasserabgabe.* (Probe mit Lackmuspapieren.)
2. *Farbenveränderungen* (wie oben).
3. *Entwicklung von Gasen, Dämpfen.*

Ammoniak, Untersalpetersäure (brauner Dampf) Schwefelwasserstoff, Sauerstoff (Probe mit einem glimmenden

Span), Kohlensäure, schweflige Säure; Cyan (mit violetter Flamme brennbar), Jod (violetter Dampf).

4. *Es entsteht ein Sublimat.*

Ammoniaksalze (Nachweis durch Erhitzen mit Kalk).  
Quecksilber oder seine Verbindungen (durch Erhitzen mit Kalk).

Metallspiegel (Arsen).

Farblose Krystalle (Untersuchung mit der Loupe; Octaëder: arsenige Säure; Nadeln: Antimonoxyd, Chlorquecksilber).

Braune Tropfen die gelb erstarren (Schwefel).

Gelber krystallinischer Anflug (Jodquecksilber, Schwefelarsen).

Rother krystallinischer Anflug (Schwefelquecksilber).

## II. Die zusammengesetzte qualitative Analyse.

Während die einfache Analyse im gegebenen Objekt nur einen Körper (ein Element oder eine Verbindung) voraussetzt, hat die zusammengesetzte ihren Untersuchungsplan so einzurichten, dass sie mehrere Körper, gleichviel ob sie nun zu einer Gruppe oder zu verschiedenen gehören, nebeneinander zu erkennen im Stande sei.

Zu diesem Zwecke hat sie nicht nur die verschiedenen Gruppen von einander zu trennen, sondern muss diese Trennung häufig auch bei den einzelnen Körpern derselben Gruppe vornehmen, um ihre Gegenwart mit Sicherheit constatiren zu können.

Dieselben allgemeinen Reagentien, die bei der einfachen Analyse zur Feststellung der Gruppe dienten, in welche der vorhandene Körper gehört, werden in der zusammengesetzten Analyse zur Trennung der einzelnen Gruppen von einander angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass hier die erste und zweite Gruppe in eine Gruppe zusammengezogen wird. — Welche Cautelen hiebei in Betracht kommen und wie dann die einzelnen Körper der abgeschiedenen Gruppen erkannt werden, wird in Folgendem geschildert werden. Im Wesentlichen sind es dieselben specifischen Reactionen, welche bei der einfachen Analyse angeführt wurden, und es sei daher auf dieselben verwiesen, da sie im Nachfolgenden nur kurz erwähnt werden.

**Vorprobe um in gewissen Lösungen sich rasch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls zu überzeugen.**

Ein Theil der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag.

**I. Gruppe.**

Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, und in einem Becherglas mehrere Male mit Wasser ausgekocht, um eventuell niedergeschlagenes Chlorblei zu lösen. Die wässrige Lösung prüft man auf Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Den ungelösten Theil digerirt man mit Ammoniak. Findet vollständige Lösung statt und scheidet sich aus dieser beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder ein weisser Niederschlag aus, so ist Silber vorhanden. Wurde der weisse Niederschlag bei Digestion mit Ammoniak schwarz, so ist die Gegenwart von Quecksilberoxydul erwiesen.

Vom schwarzen Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis zur sauern Reaction mit Salpetersäure versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Gegenwart von Silber zu erkennen.

**I. In die Hauptmasse der mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung wird unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.**

Es entsteht ein Niederschlag:

**I. II. und III. Gruppe.**

Der Niederschlag **A** wird abfiltrirt <sup>1)</sup>; gewaschen und Niederschlag und Filtrat **B** gesondert untersucht.

**Untersuchung des Niederschlags A.**

Es wird mit Schwefelammonium digerirt, dann filtrirt. Der Rückstand **a**, enthält die Metalle der I. und II., das Filtrat **b**, die Metalle der III. Gruppe.

**Rückstand a.**

Wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Die entstandene Lösung enthält die Körper der I. und II. Gruppe

<sup>1)</sup> So oft man von einem Niederschlag abfiltrirt, hat man sich davon zu überzeugen, dass wirklich alles ausgefällt wurde, indem man die decantirte oder filtrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen des Fällungsmittels versetzt.



mit Ausnahme des Quecksilbersulfids, welches in Salpetersäure unlöslich ist.

Diesen unlöslichen Rückstand, wenn ein solcher geblieben ist, prüft man weiter, indem man ihn in Königswasser löst, die Lösung vom Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und diese wässrige Lösung mit Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Quecksilberoxyd.

Die vom ungelösten Quecksilbersulfid abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Silber nachgewiesen. Der abfiltrirte Niederschlag muss sich in Ammoniak lösen.

Die vom gefällten Silber abfiltrirte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Blei nachgewiesen.

Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird gekocht bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so rührt er von Wismuth her.

Färbt sich die Flüssigkeit bei Ammonzusatz gleichzeitig azurblau, so ist Kupfer nachgewiesen. — Diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit einer Lösung von Cyankalium digerirt. Schwefelkupfer geht in Lösung, während rein gelbes Cadmiumsulfid zurückbleibt.

#### Filtrat b.

Wird am Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Gemisch von trockner Soda und salpetersaurem Natrium verrieben, in einen Porcellantiegel gebracht und geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser gekocht und filtrirt.

Das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt wird so lange erwärmt, bis dichte weisse Dämpfe von Schwefelsäure er-

scheinen und hierauf in den Marsch'schen Apparat gebracht, oder mit schwefliger Säure gekocht und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im letzten Falle deutet ein gelber Niederschlag auf Arsen. (Vergl. auch „Nachweis von Arsen“ im gerichtl. chem. Theil.)

Der am Filter befindliche Rückstand wird sammt dem Filter getrocknet und in einem Porcellantiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Filterpapiers erhitzt. Hierauf bringt man zu dem im Tiegel befindlichen Rückstand ein Stückchen Cyankalium, und erhitzt bis zum Glühen. — Der schwarze oder graue Rückstand wird mit Wasser abgspült, hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt und filtrirt.

Vom Filtrate giebt man etwas zu einer verdünnten Lösung von Sublimat (Quecksilberchlorid); entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Zinn nachgewiesen. — Mit Schwefelwasserstoff muss das Filtrat bei Gegenwart von Zinn (Zinnoxidul) einen braunen Niederschlag geben.

Der Rückstand am Filter wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Bei Gegenwart von Antimon lässt diese Lösung, wenn man sie mit Wasser verdünnt, ein weisses Pulver fallen; mit Schwefelwasserstoff entsteht ein orangerother Niederschlag.

#### Untersuchung des Filtrates B.

##### II. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag.

##### IV. Gruppe.

Der Niederschlag D wird abfiltrirt, gewaschen und dieser, sowie das Filtrat E gesondert untersucht.

##### Untersuchung des Niederschlages D.

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure auf 8 Th. Wasser) gelöst. Bleibt etwas ungelöst, so besteht es aus Nickel- und Cobaltsulfid.

Dieses Ungelöste wird abfiltrirt, gewaschen und in Königswasser (3 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure) gelöst. Die Königswasserlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser und Essigsäure gelöst und mit einer ziemlichen Menge von salpetrigsaurem Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Cobalt. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge versetzt. Ein hellgrüner Niederschlag lässt die Gegenwart von Nickel erkennen. — Die vom Nickel- und Cobaltsulfid abfiltrirte salzsaure Lösung wird mit einem Kryställchen von chloresaurem Kali längere Zeit gekocht (um Eisenoxydal in Oxyd zu verwandeln) und hierauf mit etwas Salmiak und Ammoniak in Ueberschuss versetzt.

Der entstandene Niederschlag (er enthält Thonerde, Eisen, Chrom, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und dieser, sowie das Filtrat (enthaltend Zink und Mangan), gesondert untersucht.

#### Untersuchung des Niederschlags.

Derselbe wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom ungelösten (Eisen, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und das Filtrat längere Zeit gekocht. Das Chromoxydhydrat fällt hierbei vollständig aus. Von diesem (welches durch Schmelzen mit Soda und Salpeter weiter geprüft werden kann, s. einfache Analyse) wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salmiak versetzt; ein weisser Niederschlag deutet auf Thonerde.

Der in Kalilauge unlösliche Rückstand (Eisen, Phosphate, Oxalate) wird in Salzsäure gelöst und mit vielem essigsauerm Natrium gemischt. Ein Niederschlag lässt ein Erdalkalioxalat erkennen. Zum Nachweis der Oxalsäure wird der Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von ohlensaurem Natrium längere Zeit gesoffen, dann filtrirt

und das Filtrat mit Essigsäure und Chlorcalciumlösung versetzt. Ein Niederschlag lässt Oxalsäure erkennen.

Die mit essigsaurem Natron gemischte und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird längere Zeit im Sieden erhalten. — Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelammonium übergossen. Diese Mischung wird, falls ein schwarzer Niederschlag entstanden war, welcher dann auf Eisen deutet, wieder filtrirt und das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gemischt. Ein weisser Niederschlag lässt die Anwesenheit von Phosphorsäure erkennen.

Die von dem beim Sieden entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird auf alkalische Erden geprüft (s. einfache qualitative Analyse).

#### Untersuchung des Filtrats.

Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt; derselbe besteht aus Manganoxydhydrat, während das Filtrat Zink-Natriumhydroxyd enthält.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger Niederschlag deutet auf Mangan. —

Ins Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

#### Untersuchung des Filtrates E.

Die Flüssigkeit wird bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und hierauf vom abgeschiedenen und zusammengeballten Schwefel abfiltrirt.

**III. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit kohlsaurem Ammon versetzt.**

Es entsteht ein Niederschlag.

**V. Gruppe mit Ausnahme des Magnesiums.**

Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und in verd. Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung hierauf zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen.

Chlorbarium bleibt ungelöst. Es wird mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Schwefelsäure versetzt. Ein weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag deutet auf Barium.

Der alcoholische Auszug wird filtrirt, aus dem Filtrate durch Erwärmen der Alkohol weggeschafft, hierauf mit Wasser verdünnt und mit etwas Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, um etwa gelöste Spuren von Barium zu entfernen und wieder filtrirt.

Das Filtrat wird mit verdünntem schwefelsaurem Natron versetzt. Ein sogleich oder nach einiger Zeit entstehender Niederschlag deutet auf Strontium.

Von diesem Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat mit oxalsaurem Ammon versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit von Calcium zu erkennen.

Die vom Niederschlage mit kohlsaurem Ammon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Magnesia und die

**VI. Gruppe Magnesium.**

Um etwa gelöst gebliebenes Barium, Strontium und Calcium zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure und dann mit oxalsaurem Ammon versetzt.

Von dem etwa entstehenden Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und gekocht,

bis dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, und hierauf mit essigsaurem Barium versetzt. Vom entstandenen Niederschlag (schwefelsaures Barium) wird abfiltrirt und das Filtrat, welches nun die Magnesia- und Alkalimetalle als essigsaure Salze enthält, eingedampft und geglüht, um die Alkalimetalle in Carbonate, das Magnesium in Oxyd zu verwandeln. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und dann filtrirt. Der Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd und Bariumcarbonat, das Filtrat enthält die kohlen-sauren Alkalien. —

Der Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure übergossen. Es löst sich das Magnesium und wird mit Ammoniak, Salmiak und phosphorsaurem Natrium nachgewiesen, mit denen es einen weissen krystallinischen Niederschlag giebt. —

Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Alkohol und Platinchlorid versetzt. Ein gelber Niederschlag zeigt Kalium an.

Vom gelben Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser ausgesogen und in der wässrigen Lösung das Natrium durch die gelbe Flammenfärbung nachgewiesen. (Der in Wasser unlösliche Theil ist metallisches Platin). —

Wie schon in der „einfachen Analyse“ angegeben wurde, muss das Ammonium in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden. (S. dort.)

Eine Uebersicht des Ganges und der Reactionsproducte bei der zusammengesetzten qualitativen Analyse findet sich in einer eigenenen Tabelle am Schlusse dieses Buches.

### Untersuchung jener Substanzen welche von Säuren nicht gelöst werden.

Diese können enthalten: Schwefelsaure alkalische Erden, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, ferner gewisse Oxyde, z. B. Zinnoxid, Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, die durch Glühen unlöslich wurden, endlich gewisse Silicate (s. deren Analyse im nächsten Capitel) und Ferro-Ferrideyanverbindungen, welche durch Säuren häufig nur unvollständig gelöst werden.

Um sich vorerst zu überzeugen, ob Metalle vorhanden sind, übergießt man das zu untersuchende Object mit Schwefelammonium. Wird es schwarz, so ist auf Metalle Rücksicht zu nehmen, im entgegengesetzten Falle hat man entweder schwefelsaure alkalische Erden oder Silicate.

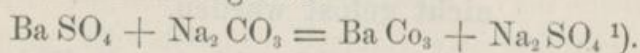
Die Probe hat sich mit Schwefelammonium nicht geschwärzt:

Man zerreibt den Körper zu einem feinen Pulver, fügt etwas Wasser hinzu und kocht es dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium eine Stunde lang, unter fortwährendem Ersatze des verdampfenden Wassers<sup>1)</sup>. Hierauf filtrirt man ab. Der Rückstand enthält die alkalischen Erden als kohlen saure Verbindungen. Er wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Das alkalische Filtrat enthält die Schwefelsäure, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf die gewöhnliche Weise erkannt wird.

<sup>1)</sup> Die Substanz kann auch mit der dreifachen Menge Soda geschmolzen werden. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und wie folgt weiter untersucht.

Die Zersetzungsgleichung beim Kochen mit kohlen-  
saurem Natrium ist folgende:



Die Probe hat sich mit Schwefelammonium ge-  
schwärzt:

Man kocht die fein zerriebene Substanz anhaltend mit Kalilauge, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt. — Der Rückstand enthält die unzersetzten, schwefelsauren, alkali-  
schen Erden (wenn solche gleichzeitig vorhanden waren) und Silber. Dieser Rückstand wird mit Salpetersäure über-  
gossen und wieder filtrirt. Im Filtrate wird dann das Silber auf die gewöhnliche Weise erkannt. — Der in Sal-  
petersäure unlösliche Theil wird, wie vorhin, durch Kochen oder Schmelzen mit Soda zersetzt.

Im alkalischen Filtrat ist das Blei enthalten (da basische Bleisalze in Kalilauge löslich sind) und wird mit Schwefel-  
wasserstoff oder verd. Schwefelsäure nachgewiesen.

Auch die unlöslichen Ferro-Ferridcyanverbindungen werden beim Kochen mit starker Kalilauge zersetzt, man  
thut aber gut, auch noch etwas Soda hinzuzufügen. Wird dann die gekochte Mischung filtrirt, so enthält das Filtrat die Ferro- oder Ferridcyanwasserstoffsäure als Alkali-Ver-  
bindung und kann ohne weiters nachgewiesen werden. (S. ein-  
fache Analyse, Säuren.)

Der Rückstand enthält diejenigen Metalle (als Carbo-  
nate und Hydroxyde), welche früher mit den genannten Säuren verbunden waren.

#### Untersuchung der Silicate.

Man unterscheidet erstens durch Säuren aufschliess-  
bare, zweitens durch Säuren nicht aufschliessbare Silicate.

<sup>1)</sup> Auch die früher genannten Oxyde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde (Aluminiumoxyd) werden durch Schmelzen mit Soda löslich gemacht und dann wie gewöhnlich nachgewiesen.



Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erkennt man sehr bald, in welche Categorie das zu untersuchende Silicat gehört.

Hat es sich vollkommen gelöst, so wird die Lösung mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. (Sie muss sich in Kalilauge wieder lösen.) Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Löst sich das Silicat nicht, so wird es mit 3 Theilen Soda unter Zusatz von 1 Theil Borax oder kohlen-sauren Kali's im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten bringt man die Schmelze in eine Porzellanschale, löst sie in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu. Hiedurch wird die Kieselsäure ausgeschieden. Sie wird abfiltrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht. — Die Kieselsäure muss sich in Kali lösen. (S. auch die Löthrohrproben.)

