

OF FREIHEIT IN BINDUNG

EX LIBRIS

LÖSETE BOOM ZWANG

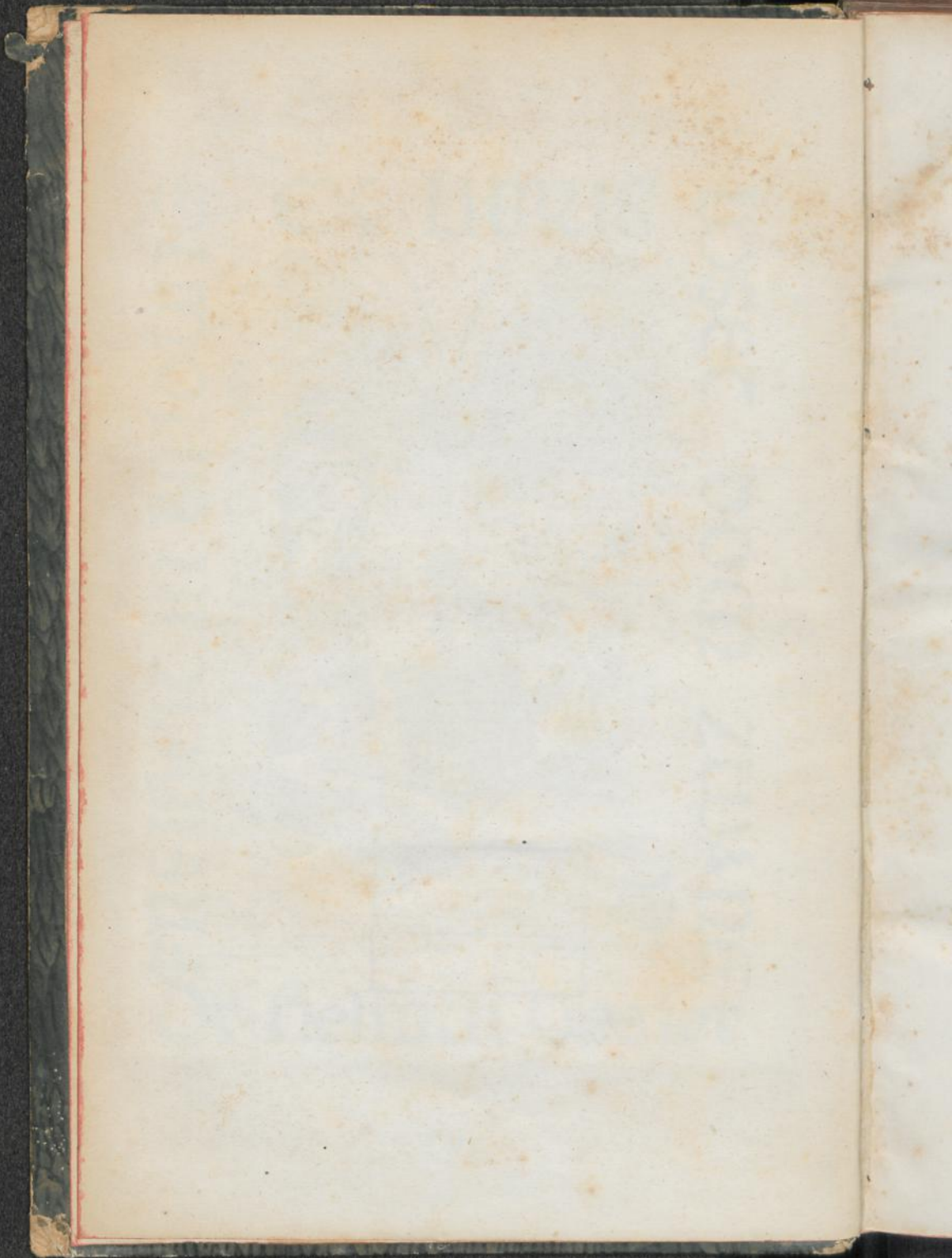


Dr. Helmut Bester

Dv 377⁹

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DUSSELDORF

V240



ANLEITUNG
ZUR
QUALITATIVEN CHEMISCHEN
ANALYSE.

Q

8
Kün

ANLEITUNG
ZUR
QUALITÄTEN PAPIER

P A P I E R
AUS DER MECHANISCHEN PAPIER - FABRIK
DER GEBRÜDER VIEWEG ZU WENDHAUSEN
BEI BRAUNSCHWEIG.

ANLEITUNG
ZUR
QUALITATIVEN CHEMISCHEN
ANALYSE

oder

die Lehre von den Operationen,
von den Reagentien und von dem Verhalten der
bekannteren Körper zu Reagentien,

sowie

systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den
Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden
Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet

von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrath, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und
Professor der Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Mit einem Vorworte

von

Justus von Liebig.

Neunte neu bearbeitete und verbesserte Auflage.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1856.

HERRN

DR. CLAMOR MARQUART,

AUS HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

HERRN

DR. CLAMOR MARQUART.

AUS HOCHACHTUNG UND DANKBARHEIT

BEWILDET

VERFASST

E
to
in
le
se
el
M
M
al
H
L
in
ru
m
da
fü

V o r w o r t.

Herr Dr. Fresenius, welcher in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, hat in den beiden letzten Semestern die Methode befolgt, die in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ von ihm beschrieben worden ist. Dieser Weg hat sich meiner Erfahrung gemäss ebenso leicht fasslich als einfach und nützlich bewährt, so dass ich seine Methode Allen empfehlen kann, die sich in den Anfangsgründen der Mineral-Analyse unterrichten wollen. Ich betrachte das vorliegende Werk als eine sehr zweckmässige Vorschule für die Benutzung des trefflichen Handbuches vom Professor H. Rose und halte es für den Unterricht in Lehranstalten, und namentlich für Apotheker, besonders geeignet. Die in dem hiesigen Laboratorium gemachten mannigfaltigen neuen Erfahrungen haben Herrn Dr. Fresenius in den Stand gesetzt, sein Werk mit vielen neuen und vereinfachten Scheidungsverfahren auszustatten, so dass es auch Denen willkommen sein wird, welche die grösseren Werke über die Mineral-Analyse schon besitzen.

Giessen, den 6. August 1842.

Justus Liebig.

V o r r e d e .

„Es ist ein ungemein wohlthuendes Gefühl, wenn eine Arbeit, welche man mit Lust und Liebe begonnen und mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführt hat, gute Aufnahme und eine gewisse Anerkennung findet.“ Mit diesen Worten begann ich die Vorrede zur siebenten Auflage. Dasselbe Gefühl empfinde ich in erhöhtem Grade, indem ich meine Anleitung zur qualitativen Analyse zum neunten Male herausgebe.

Wie aus den Vorreden zu den früheren Auflagen hervorgeht, hat mich das kleine Werk auf meiner ganzen chemischen Laufbahn begleitet. Da ich die Vorreden nicht nochmals abdrucken lassen will, so gebe ich im Folgenden eine kurze Geschichte des Buches. Ich schrieb den jetzt die zweite Abtheilung bildenden systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse als Student in Bonn im Winter 1840 bis 1841 lediglich zu eigener Uebung, und liess denselben erst dann drucken und als erste Auflage erscheinen, als ich von einem sachkundigen und bewährten Manne, dem ich ihn zur Beurtheilung vorlegte, dazu aufgefordert wurde.

Im Frühjahr 1841 ging ich von Bonn nach Giessen. Dort, als Assistent am Liebig'schen Laboratorium und später als Privatdocent, gab ich das Buch 1842 zum zweiten und 1844 zum dritten Male heraus; dem systematischen Gange der Analyse schickte ich in der zweiten Auflage den propädeutischen Theil voraus, um das Buch zu einem selbstständigen Ganzen zu machen. Schon diese zweite Auflage wurde ins Holländische, Englische, Französische und Italienische übersetzt, sie wurde eingeführt als Leitfaden in vielen der bedeutendsten Laboratorien.

Im Herbst 1845 ging ich nach Wiesbaden. In der Stellung, welche ich anfangs daselbst einnahm, als Professor der Chemie etc. am landwirthschaftlichen Institute, war ich nicht in der Lage, junge Männer in die praktische Chemie einführen zu können. In dieser Periode erschie-

nen die vierte und fünfte Auflage, welche sich nur durch einzelne Umarbeitungen und Verbesserungen, sowie durch Hinzufügung eines die Reactionen und die systematische Ausmittelung der wichtigsten Alkaloide umfassenden Abschnittes, von den vorhergehenden unterschieden.

Im Winter 1847 bis 1848 fasste ich den Plan zur Gründung eines selbstständigen chemischen Laboratoriums am hiesigen Orte und schon im Frühjahr 1848 eröffnete ich es. Die anfangs kleine Anstalt wuchs bald, die Räume erweiterten sich, und jetzt habe ich die Freude, unterstützt von tüchtigen Assistenten, alljährlich eine erhebliche Anzahl strebsamer Schüler in die mir so liebe Wissenschaft einführen zu können.

Dass dies nicht ohne mächtigen Einfluss auf das vorliegende Buch blieb, liegt nahe; die stete Beobachtung der Schüler, welche es unter meinen Augen benutzten, machte es mir möglich, Undeutlichkeiten und Fehler leichter zu erkennen, sie lehrte mich genau, in welcher Richtung ich das Buch umändern, verbessern und ergänzen musste.

Unter diesem wohlthätigen Einflusse erschienen die sechste, siebente und achte Auflage und auch die neunte, denk' ich, soll ihn nicht verleugnen.

Der siebenten Auflage fügte ich zuerst einen neuen grösseren Abschnitt bei, in welchem das Verfahren bei solchen Analysen aufs Genaueste besprochen ist, die im praktischen Leben besonders häufig vorkommen und ihrer Art nach die Aufstellung eines specielleren Ganges möglich machen. — Dass ich hierdurch meinen Zweck, die praktische Brauchbarkeit des Buches zu erhöhen, in der That erreicht habe, glaube ich getrost aussprechen zu können. Wer nach den angeführten Methoden gearbeitet hat, der wird sich von der Wahrheit meiner in der damaligen Vorrede gegebenen Versicherung überzeugt haben, dass die Methoden nicht am Schreibtische gemacht, sondern im Laboratorium ausgebildet und praktisch bewährt sind.

Auch bei der neunten Auflage habe ich nie ausser Acht gelassen, dass das Buch für Chemiker von Fach nur Vorschule sein soll, während es für die Mehrzahl der Pharmaceuten und Gewerbtreibenden, für Mediciner, für Landwirthe, Kaufleute etc., kurz für alle Diejenigen, welche bei analytischen Uebungen oder Arbeiten nur auf die in der Natur, in Pharmacie, Künsten und Gewerben häufiger vorkommenden Körper hingewiesen sind, als ausreichender Leitfaden beim Studium und als treuer Führer bei praktischen Arbeiten zu dienen bestimmt ist.

Das Buch ist in allen seinen Theilen mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit neu durchgesehen, mit Benutzung zahlreicher eigener Erfahrungen und aller literarischen Hülfsmittel verbessert und zum Theil ganz neu bearbeitet. Meinem stets festgehaltenen Grundsatz, nur

durch eigene Prüfung Bewährtes aufzunehmen, bin ich durchgängig treu geblieben.

Möge sich das Buch auch in seiner neuen Auflage die alten Freunde erhalten, auch wohl noch neue erwerben.

Wiesbaden, den 29. Juni 1856.

Der Verfasser.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Propädeutik der qualitativen chemischen Analyse.

	Seite
Ueber Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand der qualitativen chemischen Analyse und über die Bedingungen, worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.	3

Erster Abschnitt.

Die Operationen. §. 1.	5
1. Die Auflösung. §. 2.	—
2. Die Krystallisation. §. 3.	8
3. Die Fällung. §. 4.	9
4. Die Filtration. §. 5.	10
5. Die Decantation. §. 6.	11
6. Das Abdampfen. §. 7.	12
7. Die Destillation. §. 8.	13
8. Das Glühen. §. 9.	14
9. Die Sublimation. §. 10.	15
10. Das Schmelzen und Aufschliessen. §. 11.	—
11. Die Verpuffung. §. 12.	16
12. Die Anwendung des Löthrohrs. §. 13.	—

Anhang zum ersten Abschnitt.

Apparate und Geräthschaften. §. 14	21
--	----

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien. §. 15.	25
--------------------------------	----

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

1. Wasser. §. 16.	28
2. Alkohol. §. 17.	29
3. Aether. §. 18.	—

II. Säuren und Haloide. §. 19.

a. Sauerstoffsäuren.

	Seite
1. Schwefelsäure. §. 20.	31
2. Salpetersäure. §. 21.	32
3. Essigsäure. §. 22.	33
4. Weinsteinsäure. §. 23.	—

b. Wasserstoffsäuren und Haloide.

1. Chlorwasserstoffsäure. §. 24.	34
2. Chlor und Chlorwasser. §. 25.	35
3. Königswasser. §. 26.	36
4. Kieselfluorwasserstoffsäure. §. 27.	—

c. Sulfosäuren.

1. Schwefelwasserstoff. §. 28.	37
--	----

III. Basen und Metalle. §. 29.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron. §. 30.	43
2. Ammon. §. 31.	45

β. Alkalische Erden.

1. Baryt. §. 32.	46
2. Kalk. §. 33.	47

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

1. Zink. §. 34.	48
2. Eisen. §. 35.	—
3. Kupfer. §. 36.	—
4. Wismuthoxydhydrat. §. 37.	49

b. Sulfobasen.

1. Schwefelammonium. §. 38.	—
2. Schwefelnatrium. §. 39.	51

IV. Salze.

a. Salze der Alkalien.

1. Schwefelsaures Kali. §. 40.	—
2. Phosphorsaures Natron. §. 41.	52
3. Oxalsaures Ammon. §. 42.	—
4. Essigsäures Natron. §. 43.	—
5. Kohlensaures Natron. §. 44.	53
6. Kohlensaures Ammon. §. 45.	54
7. Zweifach-schwefligsaures Natron. §. 46.	—
8. Salpêtresäures Kali. §. 47.	55
9. Zweifach-chromsaures Kali. §. 48.	—
10. Antimonsaures Kali. §. 49.	56
11. Molybdänsaures Ammon. §. 50.	—
12. Chlorammonium. §. 51.	57
13. Cyankalium. §. 52.	—
14. Ferrocyankalium. §. 53.	58
15. Ferridecyankalium. §. 54.	59
16. Rhodankalium oder Schwefelcyankalium. §. 55.	—

b. Salze der alkalischen Erden.

1. Chlorbaryum. §. 56.	60
2. Salpetersaurer Baryt. §. 57.	—
3. Kohlensaurer Baryt. §. 58.	61
4. Schwefelsaurer Kalk. §. 59.	—

Seite		Seite
	5. Chlorcalcium. §. 60.	62
31	6. Schwefelsaure Magnesia. §. 61.	—
32		
33	c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.	
	1. Schwefelsaures Eisenoxydul. §. 62.	—
	2. Eisenchlorid. §. 63.	63
	3. Salpetersaures Silberoxyd. §. 64.	64
	4. Essigsäures Bleioxyd. §. 65.	—
34	5. Salpetersaures Quecksilberoxydul. §. 66.	65
35	6. Quecksilberchlorid. §. 67.	—
36	7. Schwefelsaures Kupferoxyd. §. 68.	—
	8. Zinnchlorür. §. 69.	66
	9. Platinchlorid. §. 70.	—
	10. Natrium-Palladiumchlorür. §. 71.	67
37	11. Goldchlorid. §. 72.	—

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

	1. Reagenzpapiere. §. 73.	—
	2. Indigolösung. §. 74.	69

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

43	1. Kohlensaures Natron-Kali. §. 75.	—
45	2. Barythydrat. §. 76.	71
46	3. Fluorcalcium. §. 77.	—
47	4. Salpetersaures Natron. §. 78.	72

II. Löthrohrreagentien.

	1. Kohlensaures Natron. §. 79.	—
	2. Cyankalium. §. 80.	73
	3. Borax. §. 81.	—
51	4. Phosphorsalz. §. 82.	74
	5. Salpetersaures Kobaltoxydul. §. 83.	75
	6. Chlorsilber. §. 84.	—

Dritter Abschnitt.

	Verhalten der Körper zu Reagentien. §. 85.	76
--	--	----

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale. §. 86.

55	Erste Gruppe. §. 87.	78
	a. Kali. §. 88.	—
56	b. Natron. §. 89.	79
	c. Ammon. §. 90.	80
57	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 91.	81
	Anhang zur ersten Gruppe: Lithion. §. 92.	82
58	Zweite Gruppe. §. 93.	—
59	a. Baryt. §. 94.	83
	b. Strontian. §. 95.	84
	c. Kalk. §. 96.	85
60	d. Magnesia. §. 97.	86
	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 98.	88
61	Dritte Gruppe. §. 99.	90
	a. Thonerde. §. 100.	—

	Seite
b. Chromoxyd. §. 101.	91
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 102.	92
Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure. §. 103.	93
Vierte Gruppe. §. 104.	94
a. Zinkoxyd. §. 105.	—
b. Manganoxydul. §. 106.	96
c. Nickeloxydul. §. 107.	97
d. Kobaltoxydul. §. 108.	98
e. Eisenoxydul. §. 109.	100
f. Eisenoxyd. §. 110.	101
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 111.	102
Anhang zur vierten Gruppe: Uranoxyd. §. 112.	105
Fünfte Gruppe. §. 113.	—
Erste Abtheilung:	
a. Silberoxyd. §. 114.	106
b. Quecksilberoxydul. §. 115.	107
c. Bleioxyd. §. 116.	108
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 117.	109
Zweite Abtheilung:	
a. Quecksilberoxyd. §. 118.	110
b. Kupferoxyd. §. 119.	111
c. Wismuthoxyd. §. 120.	113
d. Cadmiumoxyd. §. 121.	114
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 122.	115
Anhang zur fünften Gruppe: Palladiumoxydul. §. 123.	116
Sechste Gruppe. §. 124.	117
Erste Abtheilung:	
a. Goldoxyd. §. 125.	118
b. Platinoxid. §. 126.	119
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 127.	120
Zweite Abtheilung:	
a. Zinnoxid. §. 128.	—
b. Zinnoxid. §. 129.	121
c. Antimonoxyd. §. 130.	123
d. Arsenige Säure. §. 131.	126
e. Arseniksäure. §. 132.	135
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 133.	136
Anhang zur sechsten Gruppe: Molybdänsäure. §. 134.	140
B. Verhalten der Säuren und ihrer Radikale (§. 135).	
Uebersicht der Säuren. §. 136.	141
I. Unorganische Säuren.	
Erste Gruppe. §. 137.	142
Erste Abtheilung. §. 138.	143
a. Arsenige und Arsensäure	—
b. Chromsäure	—
Bemerkungen. §. 139.	144
Anhang: Selenige, schweflige, unterschweflige und Jodsäure. §. 140.	—
Zweite Abtheilung:	
a. Schwefelsäure. §. 141.	146
Anhang: Kieselfluorwasserstoffsäure. §. 142.	147
Dritte Abtheilung:	
a. Phosphorsäure. §. 143.	148
Anhang: Zwei- und einbasische Phosphorsäure. §. 144.	151
b. Borsäure. §. 145.	152
c. Oxalsäure. §. 146.	153
d. Fluorwasserstoffsäure. §. 147.	154
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 148.	157

Seite		Seite
91	Vierte Abtheilung:	
92	a. Kohlensäure. §. 149.	159
93	b. Kieselsäure. §. 150.	160
94	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 151.	162
—	Zweite Gruppe:	
96	a. Chlorwasserstoffsäure. §. 152.	—
97	b. Bromwasserstoffsäure. §. 153.	164
98	c. Jodwasserstoffsäure. §. 154.	165
100	d. Cyanwasserstoffsäure. §. 155.	168
101	e. Schwefelwasserstoffsäure. §. 156.	170
102	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 157.	172
105	Anhang: Salpétrige und unterchlorige Säure. §. 158.	173
—	Dritte Gruppe:	
106	a. Salpetersäure. §. 159.	174
107	b. Chlorsäure. §. 160.	175
108	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 161.	176
109		
	II. Organische Säuren	
	Erste Gruppe:	
110	a. Oxalsäure	177
111	b. Weinstensäure. §. 162.	—
113	c. Citronensäure. §. 163.	179
114	d. Aepfelsäure. §. 164.	180
115	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 165.	181
116	Anhang: Traubensäure. §. 166.	182
117	Zweite Gruppe:	
	a. Bernsteinsäure. §. 167.	183
118	b. Benzoësäure. §. 168.	184
119	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 169.	185
120	Dritte Gruppe:	
	a. Essigsäure. §. 170.	—
—	b. Ameisensäure. §. 171.	186
121	Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 172.	188

Zweite Abtheilung.

Systematischer Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Ueber den Gang einer qualitativen chemischen Analyse im Allgemeinen und über den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung insbesondere	191
--	-----

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren, allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung. §. 173.	194
A. Der zu untersuchende Körper ist fest:	
1. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung. §. 174.	—
2. Er ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung. §. 175.	199
B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit. §. 176.	200
II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln. §. 177.	202
A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metalllegirung. §. 178.	—
B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung. §. 179.	204

	Seite
III. Eigentliche Untersuchung.	
Einfache Verbindungen.	
A. In Wasser lösliche Körper.	
Aufindung der Base. §. 180.	206
Aufindung der Säure:	
I. Einer unorganischen. §. 181.	211
II. Einer organischen. §. 182.	214
B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.	
Aufindung der Base. §. 183.	215
Aufindung der Säure:	
I. Einer unorganischen. §. 184.	217
II. Einer organischen. §. 185.	218
C. In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.	
Aufindung der Base und Säure. §. 186.	—
Zusammengesetzte Verbindungen.	
A. In Wasser oder in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.	
Aufindung der Basen. §. 187.	220
I. Man hat eine rein wässerige Lösung.	221
Aufindung des Silbers und Quecksilberoxyduls	—
II. Man hat eine salzsaure oder eine Königswasserlösung	223
III. Man hat eine salpetersaure Lösung	—
Aufindung des Silbers und Quecksilberoxyduls	—
Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppe V. 2. und VI. §. 188.	224
Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefel- ammonium, Trennung der Gruppe V. 2. von VI. §. 189.	225
Ermittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin, §. 190.	227
Ermittelung der Metalloxyde der Gruppe V. 2.: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd. §. 191.	230
Fällung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittelung der Oxyde der Gruppe III. und IV.: Thonerde, Chrom- oxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobalt- oxydul, Eisenoxyde, — sowie der phosphorsauren etc. alka- lischen Erden. §. 192.	232
Abscheidung und Ermittelung der durch kohlenensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II.: Baryt, Strontian, Kalk. §. 193.	238
Prüfung auf Magnesia. §. 194.	240
Prüfung auf Kali und Natron. §. 195.	—
Prüfung auf Ammon. §. 196.	241
A. 1. In Wasser lösliche Körper.	
Aufindung der Säuren:	
I. Bei Abwesenheit organischer Säuren. §. 197.	—
II. Bei Anwesenheit organischer Säuren. §. 198.	244
A. 2. In Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.	
Aufindung der Säuren:	
I. Bei Abwesenheit organischer Säuren. §. 199.	246
II. Bei Anwesenheit organischer Säuren. §. 200.	247
B. In Wasser und in Säuren unlösliche oder schwer lösliche Körper.	
Ausmittlung der Basen, Säuren und Metalle. §. 201.	248

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren, in besonderen Fällen.

Seite
 . . . 206
 . . . 211
 . . . 214
 Säure
 . . . 215
 . . . 217
 . . . 218
 oder
 . . . —
 he Körper.
 . . . 220
 . . . 221
 . . . —
 . . . 223
 . . . —
 . . . —
 kyde
 . . . 224
 eifel-
 . . . 225
 mon,
 . . . 227
 xyd,
 xyd.
 . . . 230
 lung
 rom-
 salt-
 lka-
 . . . 232
 mon
 II.:
 . . . 238
 . . . 240
 . . . —
 . . . 241
 . . . —
 . . . 244
 liche
 . . . 246
 . . . 247
 . . . 248

	Seite
I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen. §. 202.	253
II. Analyse der Silicate. §. 203.	254
A. Durch Säuren zersetzbare Silicate. §. 204.	255
a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure zerlegbare	—
b. Nur durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare	257
B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate. §. 205.	—
C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate. §. 206.	259
III. Analyse natürlicher Gewässer. §. 207.	—
A. Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer. §. 208.	260
B. Untersuchung der Mineralwässer. §. 209.	263
1. Untersuchung des Wassers.	
a. Arbeiten an der Quelle. §. 210.	—
b. Arbeiten im Laboratorium. §. 211.	264
2. Untersuchung der Sinterabsätze. §. 212.	269
IV. Analyse der Acker- oder Walderde. §. 213.	271
1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben. §. 214.	272
2. Bereitung des Säureauszugs und Untersuchung desselben. §. 215.	274
3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen unorganischen Substanzen. §. 216.	275
4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens. §. 217.	—
V. Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen. §. 218.	276
1. Allgemeine Regeln zur Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche durch Farbe, Consistenz oder sonstige Eigenschaften die Anwendung der Reagentien oder das Erkennen der hervorgebrachten Erscheinungen hindern. §. 219.	—
2. Auffindung unorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc., in gerichtlichen chemischen Fällen. §. 220.	278
I. Verfahren zur Ausmittelung des Arsens (mit gleichzeitiger Berücksichtigung aller anderen Metallgifte). §. 221.	279
A. Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure. §. 222.	280
B. Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, welches zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit anderer Metallgifte erkennen lässt. §. 223.	281
II. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure. §. 224.	288
III. Verfahren zur Ausmittelung des Phosphors. §. 225.	290
3. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse). §. 226.	292
A. Darstellung der Asche	—
B. Untersuchung der Asche	293
a. Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils	—
b. Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.	294
c. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes	295



D r i t t e r A b s c h n i t t .

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

	Seite
I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung, zu §§. 173 — 176	296
II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w., zu §§. 177 — 179	297
III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung, zu §§. 180 — 201	299
<i>A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.</i>	
a. Auffindung der Basen	299
b. Auffindung der Säuren	308
<i>B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.</i>	
Zu §. 187	—
Zu §. 188	308
Zu §. 191	309
Zu §. 202	—

II.

III.

IV.

A n h a n g .

I. Verhalten der wichtigsten officinellen Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittelung in systematischem Gange. §. 227.	311
I. Flüchtige Alkaloide	312
1. Nicotin. §. 228.	—
2. Coniin. §. 229.	313
II. Nicht flüchtige Alkaloide	314
Erste Gruppe:	
Morphin. §. 230.	315
Zweite Gruppe:	
1. Narcotin. §. 231.	316
b. Chinin. §. 232.	317
c. Cinchonin. §. 233.	319
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 234.	320
Dritte Gruppe:	
a. Strychnin. §. 235.	—
b. Brucin. §. 236.	322
c. Veratrin. §. 237	324
Zusammenstellung und Bemerkungen. §. 238.	325
Salicin. §. 239.	—

Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten nicht flüchtigen Alkaloide und des Salicins (§. 240).

I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird. §. 241.	326
II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden. §. 242.	327

	Seite
III. Ausmittelung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien. §. 243.	330
1. Methode von Stas zur Auffindung giftiger Alkaloide	—
2. Verfahren von Merck, zur Nachweisung aller nichtflüchtigen Alkaloide	333
3. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwenden, um Strychnin in Bier nachzuweisen.	—
II. Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.	334
III. Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen.	336
IV. Zusammenstellung der häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper, mit besonderer Berücksichtigung der Classen, in welche sie nach ihrer Löslichkeit in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser gehören	338
igen zu	
Seite	
296	
297	
299	
299	
308	
—	
308	
309	
—	
us-	
311	
312	
—	
313	
314	
315	
316	
317	
319	
320	
—	
322	
324	
325	
—	
nicht	
326	
327	



qua

Fres



Erste Abtheilung.

Propädeutik
der
qualitativen chemischen Analyse.

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

q u

Die
aus
über
theil
net,
Anal
theil
die
tativ
so is
die
Forn
die A
häng
zwei
titati
beka
scha
ihrer

weic
der
Sach

im A

Ueber
Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand
der
q u a l i t a t i v e n c h e m i s c h e n A n a l y s e
und
über die Bedingungen,
worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.

Die Chemie ist, wie bekannt, die Wissenschaft, welche uns die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, ihre Zusammensetzung und Zersetzung, überhaupt ihr Verhalten zu einander kennen lehrt. Eine besondere Abtheilung derselben wird mit dem Namen analytische Chemie bezeichnet, insofern sie einen bestimmten Zweck, nämlich die Zerlegung (die Analyse) zusammengesetzter Körper und die Ausmittelung ihrer Bestandtheile verfolgt. Wird bei dieser Ausmittelung der Bestandtheile nur auf die Art derselben Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative, soll aber die Menge jedes einzelnen Stoffes erforscht werden, so ist sie eine quantitative. Die erstgenannte hat daher zur Aufgabe, die Bestandtheile einer unbekanntem Substanz in schon bekannten Formen darzustellen, so dass diese neuen Formen sichere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe gestatten. Der Werth ihrer Methode hängt von zwei Umständen ab, sie muss nämlich erstens unfehlbar und zweitens möglichst schnell zum Ziele führen. — Die Aufgabe der quantitativen Analyse hingegen ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Stoffe in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen, oder auf andere Art die Ermittlung ihrer Quantität herbeizuführen.

Die Wege, auf welchen diese verschiedenen Zwecke erreicht werden, weichen wie natürlich sehr von einander ab. Es muss daher das Studium der qualitativen und quantitativen Analyse getrennt, und der Natur der Sache nach mit der Erlernung der ersteren der Anfang gemacht werden.

Nachdem so der Begriff und die Aufgabe der qualitativen Analyse im Allgemeinen festgestellt ist, müssen zuerst die Vorkenntnisse, welche

zur Beschäftigung damit berechtigen, der Rang, welchen sie überhaupt im Gebiete der Chemie einnimmt, die Gegenstände, auf die sie sich erstreckt, und ihr Nutzen erwogen, sodann aber die Hauptpunkte, auf welche ihr Studium sich stützt, die Hauptabtheilungen, in welche es zerfällt, in Betrachtung gezogen werden.

Eine Beschäftigung mit qualitativen Untersuchungen setzt vor Allem eine Bekanntschaft mit den chemischen Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen, wie auch mit den Grundsätzen der Chemie voraus, und erfordert Übung in der Erklärung chemischer Processe. Sie verlangt ferner strenge Ordnung, grösste Reinlichkeit und ein gewisses Geschick beim Arbeiten. Kommt hierzu noch die Gewöhnung, in allen Fällen, in welchen der Erfahrung widersprechende Erscheinungen eintreten, den Fehler stets zuerst an sich, oder vielmehr an dem Mangel einer zum Eintreten der Erscheinung nothwendigen Bedingung zu suchen, wie diese Gewöhnung ja aus dem festen Vertrauen auf die Unveränderlichkeit der Naturgesetze hervorgehen muss, so ist Alles gegeben, das Studium der analytischen Chemie zu einem erfolgreichen zu machen.

Ogleich sich nun die chemische Analyse auf die allgemeine Chemie stützt und ohne Kenntnisse in derselben nicht ausgeübt werden kann, so muss sie andererseits auch als ein Hauptpfeiler betrachtet werden, auf dem das ganze Wissenschaftsgebäude ruht; denn sie ist für alle Theile der Chemie, der theoretischen sowohl als der angewandten, fast von gleicher Wichtigkeit, und der Nutzen, den dieselbe dem Arzte, dem Pharmaceuten, dem Mineralogen, dem rationellen Landwirthe, dem Techniker und Anderen gewährt, bedarf keiner Auseinandersetzung.

Es wäre dies gewiss Ursache genug, die Sache mit möglichster Gründlichkeit, mit ernstem Eifer zu betreiben, brächte die Beschäftigung damit auch eben keine Annehmlichkeit mit sich, wie sie dies doch Jedem, der sich ihr mit Lust und Liebe hingiebt, unzweifelhaft thun muss. Denn der menschliche Geist hat ein Streben nach Wahrheit, er gefällt sich im Lösen von Räthseln, und wo böten sich ihm mehr, bald leichter, bald schwerer zu lösende, als eben hier. Wie aber ein Räthsel, eine Aufgabe, deren Lösung wir nach längerem Sinnen nicht finden können, den Geist unlustig macht und entnuthigt, so ist dies auch bei jeder chemischen Untersuchung der Fall, wenn man dabei seinen Zweck nicht erreicht hat, wenn die Resultate nicht den Stempel der Wahrheit, der unumstösslichen Gewissheit tragen. Es muss daher ein Halbwissen, wie überall, so ganz besonders hier, für schlimmer als ein Nichtwissen erachtet und vor oberflächlicher Beschäftigung mit der chemischen Analyse ganz vorzüglich gewarnt werden.

Eine qualitative Untersuchung kann man in zweifacher Absicht anstellen, entweder nämlich zum Beweise, dass irgend ein bestimmter Körper in einer Substanz vorhanden oder nicht vorhanden sei, z. B. Blei im Wein; oder zweitens zur Nachweisung aller Bestandtheile einer chemischen Verbindung oder eines Gemenges. — Gegenstand einer chemischen Analyse aber kann wie natürlich jeder Körper sein.

Wir ziehen jedoch in dem vorliegenden Werke, aus den in der Vorrede angegebenen Gründen, nur diejenigen Elemente und Verbindungen in den Kreis unserer genaueren Betrachtung, welche in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufigere Anwendung finden oder öfter vorkommen. Welche darunter verstanden werden, lehrt ein Blick in das Inhaltsverzeichniss sogleich.

Das Studium der qualitativen Analyse beruht nun hauptsächlich auf vier Punkten, nämlich erstens auf der Bekanntschaft mit den Operationen, zweitens auf dem Kennen der Reagentien und ihrer Anwendung, drittens auf der Kenntniss des Verhaltens der Körper zu den Reagentien, und viertens auf dem Verstehen des bei jeder Untersuchung einzuschlagenden systematischen Ganges.

Da sich hieraus ergibt, dass die chemische Analyse nicht nur ein Wissen, sondern auch ein Können erfordert, so liegt der Schluss nahe, dass eine bloss geistige Beschäftigung damit, eben so wenig als ein rein empirisches Betreiben derselben, zum Ziele führen kann, und dass dahin nur die vereinten Wege der Theorie und der Praxis gelangen lassen.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die Verrichtungen, wodurch man chemische Prozesse herbeiführt und die dadurch gewonnenen Educte oder Producte isolirt, werden mit dem Namen „chemische Operationen“ bezeichnet. Diese Verrichtungen sind in der synthetischen, wie in der analytischen Chemie die nämlichen; sie erleiden nur, in Folge des abweichenden Zweckes und der geringen Quantitäten, mit denen man bei Analysen zu thun hat, gewisse Modificationen.

Die hauptsächlichsten bei qualitativen Untersuchungen in Anwendung kommenden Operationen sind folgende.

§. 2.

1. Die Auflösung.

Nimmt man das Wort Auflösung in seiner allgemeinsten Bedeutung, so versteht man darunter die Vereinigung irgend eines Körpers mit einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum. Ist dieser Körper gasförmig, so wird die Auflösung Absorption, ist er flüssig, öfters Mischung genannt, ist er aber fest, so hat man eine Auflösung im engeren oder im gewöhnlichen Sinne.

Eine Auflösung wird um so mehr erleichtert, je feiner zertheilt der

aufzulösende Körper ist. Die Flüssigkeit, wodurch die Lösung bewirkt wird, heisst das Auflösungsmittel. Geht dieses mit dem gelösten Körper eine chemische Verbindung ein, so ist die Auflösung eine chemische, geht es hingegen keine bestimmte Verbindung mit demselben ein, so hat man eine einfache Lösung. In einer solchen ist der gelöste Körper unverbunden, mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, insofern dieselben nicht von seiner Form abhängig sind, enthalten; er scheidet sich unverändert ab, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Lässt man z. B. Kochsalz in Wasser zergehen, so hat man eine einfache Lösung. Der Geschmack derselben ist wie der des Salzes. Man erhält dieses in ursprünglicher Gestalt wieder, wenn man das Wasser verdunsten lässt. — Eine einfache Lösung heisst gesättigt, wenn das Lösungsmittel so viel von dem aufzulösenden Körper aufgenommen hat, als es vermag. Flüssigkeiten lösen aber im Durchschnitt um so grössere Mengen eines Körpers auf, je höher ihre Temperatur ist. Es kann sich also der Ausdruck — gesättigt — immer nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen und es muss als Regel betrachtet werden, dass Erwärmung einfache Lösungen erleichtert und beschleunigt.

Eine chemische Lösung enthält den aufgelösten Körper nicht in dem Zustande und mit den Eigenschaften, die er zuvor besass; er ist nicht frei darin enthalten, sondern mit dem Lösungsmittel, welches seine Eigenschaften ebenfalls eingeüsst hat, zu einem neuen Körper innig verbunden, daher die Lösung jetzt die Eigenschaften dieses neu entstandenen Körpers zeigt. Eine chemische Lösung kann zwar durch Temperaturerhöhung ebenfalls beschleunigt werden, und sie wird es auch in der Regel, indem ja Erwärmung die Einwirkung der Körper auf einander überhaupt begünstigt; die Quantität des gelösten Körpers aber bleibt bei einer gegebenen Menge des Lösungsmittels auch bei verschiedenen Wärmegraden immer dieselbe, sie ist eine unabänderliche, eine von der Temperatur unabhängige.

Bei der chemischen Lösung nämlich haben das Lösungsmittel und der Körper, auf welchen es einwirkt, stets entgegengesetzte Eigenschaften; ihr Bestreben ist Ausgleichung dieses Gegensatzes. Ist dieses Bestreben befriedigt, so fehlt der Grund zur weiteren Auflösung; es bleiben also weitere Quantitäten des festen Körpers unverändert. Die Lösung heisst alsdann ebenfalls gesättigt oder besser neutralisirt; der Punkt aber, welcher die beendigte Ausgleichung bezeichnet, heisst der Stättigungs- oder Neutralitätspunkt.

Die Stoffe, welche chemische Lösungen hervorbringen, sind in den meisten Fällen entweder Säuren oder Alkalien. Sie bedürfen mit wenigen Ausnahmen zuvor eines einfachen Lösungsmittels, um als Flüssigkeiten zu erscheinen. Hat sich der Gegensatz zwischen Säure und Base ausgeglichen, und ist die neue Verbindung entstanden, so erfolgt der wirkliche Uebergang in flüssige Form nur dann, wenn der neue Körper die Eigenschaft hat, von der vorhandenen Flüssigkeit zu einer einfachen Lösung aufgenommen zu werden. Bringt man z. B. eine Auflösung von Essig-

säure
Verbi
entstawerks
versel(wie
vielmKoch
in derder ül
menzizuzuf
verhüleicht
das bwenn
ist.Flüss
und s

Withe

überg
kommChlor
zwar

nen,

Uebe

Zwee

lich a

grenz
beträweser
diese

gang

gelm

wir l

je la
stalli

säure in Wasser mit Bleioxyd zusammen, so erfolgt zuerst eine chemische Verbindung der Säure mit dem Oxyd, sodann eine einfache Lösung des entstandenen essigsauren Bleioxyds in dem vorhandenen Wasser.

Auflösungen werden in chemischen Laboratorien nur selten so bewerkstelligt, dass man den zu lösenden Körper in einem mit Ausguss versehenen Mörser mit dem allmähig zuzusetzenden Lösungsmittel abreibt (wie dies in Apotheken häufig geschieht); man digerirt oder erhitzt vielmehr gewöhnlich die Substanzen mit der Flüssigkeit in Bechergläsern, Kochflaschen, Proberöhren oder Schalen. — Bei chemischen Lösungen ist es in der Regel am besten, den zu lösenden Körper zuerst mit Wasser (oder der überhaupt in Anwendung kommenden indifferenten Flüssigkeit) zuzubringen und dann allmähig die chemisch einwirkende Substanz zuzufügen. Man vermeidet so einen grossen Ueberschuss der letzteren, verhütet eine zu heftige Einwirkung und bewirkt, dass die Auflösung leicht und vollständig erfolgt. Nicht selten trifft es sich nämlich, dass das bei der chemischen Vereinigung entstehende Product sich nicht löst wenn ein Ueberschuss des chemisch einwirkenden Lösungsmittels vorhanden ist. In dem Falle umhüllen die erst entstehenden, in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Theile des Salzes die noch ungelösten Partien und schwächen oder verhindern die weitere Einwirkung; so löst sich Witherit (kohlensaurer Baryt) leicht, wenn man ihn, gepulvert, mit Wasser übergiesst und allmähig Chlorwasserstoffsäure zufügt, schwer und unvollkommen dagegen, wenn man ihn in eine irgend concentrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser einträgt; denn Chlorbaryum löst sich zwar in Wasser, nicht aber in wässriger Salzsäure.

Den Gegensatz zur Auflösung machen die zwei folgenden Operationen, die Krystallisation und die Präcipitation, indem sie das Ueberführen eines flüssigen oder gelösten Körpers in feste Form zum Zwecke haben. Da beide im Durchschnitt auf derselben Ursache, nämlich auf dem Mangel an Lösungsmittel beruhen, so ist ihre scharfe Begrenzung unmöglich, sie gehen in vielen Fällen in einander über. Wir betrachten jedoch beide gesondert, da sie sich in ihren extremen Formen wesentlich unterscheiden, und da die speciellen Zwecke, welche wir durch dieselben zu erreichen suchen, meist sehr verschieden sind.

§. 3.

2. Die Krystallisation.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede Operation, jeden Vorgang, wodurch ein Körper in eine feste, mathematisch bestimmbare, regelmässige Form übergeführt wird. Da jedoch solche Formen, welche wir Krystalle nennen, um so regelmässiger, also vollkommener, werden, je langsamer die Operation eingeleitet wird, so verbindet man mit Krystallisation stets den Nebenbegriff der langsamen Ausscheidung, des all-

mäligen Ueberganges in feste Form. Die Bildung der Krystalle hängt von der gesetzmässigen Anordnung der kleinsten Körpertheilchen (der Atome) ab; sie kann bloss stattfinden, wenn diesen freie Bewegung möglich ist, also in der Regel nur, wenn ein Körper aus flüssigem oder gasförmigem Zustande in den festen übergeht. Die Fälle, in denen ein blosses Glühen oder Erweichen eines starren Körpers schon hinreicht, dem Streben der Atome nach gesetzmässiger Anordnung (nach Krystallbildung) den Sieg über die verminderte Cohäsionskraft zu verleihen, sind als Ausnahmen zu betrachten, z. B. das Trübwerden (die Krystallisation) des Gerstenzuckers, wenn er feucht wird.

Um eine Krystallisation einzuleiten, müssen die Ursachen der flüssigen oder Gasform eines Körpers aufgehoben werden. Diese Ursachen sind entweder nur Wärme, z. B. bei geschmolzenen Metallen, oder nur Lösungsmittel, wie bei einer wässerigen Kochsalzsolution, oder beide vereinigt, wie bei einer heiss gesättigten Lösung des Salpeters in Wasser. Im ersten Falle erhält man also Krystalle durch Abkühlung, im zweiten durch Verdunstung und im dritten durch jedes der beiden Mittel. Der am häufigsten vorkommende Fall ist die Krystallisation durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen. — Flüssigkeiten, welche nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleiben, nennt man Mutterlaugen. — Starre Körper, welche keine Krystallform haben, heissen amorphe Körper.

Die Absicht bei der Krystallisation ist meistens entweder die Gewinnung des krystallisirten Körpers in fester Form, oder die Trennung desselben von anderen neben ihm in derselben Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Häufig bietet auch die Krystallgestalt und das Verhalten der Krystalle beim Stehen an der Luft, ihre Unveränderlichkeit, Verwitterbarkeit oder Zerfliesslichkeit, ein treffliches Mittel zur Unterscheidung von im Uebrigen ähnlichen Körpern, z. B. des schwefelsauren Natrons von schwefelsaurem Kali. — Krystallisationen nimmt man in der Regel in Schalen oder — bei ganz kleinen Mengen — in Uhrgläsern vor.

Wünscht man aus kleinen Flüssigkeitsmengen gut ausgebildete Krystalle, so lässt man jene an der Luft, besser noch unter einer Glasglocke, unter der sich auch ein offenes, halb mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäss befindet, verdunsten. — Zur genaueren Beobachtung sehr kleiner Krystalle bedient man sich der Lupe oder des Mikroskops.

§. 4.

3. Die Fällung oder Präcipitation.

Sie unterscheidet sich von der Krystallisation dadurch, dass bei einer Fällung der Uebergang des gelösten Körpers in feste Form nicht wie bei jener allmählig, sondern plötzlich erfolgt, gleichgültig, ob der sich abscheidende Körper krystallinisch oder amorph ist, ob er in der Flüssigkeit untersinkt, schwebt oder aufsteigt. Eine Fällung wird entweder veranlasst durch die Veränderung des Lösungsmittels, — so scheidet sich Gyps

aus se
Zusatz
Folge
Educt
von se
geschü
die U
hande
pelte
Kalk,
saurer
vermis
Wahlv
oder a
spiele
Kali.
Produ
gelöst
mit B
Silber
I
Gewin
von a
Analy
Körpe
dersel
den. —
Präe
unmit
den je
namt
gelati
und s
könne
ersche
Die A
kes S
Reibe
stabe,
men l
in Pr
pendi
verscl

aus seiner Auflösung in Wasser augenblicklich ab, wenn man dieses durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist verwandelt; — oder sie ist Folge der Ausscheidung eines in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Eductes, — so wird die Thonerde gefällt, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde Ammon setzt, denn sie wird dadurch abgeschieden und ist in dem vorhandenen Wasser nicht auflöslich; — oder die Ursache einer Fällung ist endlich das Entstehen neuer in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslicher Verbindungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, — so entsteht eine Fällung von oxalsaurem Kalk, wenn man essigsaurer Kalklösung Oxalsäure zusetzt, — von chromsaurem Bleioxyd, wenn chromsaures Kali mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei solchen Zersetzungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft bleibt meistens eine der entstehenden Verbindungen, oder auch der educirte Körper, aufgelöst, wie in den angeführten Beispielen das schwefelsaure Ammon, die Essigsäure und das salpetersaure Kali. Es können jedoch auch Fälle eintreten, in welchen sich Educt und Product oder zwei Producte niederschlagen und in der Flüssigkeit Nichts gelöst bleibt, z. B. beim Vermischen von schwefelsaurer Magnesialösung mit Barytwasser, oder beim Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Chlorbaryum.

Der Zweck einer Fällung ist entweder, wie bei der Krystallisation, Gewinnung einer Substanz in fester Form oder Trennung eines Körpers von anderen in derselben Lösung enthaltenen Stoffen. In der qualitativen Analyse aber dient diese Operation besonders häufig zur Erkennung von Körpern an der Farbe, überhaupt den Eigenschaften und dem Verhalten derselben, wenn sie isolirt oder in einer Verbindung niedergeschlagen werden. — Der feste Körper, welcher sich bei einer Fällung abscheidet, heisst Präcipitat oder Niederschlag, die Substanz, welche die Abscheidung unmittelbar veranlasst, das Fällungsmittel. Die Niederschläge werden je nach ihrer Beschaffenheit zu näherer Bezeichnung verschieden benannt; so unterscheidet man krystallinische, pulverige, flockige, käsige, gelatinöse Niederschläge u. s. w. Sind Niederschläge so fein zertheilt und so gering, dass ihre Theilchen nicht deutlich unterschieden werden können, und die Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, nur unklar erscheinen, so bedient man sich der Ausdrücke Trübung, getrübt. — Die Abscheidung flockiger Niederschläge wird in der Regel durch starkes Schütteln, die Ausscheidung krystallinischer durch Umrühren und Reiben der von der Flüssigkeit benetzten Gefässwände mit einem Glasstabe, die Abscheidung der meisten Niederschläge endlich durch Erwärmen begünstigt. Je nach Umständen nimmt man daher Fällungen bald in Proberöhren, bald in Kolben, bald in Bechergläsern vor.

Zur mechanischen Trennung einer Flüssigkeit von einem darin suspendirten Körper wendet man bei der Analyse je nach den Umständen zwei verschiedene Operationen an, die Filtration und die Decantation.

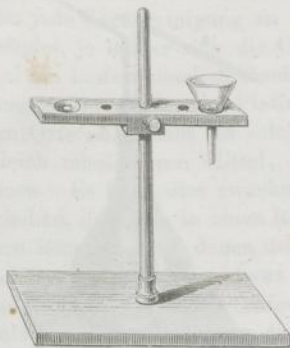
§. 5.

4. Die Filtration.

Man erreicht durch diese Operation den eben angeführten Zweck, indem man die Flüssigkeit, welche von den darin schwimmenden festen Körpertheilchen getrennt werden soll, sammt diesen auf einen Seihapparat giesst, und zwar in der Regel auf ein in einen Trichter zweckmässig gelegtes ungeleimtes Papier (Filter), da ein solches die Flüssigkeit leicht durchsickern lässt, die festen Theilchen aber vollständig zurückhält. Man wendet glatte und faltige Filter an, erstere, wenn der abfiltrirte feste Körper benutzt werden soll, letztere, wenn es nur darauf ankommt, die durchlaufende Flüssigkeit (das Filtrat) klar zu erhalten. Die glatten Filter, welche so in die Trichter eingesetzt werden, dass sie überall fest anliegen, erhält man durch doppeltes Zusammenfallen eines kreisrunden Papiers, so dass die Falten rechte Winkel bilden. Die Anfertigung der faltigen lässt sich besser zeigen als beschreiben. Wenn der Inhalt des Filters ausgewaschen werden soll, dürfen die Filter nicht über den Rand des Trichters hervorragen. — In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, das Filter vor dem Aufgiessen anzufeuchten, weil das Filtriren alsdann nicht nur schneller von Statten geht, sondern auch von dem abzufiltrirenden Körper weniger leicht etwas durch die Poren gerissen wird. Das Papier, welches man zum Filtriren wählt, muss möglichst frei sein von unorganischen Substanzen, namentlich solchen, welche von Säuren gelöst werden (Eisenoxyd, Kalk). Nur selten entsprechen die käuflichen Filtrirpapiere in dieser Beziehung strengeren Anforderungen, und für feine Analysen empfehle ich daher unbedingt ein Auswaschen des anzuwendenden Papiers mit Salzsäure und Wasser. — Bei stärkerem Papier lässt sich dies ausführen, indem man dasselbe, in kreisrunde Scheiben zerschnitten, in mässig dicker Schicht in einer flachen Porzellanschale mit einer Mischung von etwa 9 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure oder Salpetersäure übergiesst und damit einige Stunden lang in gelinder Wärme digeriren lässt. Man giesst alsdann die Säure ab, wäscht das Papier durch häufig wiederholtes Aufgiessen von Wasser (zuletzt von destillirtem) aus, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, lässt abtropfen, legt alsdann die ganze Schicht vorsichtig auf ein Buch Löschpapier, bis sich die einzelnen Blätter unbeschädigt abziehen lassen, und trocknet diese endlich, indem man sie an einem staubfreien Orte über ausgespannte Fäden hängt. Bei feinem (schwedischem) Papier ziehe ich es vor, die fertigen Filter im Trichter auszuwaschen. Man betröpfelt sie zu dem Ende zuerst mit ein wenig mässig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, und wäscht sie dann mit Wasser, zuletzt destillirtem, vollständig aus. — Ausser von seiner Reinheit hängt die Güte des Filtrirpapiers davon ab, dass es Flüssigkeiten rasch durchlaufen lässt, darin suspendirte Niederschläge aber, und zwar auch die feinpulverigen (schwefelsauren Baryt, oxalsauren Kalk), vollständig

zurückhält. Vermag man kein Papier zu erhalten, welches in dieser

Fig. 1.



Beziehung genügt, so ist es zweckmässig, zwei Sorten vorrätzig zu halten, ein dichteres zum Abscheiden sehr feiner Niederschläge und ein poröseres zum schnellen Abfiltriren gröberer Theilchen.

Die Trichter müssen von Glas oder Porzellan sein (§. 14. 10.); sie werden am besten auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches denselben eine feste Lage sichert. Für die kleineren Filtrationen, wie sie bei qualitativen Analysen vorzukommen pflegen, ist folgende Form und Einrichtung der Gestelle zu empfehlen (Fig. 1).

§. 6.

5. Die Decantation oder das Abgiessen.

Man bedient sich dieser Operation häufig statt des Filtrirens, wenn die abzusecheidenden festen Theilchen ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als die Flüssigkeit, von der sie zu trennen sind, haben. Sie sinken alsdann schnell unter und setzen sich auf dem Boden ab, so dass man die überstehende Flüssigkeit entweder durch Neigen des Gefässes abgiessen oder mittelst eines Hebers oder einer Pipette abnehmen kann.

Ist bei dem Filtriren oder Decantiren das Gewinnen des festen Körpers Zweck, so muss derselbe durch wiederholtes Waschen von der ihm noch anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Diese Operation heisst Aussüssen oder Auswaschen. — Zum Aussüssen eines auf einem Filter gesammelten Niederschlages bedient man sich meistens der Spritzflasche, eines Glasgefässes, welches mit einem Korke, in den eine kleine, nach aussen in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre gepasst ist, verstopft wird (Fig. 2 a. f. S.). Bläst man durch die Röhre Luft in die Flasche und dreht letztere, wenn die Luft hinlänglich comprimirt ist, um, so dass die innere Oeffnung der Glasröhre unter Wasser kommt, so wird ein feiner Wasserstrahl mit einer gewissen Heftigkeit herausgetrieben. Ein solcher Strahl ist alsdann zum Abspülen eines Niederschlages besonders geeignet. Eine Spritzflasche von anderer Construction ist in Fig. 3 (a. f. S.) dargestellt. Sie wird namentlich dann gebraucht, wenn ein Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen werden soll, und gewährt ausserdem den Vortheil, dass man damit einen ununterbrochenen Strahl hervorzubringen im Stande ist. Die Zeichnung bedarf keiner

weiteren Erklärung. Die Röhre *a* ist vorn in eine feine Spitze ausge-

Fig. 2.

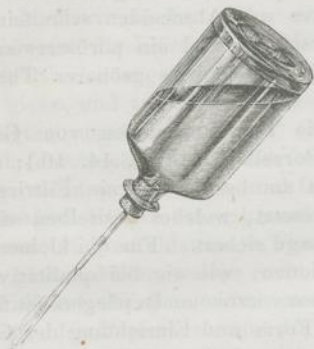
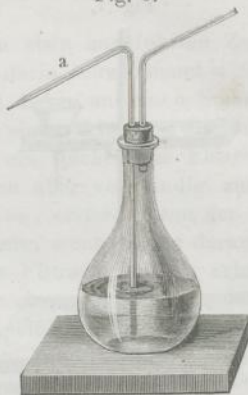


Fig. 3.



zogen. Statt des doppelt durchbohrten Korkes kann man sich auch einer Kautschukkappe mit 2 Röhrenansätzen bedienen.

Der Operationen, durch welche man flüchtige Substanzen von minder oder nicht flüchtigen trennt, hat man vier, das Abdampfen, die Destillation, das Glühen und die Sublimation. Von diesen beziehen sich die ersten beiden stets auf Flüssigkeiten, die zwei anderen auf feste Körper.

§. 7.

6. Das Abdampfen.

Es ist eine der am häufigsten in Anwendung kommenden Operationen. Man stellt sie immer an, wenn man eine flüchtige Flüssigkeit von einem anderen minder oder nicht flüchtigen Körper, gleichgültig ob dieser flüssig oder fest ist, trennen will, im Falle bei dieser Trennung nur dieser zurückbleibende Körper gewonnen werden, der sich verflüchtigende aber unberücksichtigt bleiben soll; — also zum Beispiel, um der Lösung eines Salzes einen Theil des Wassers zu entziehen, damit das Salz krystallisire, — oder wenn man aus der Lösung eines nicht krystallisirbaren Körpers alles Wasser entfernen will, um denselben in trockner Form zu haben u. s. w. In beiden Fällen giebt man das sich verflüchtigende Wasser verloren und will nur im ersten Falle eine concentrirtere Flüssigkeit, im letzteren einen trocknen Körper gewinnen. Man erreicht diese Zwecke stets dadurch, dass man die zu entfernende Flüssigkeit in Gasform bringt, also in den gewöhnlichen Fällen durch Erhitzen derselben; zuweilen auch, indem man die Flüssigkeit längere Zeit mit der Atmosphäre, oder mit einer durch hygroskopische Substanzen (Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium etc.) stets trocken erhaltenen, abgeschlossenen Luft-

menge in Berührung lässt; oder endlich in manchen Fällen, indem man die Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen in einen luftverdünnten Raum bringt. — Da bei qualitativen Analysen vor Allem jede Verunreinigung zu vermeiden ist, und eine solche um so eher stattfindet, je länger sich die Operation hinzieht, so dampft man in der Regel am besten ziemlich rasch, direct über der Weingeist- oder Gasflamme in Porzellan- oder Platinschalen an einem abgeschlossenen, staubfreien Orte ab. Steht ein solcher nicht zu Gebot, so muss man zu dem ungleich misslicheren Mittel, die Schale zu bedecken, seine Zuflucht nehmen. Es kann dies zweckmässig mittelst eines grossen Glastrichters geschehen, den man in einen Retortenhalter so einklemmt, dass zwischen seinen Rändern und denen der Schale genügender Platz bleibt. Man giebt dem Trichter eine etwas schräge Lage, damit die herabfliessenden Tropfen in einem Glase aufgefangen werden können. Will man die Schale mit Papier bedecken, so muss dasselbe eben so rein sein, wie zum Filtriren, indem sonst durch die Dämpfe (namentlich wenn sie sauer sind) Eisenoxyd, Kalk etc. aufgelöst und durch die herabfallenden Tropfen in die Flüssigkeit übergeführt werden. — Dass diese Vorsichtsmaassregeln nur bei feineren Untersuchungen erforderlich sind, liegt auf der Hand.

Fig. 4.



Grössere Quantitäten von Flüssigkeiten werden zweckmässig in schiefstehenden, mit einer Kappe von reinem Filtrirpapier bedeckten Glaskolben über Kohlenfeuer oder auch in Retorten abgedampft. — Muss das Abdampfen bei 100° vorgenommen werden, so bedient man sich, sofern kein geeigneter Dampfapparat zu Gebote steht, des in Fig. 4 abgebildeten Wasserbades.

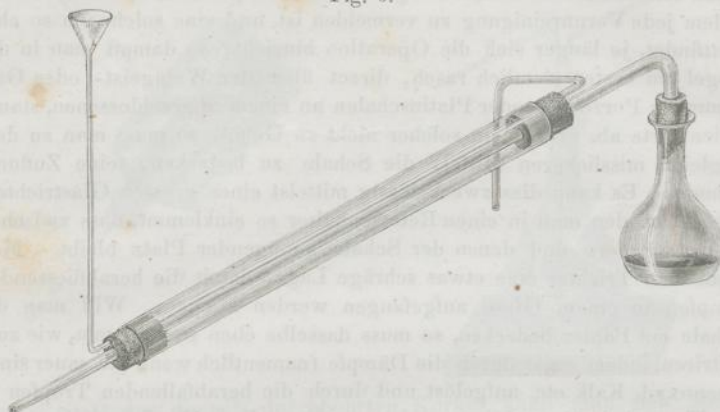
§. 8.

7. Die Destillation.

Sie hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem weniger oder nicht flüchtigen festen oder flüssigen Körper zum Zweck, wenn dabei die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder gewonnen werden soll. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit aus der Dampfform, in welcher sie entfernt wurde, wieder in die tropfbar flüssige Form zurückgeführt werde. Bei einem Destillationsapparate sind also jederzeit drei Theile zu unterscheiden, gleichgültig, ob dieselben getrennt werden können oder nicht; nämlich erstens ein Gefäss, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, also in Dampfform übergeführt wird, — zweitens eine Vorrichtung, in der die Dämpfe abgekühlt, also wieder in die tropfbar-flüssige Form zurückgeführt werden, — und drittens eins, in welchem die durch Abkühlung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit (das Destillat) sich ansammelt. Im Grossen bedient man sich metallener Apparate (kupferner Destillirblasen mit Helm und Kühl-

röhren von Zinn) oder auch grosser Glasretorten; bei analytischen Arbeiten dagegen wendet man meist einen Apparat an, wie ihn die Fig. 5 zeigt.

Fig. 5.



§. 9.

8. Das Glühen.

Was das Abdampfen für Flüssigkeiten ist, ist das Glühen gewissermaassen für feste Körper. Es hat nämlich ebenfalls, wenigstens im Durchschnitt, die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger flüchtigen oder feuerbeständigen zum Zweck, wenn dabei nur der zurückbleibende beachtet wird. Das Glühen setzt immer die Anwendung einer hohen Temperatur voraus, wodurch es sich vom Trocknen unterscheidet. Der Zustand, welchen der verflüchtigte Körper beim Erkalten annimmt, ob er also gasförmig bleibt, wie wenn man kohlen-sauren Kalk glüht, ob er flüssig wird, wie wenn man Kalkhydrat erhitzt, oder fest, wie beim Glühen einer Salmiak enthaltenden Mischung, ist für die Benennung der Operation gleichgültig.

Der bereits genannte Zweck des Glühens ist der gewöhnliche. Zuweilen glüht man jedoch auch Substanzen, nur um ihren Zustand zu verändern, ohne dass sich dabei etwas verflüchtigt, z. B. bei der Ueberführung des Chromoxyds in die sogenannte unlösliche Modification u. s. w. — Bei analytischen Arbeiten endlich glüht man zu untersuchende Substanzen häufig, um aus ihrem Verhalten in der Glühhitze einen Schluss auf ihre Natur im Allgemeinen, auf ihre Feuerbeständigkeit, Schmelzbarkeit, auf die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Materien u. s. w. machen zu können.

Die Gefässe, deren man sich zum Glühen bedient, sind gewöhnlich die Tiegel. Während man nun im Grossen hessische oder Graphittiegel anwendet, welche zwischen Kohlen erhitzt werden, wählt man zu analytischen Versuchen, je nach den Substanzen, kleinere Tiegel oder auch

Schälchen von Porzellan, Platin, Silber, Eisen, oder auch an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt dieselben über der Berzelius'schen Spirituslampe oder über einer gut construirten Gaslampe.

§. 10.

9. Die Sublimation.

Verwandelt man feste Körper durch Erhitzen in Dämpfe und verdichtet diese wieder durch Abkühlung, so heisst diese Operation Sublimation; der verflüchtigte, wieder verdichtete Körper aber ein Sublimat. Die Sublimation ist daher eine Destillation fester Körper. Man wendet dieselbe meist zur Trennung verschieden flüchtiger Substanzen an. In der Analyse ist sie zur Erkennung mehrerer Körper, z. B. des Arsens, von grösster Wichtigkeit. Die Sublimirgefässe sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, von sehr mannigfacher Gestalt. Sublimationen behufs der Analyse nimmt man in der Regel nur in zugeschmolzenen Glasröhren vor.

§. 11.

10. Das Schmelzen und Aufschliessen.

Man bezeichnet mit Schmelzen das Ueberführen eines festen Körpers in flüssige Form durch Hitze, und bezweckt mit dieser Operation im Durchschnitte die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Verändert oder zersetzt man in Wasser und Säuren unlösliche oder schwerlösliche Körper durch Zusammenschmelzen mit anderen in der Art, dass dieselben, oder die neu entstandenen Verbindungen, nachher durch Wasser oder Säuren in Auflösung gebracht werden können, so heisst die Operation Aufschliessen. Das Schmelzen und Aufschliessen geschieht bei Analysen, je nach Umständen, in Porzellan-, Silber- oder Platin-Tiegeln, welche in ein auf dem Glühring der Berzelius'schen Weingeistlampe oder der Gaslampe ruhendes oder daran befestigtes Dreieck von mässig starkem Platindraht gesetzt werden. — Dreiecke aus dickem Eisendraht, namentlich wenn sie auch noch auf den dickeren messingenen Kochring der Lampe gelegt werden, gestatten, wegen der bedeutenden Wärmeableitung, die Hervorbringung sehr hoher Temperaturen nicht. — Kleinere Schmelzungen nimmt man häufig auch in am einen Ende zugeblasenen Glasröhren vor.

Die Körper, zu deren Analyse man das Aufschliessen vorzugsweise nöthig hat, sind die schwefelsauren alkalischen Erden und viele kiesel-saure Verbindungen. Das gewöhnlichste Aufschliessungsmittel ist kohlen-saures Natron oder kohlen-saures Kali, besser ein Gemenge beider zu gleichen Atomgewichten (siehe unten). In gewissen Fällen wird statt der kohlen-sauren Alkalien Barythydrat angewendet.

Das Aufschliessen mit kohlen-sauren Alkalien, wie auch mit Barythydrat, geschieht im Platintiegel.

Um Schaden vorzubeugen, soll hier kurz an die beim Gebrauche

von Plattingefässen nöthigen Vorsichtsmaassregeln erinnert werden. Es dürfen in Plattingefässen keine Substanzen behandelt werden, welche Chlor entwickeln; salpetersaures Kali, Aetzkali, Metalle, Schwefelmetalle und Cyanalkalimetalle dürfen nicht darin geschmolzen, leicht desoxydirbare Metalloxyde, organische Metallsalze und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen nicht darin geglüht werden. Endlich leiden die Platintiegel, besonders in Bezug auf ihre Deckel, Noth, wenn man sie direct in starkes Kohlenfeuer setzt, weil sich alsdann durch Einwirkung der Asche leicht Kieselplatin bildet, wodurch sie spröde und zerbrechlich werden. — Es ist sehr anzurathen, Platintiegel beim Glühen stets in Dreiecke von Platindraht zu setzen. — Unrein gewordene Platintiegel werden gereinigt, indem man saures schwefelsaures Kali darin schmilzt und dieselben alsdann mit Wasser auskocht.

Als eine mit dem Schmelzen verwandte Operation ist noch die folgende zu nennen.

§. 12.

11. Die Verpuffung.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede, gleichgültig durch welche Ursache herbeigeführte, mit Knall oder Geräusch verbundene Zersetzung. Im engeren Sinne meint man damit die Oxydation eines Körpers auf trockenem Wege und zwar durch den Sauerstoff einer beigemengten Substanz, gewöhnlich eines salpetersauren oder chlorsauren Salzes, und verbindet hiermit den Begriff eines plötzlichen und heftigen, mit lebhafter Feuererscheinung und Geräusch oder Knall verbundenen Verbrennens.

Eine Verpuffung hat entweder die Gewinnung des zu erhaltenden Oxyds zum Zwecke, — so verpufft man Schwefelarsen mit Salpeter, um arsensaures Kali zu bekommen, — oder sie dient uns als Mittel, die Gegenwart oder Abwesenheit eines Körpers zu beweisen, — so kann man Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man beobachtet, ob sie beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium verpuffen etc. — Zur Erreichung der ersteren Absicht trägt man das völlig trockne Gemenge der Substanz und des Verpuffungsmittels portionenweise in einen glühenden Tiegel; — Prüfungen letzterer Art stellt man immer nur mit kleinen Quantitäten, am besten auf einem dünnen Platinblech oder in einem kleinen Löffelchen, an.

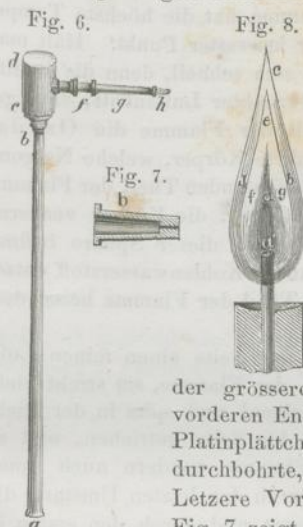
§. 13.

12. Die Anwendung des Löthrohrs.

Diese Operation gehört nur der analytischen Chemie an und ist für dieselbe von äusserster Wichtigkeit. Wir haben zuerst die dazu nöthigen

gen Apparate, sodann die Art ihrer Anwendung und endlich den Erfolg des Löthrohrblasens ins Auge zu fassen.

Das Löthrohr (Fig. 6) ist ein kleines, gewöhnlich aus Messing oder Argentan gefertigtes Instrument. Es wurde zuerst von den Metallarbeitern zum Löthen gebraucht und hat daher seinen Namen. Man unterscheidet daran drei Theile: erstens die zweckmässig mit einem Hornmundstück versehene Röhre *ab*, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst; zweitens das kleine cylindrische Gefäss *cd*, in welches *ab* luftdicht eingedreht ist, es dient als Windkasten und zum Ansammeln der mitgerissenen Feuchtigkeit, — und drittens die ebenfalls in *cd* eingepasste kleinere Röhre *fg*, welche mit



der grösseren einen rechten Winkel bildet und am vorderen Ende entweder durch ein fein durchbohrtes Platinplättchen geschlossen ist oder besser eine fein durchbohrte, luftdicht aufgedrehte Platinkappe *h* trägt. Letzere Vorrichtung, deren genauere Einrichtung die Fig. 7 zeigt, ist zwar etwas theurer, aber auch ungleich haltbarer als die erstere. Verstopft sich das Platin-

käppchen mit der Zeit, so bedarf es meistens nur eines Ausglühens desselben vor dem Löthrohre, um es wieder zu öffnen. — Die Länge des Löthrohrs muss sich nach der Weite des deutlichen Sehens richten, sie beträgt gewöhnlich 20 bis 25 Centimeter. Die Form der Mundstücke ist verschieden. Manche ziehen solche vor, welche man mit den Lippen umschliesst, Andere solche von der Gestalt eines Trompetenmundstücks, welche man nur gegen die Lippen presst. Das Blasen mit letzteren ist weniger anstrengend, sie werden daher meist von denen vorgezogen, welche viel mit dem Löthrohre arbeiten.

Das Löthrohr dient dazu, einen fortdauernden feinen Luftstrom in eine Gas-, Lampen- oder Kerzenflamme zu führen. — Brennt eine solche unter gewöhnlichen Umständen, so sehen wir daran drei Theile, welche sich bei einer Kerzenflamme so wie es Fig. 8 zeigt, bei einer Oel- oder Gasflamme ganz ähnlich, darstellen. Man sieht erstens einen dunklen Kern *a* in der Mitte, zweitens einen ihn umgebenden leuchtenden Theil *efg*, und drittens einen nur schwach leuchtenden, die ganze Flamme umschliessenden Mantel *bcd*. — Den dunklen Kern bilden die aus dem Wachs oder Fett durch die Hitze entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher

hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äusseren Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme hat die höchste Temperatur, und in ihrer äussersten Spitze ist ihr heissester Punkt. Hält man in diese oxydable Körper, so oxydiren sie sich schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Luftzutritt, sind gegeben. Es heisst daher der äussere Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Bringt man dagegen oxydirte Körper, welche Neigung haben, ihren Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte Statt, das heisst, die Körper verlieren ihren Sauerstoff, er wird denselben von dem in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff und dem noch unverbrannten Kohlenwasserstoff entzogen, sie werden reducirt. Der leuchtende Theil der Flamme heisst deshalb die Reductionsflamme.

Führt man nun in eine Flamme von der Seite einen feinen Luftstrom ein, so ändert sich erstens die Form der Flamme, sie strebt nicht flackernd in die Höhe, sondern sie wird schmal und spitz in der Richtung des eingeblasenen Luftstromes nach der Seite getrieben, und so findet zweitens nicht nur aussen um die Flamme, sondern auch innen in derselben ein Verbrennen Statt. Da durch den letzten Umstand die Hitze der Flamme ausserordentlich gesteigert und durch den ersten in engerem Raume concentrirt wird, so erklärt sich leicht die höchst energische Wirkung der Löthrohrflamme. — Je nachdem man dieselbe reducirend oder oxydirend wünscht, muss die Haltung des Löthrohrs und die Art des Einblasens verschieden sein. — Am leichtesten gelingt es, höchst wirksame Flammen beiderlei Art mittelst Leuchtgases hervorzubringen, welches aus einer platt zulaufenden Röhre ausströmt, die oben einen etwas schief abwärts gerichteten, 1 Centimeter langen und $1\frac{1}{2}$ bis 2^{mm} breiten Spalt hat, weil man bei der Gasflamme nicht nur den Luft-, sondern auch den Gasstrom reguliren kann. Sehr zweckmässig ist es, die stete Haltung des Löthrohrs dadurch zu erleichtern, dass man es auf eine verschiebbare Metallunterlage (z. B. den zum Tragen der Schalen etc. bestimmten Ring der Bunsen'schen Gaslampe) fest auflegt. — Fig. 9 stellt die zum Reduciren, Fig. 10 die zum Oxydiren bestimmte Flamme dar. Die leuchtenden Theile sind schattirt. Um die Reductionsflamme hervorzubringen, hält man das Löthrohr so, dass seine Spitze sich am Rand der Flamme befindet, und bläst in die nicht zu schwache Gasflamme einen nur mässigen Luftstrom ein. Es findet alsdann eine nur unvollkommene Mischung der Luft mit dem Gase Statt, und zwischen dem inneren bläulichen und dem äusseren kaum sichtbaren Theile der Flamme bleibt eine leuchtende und reducirende Zone, deren heissester Punkt etwas vor der Spitze des inneren Flammenkegels liegt. Die Oxydationsflamme erhält man, wenn man die Spitze des

Löthrohrs ein wenig weiter in die Flamme einschiebt und bei schwächerer Gasflamme etwas stärker bläst. Luft und Gas mischen sich dadurch

Fig. 9.



innig, es entsteht ein innerer spitzer, bläulicher, nur vorn ein wenig leuchtender Flammenkegel, umgeben von einem dünnen, spitzen, hell-

Fig. 10.



bläulichen, kaum sichtbaren Mantel. An der Spitze des inneren Kegels ist die heisseste Stelle der Löthrohrflamme, dorthin bringt man schwer schmelzbare Körper, die geschmolzen werden sollen, während man zu oxydirende Körper etwas vor die Spitze hält, damit es nicht an Luft zu ihrer Verbrennung fehlt. — Statt der Gasflamme kann man sich auch einer Oellampe mit breitem, nicht zu dünnem Dochte, auch wohl einer starken Wachskerze bedienen. — Zur Hervorbringung einer Oxydationsflamme genügt meistens schon eine kleine Weingeistlampe.

Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln und nicht mit der Lunge. Man erlernt es leicht, wenn man sich eine Zeit lang übt, mit aufgeblasenen Backen ruhig zu athmen. Hat man es dahin gebracht, dass man auf diese Art ruhig fortathmen kann, auch wenn man das Löthrohr zwischen den Lippen hält, so bedarf es nur noch der Uebung, um ununterbrochen eine richtige und stete Flamme hervorzubringen.

Die Unterlagen, auf welchen man die zu untersuchenden Körper der Löthrohrflamme aussetzt, sind in der Regel entweder Holzkohle, Platindraht oder Platinblech.

Der Holzkohle bedient man sich meistens als Unterlage, wenn man ein Metalloxyd oder dergleichen reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. Die zu prüfenden Substanzen bringt man in kleine konische Grübchen, welche man mit einem Messer oder einer kleinen Blechröhre in die Kohle gräbt. Sind Metalle in der Hitze der Reductionsflamme flüchtig, so verdampfen sie während der Reduction ganz oder theilweise. Die Metaldämpfe verbrennen beim Durchgang durch die äussere Flamme wieder zu Oxyd, und dieses legt sich als ein Anflug rings um die Probe an. Solche Anflüge heissen Beschläge. Viele derselben haben eigenthümliche Farbe, so dass daran die Metalle erkannt werden können. — Bei Auswahl der Kohlen hat man darauf zu sehen, dass sie gut ausgebrannt sind, weil sie sonst spritzen und die Probe wegschleudern. Die Kohle des Fichten-, Linden- oder Weidenholzes ist der Kohle festerer und aschereicherer Holzarten weit vorzuziehen. Man wähle glatte Stücke aus, da die knorrigten beim Erhitzen spritzen und die Proben wegschleudern. Am zweckmässigsten zersägt man die Kohle von reifem und gerade gespaltenem Fichtenholze in parallelepipedische Stücke; sind diese gut abgeblasen, so beschmutzen sie die Hände nicht. Man gebraucht nur die Seiten, auf welchen die Jahresringe als Kreise oder Kreisabschnitte sichtbar sind, weil sich auf den anderen die Flüsse auf der Oberfläche der Kohle ausbreiten (Berzelius).

Die Eigenschaften, welche die Holzkohle als Unterlage bei Löthrohrproben so werthvoll machen, sind: erstens ihre Unschmelzbarkeit; — zweitens ihr geringes Leitungsvermögen für Wärme, welches gestattet, dass eine Probe auf der Kohle stärker als auf jeder anderen Unterlage erhitzt werden kann; — drittens ihre Porosität, wodurch sie leicht schmelzbare Körper, z. B. Borax, Soda u. s. w., einsinken lässt, während unschmelzbare auf ihrer Oberfläche zurückbleiben; — viertens ihre Fähigkeit, oxydirte Körper zu reduciren, wodurch sie zur Reduction der Oxyde durch die innere Löthrohrflamme mitwirkt.

Des Platindrahtes und zuweilen auch des Platinbleches bedient man sich bei allen Oxydationsversuchen, ferner wenn man Körper mit Flussmitteln behandeln will, um ihre Löslichkeit in diesen, die Erscheinungen, welche sich beim Lösen derselben darbieten, und die Farbe der entstehenden Perlen zu erforschen. Man wählt Draht von der Stärke dünner Claviersaiten, schneidet ihn in 8 Centimeter lange Stücke und biegt jedes an beiden Enden zu einem kleinen Oehre um (Fig. 11). Beim Gebrauch befeuchtet man das Oehr mit einem Tropfen Wasser, taucht es in das gewählte Flussmittel ein und schmilzt den anhaftenden Theil in der Weingeist- oder Gasflamme zu einem Tropfen, welcher in dem Oehre hängen bleibt. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Probe wiederum, bringt die zu prüfende Substanz hin-

zu und setzt nun das Oehr je nach Umständen der inneren oder äusseren Löthrohrflamme aus.

Die Löthrohrflamme ist bei chemischen Untersuchungen besonders deswegen sehr geschätzt, weil ihre Wirkungen augenblicklich zu Resultaten führen. Diese Resultate sind von zweierlei Art. Entweder nämlich lernen wir nur die allgemeinen Eigenschaften des Körpers kennen, das heisst wir erfahren, ob er feuerbeständig, flüchtig, schmelzbar ist u. s. w.; oder wir sehen an den eintretenden Erscheinungen sogleich, mit welchem speciellen Körper wir zu thun haben. Welcher Art diese Erscheinungen sind, werden wir zu betrachten Gelegenheit haben, wenn wir an das Verhalten der einzelnen Körper zu Reagentien kommen.

Anhang zum ersten Abschnitt.

§. 14.

Apparate und Geräthschaften.

Da es Vielen, welche sich mit chemischen Analysen zu beschäftigen anfangen, schwer fallen dürfte, bei der Auswahl der dazu nöthigen Apparate und Geräthschaften sogleich die zweckmässigsten von den minder geeigneten, die nothwendigen von den entbehrlichen zu unterscheiden, so füge ich hier ein Verzeichniss bei, welches die zur Ausführung einfacher Untersuchungen wirklich erforderlichen Apparate in kurzer Zusammenstellung enthält, wobei ich zugleich Gelegenheit nehme, auf Einiges aufmerksam zu machen, was beim Einkauf oder der Anfertigung derselben besonders ins Auge zu fassen ist.

1. Eine Berzelius'sche Weingeistlampe. Bei einer solchen ist wohl zu berücksichtigen, dass der Weingeistbehälter nur durch eine enge Röhre mit dem Behälter des Doctes in Verbindung stehen, nicht aber geradezu in denselben übergehen darf, weil sonst beim Anzünden sehr häufig äusserst unangenehme Explosionen eintreten. — Ausserdem muss beachtet werden, dass der Schornstein nicht zu eng sei, und der Stöpsel auf der Oeffnung, durch welche man den Weingeist eingiesst, nicht luftdicht schliesse. — Man wähle eine Lampe, welche an einem Stativ herauf und herab geschoben werden kann. An demselben Stativ befinde sich ausserdem ein beweglicher Ring von Messing (Kochring) zum Aufsetzen von Schalen und Kolben, und ein zweiter von mässig starkem Eisendraht (Glüh-ring), der den Drahtdreiecken als Unterlage dient, in welche man die Tiegel beim Glühen hängt. Von den verschiedenen Formen der genannten Lampen, welche man hat, ist die in Fig. 12 abgebil-

dete eine der zweckmässigsten und schönsten. Fig. 13 zeigt ein in einem Eisendreieck befestigtes Dreieck von Platindraht zum Ein-

Fig. 21.



Fig. 13.



Fig. 14.



- setzen der Platintiegel beim Glühen. — Glasgefäße, namentlich Bechergläser, welche über der Lampe erhitzt werden sollen, stellt man zweckmässig auf ein rundes Stück eines aus feinem Eisendraht bestehenden Netzes, wie es zur Darstellung mittelfeiner Siebe dient.
2. Eine gläserne Weingeistlampe mit übergreifendem, gut eingeriebenem Glasdeckel und messingener Dochtöhse (Fig. 14).

In Städten, welche Gasbeleuchtung haben, kommen die Spirituslampen mehr und mehr ausser Gebrauch, indem man sie mit bestem Erfolge durch Gaslampen ersetzt. — Von den vielen in Vorschlag gekommenen Gaslampen empfiehlt sich am meisten die Bunsen'sche. Sie ist in einfachster Form dargestellt in Fig. 15. *ab* ist ein Fuss von Gusseisen von 7 Centimeter Durchmesser. In seinem Centrum ist befestigt der viereckige, oben etwas schräg zulaufende, von Messing gefertigte Theil *cd*, dessen Seiten 25^{mm} hoch und 16^{mm} breit sind. Derselbe hat eine cylindrische Höhlung, deren Tiefe 12 und deren Durchmesser 10^{mm} beträgt. Jede Seite des viereckigen Körpers hat 4^{mm} vom oberen Rande eine runde, in die innere Höhlung führende Oeffnung von 8^{mm} Durchmesser. Auf der einen Seite befindet sich 1^{mm} unter der runden Oeffnung ein Röhrenansatz, welcher dazu bestimmt ist, den das Gas zuführenden Schlauch von vulkanisirtem Kautschuk aufzunehmen. Derselbe ist zu dem Ende wellig abgedreht, seine Bohrung hat 4^{mm} Durchmesser. Das durch diese Röhre einströmende Gas strömt aus einer in der Mitte

der Höhlung des viereckigen Stückes befindliche, oben 4^{mm} dicke, unten dickere, 3^{mm} über den Rand des viereckigen Stückes empor-

Fig. 16.

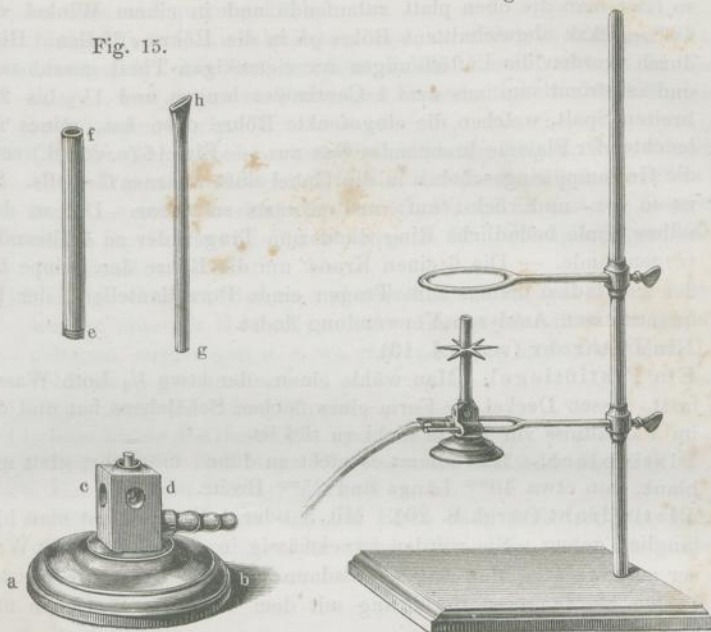


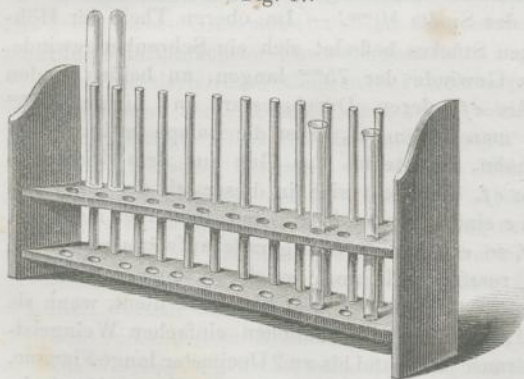
Fig. 15.

ragende Röhre aus, und zwar aus einem Spalte, der aus 3 Radien eines Kreises gebildet erscheint, von denen je 2 einen Winkel von 120° mit einander bilden. Die Länge eines jeden Radius beträgt 1^{mm}, die Oeffnung des Spalts $\frac{1}{3}$ ^{mm}. — Im oberen Theil der Höhlung des viereckigen Stückes befindet sich ein Schraubengewinde, in dieses passt das Gewinde der 75^{mm} langen, an beiden Enden offenen Messingröhre *ef*, deren Durchmesser im Lichten 9^{mm} beträgt. Schraubt man diesen auf, so ist die Lampe fertig. Oeffnet man den Gashahn, so strömt das Gas aus dem dreifachen Spalte in die Röhre *ef*, es mischt sich in dieser mit der durch die runden Oeffnungen *c* eindringenden Luft, und entzündet man jetzt dies Gemenge bei *f*, so erhält man eine gerade aufwärts strebende, bläuliche, gänzlich ruffreie Flamme, welche man ganz nach Belieben durch Oeffnen des Hahns reguliren kann; sie dient, wenn sie klein gemacht wird, statt der gewöhnlichen einfachen Weingeistlampe, während die rauschende und bis zu 2 Decimeter lange Flamme, welche man bei starkem Gasstrom erhält, die Berzelius'sche

Weingeistlampe trefflich ersetzt. — Kolben etc., welche über der Gaslampe erhitzt werden sollen, stellt man am besten auf Drahtnetze. — Will man die Gaslampe zu Löthrohrversuchen benutzen, so lässt man die oben platt zulaufende und in einem Winkel von 68° zur Axe abgeschnittene Röhre *gh* in die Röhre *ef* fallen. Hierdurch werden die Luftöffnungen im viereckigen Theil geschlossen, und es strömt nun aus dem 1 Centimeter langen und $1\frac{1}{2}$ bis 2^{mm} breiten Spalt, welchen die eingesenkte Röhre oben hat, reines mit leuchtender Flamme brennendes Gas aus. — Fig. 16 (a. vor. S.) zeigt die Gaslampe eingeschoben in die Gabel eines eisernen Gestells. Sie ist so vor- und rück-, auf- und abwärts schiebbar. Der an derselben Säule befindliche Ring dient zum Tragen der zu erhitzenden Gegenstände. — Die 6 einen Kranz um die Röhre der Lampe bildenden Radien dienen zum Tragen eines Porzellantellers, der bei quantitativen Analysen Verwendung findet.

3. Ein Löthrohr (vergl. §. 13).
4. Ein Platintiegel. Man wähle einen, der etwa $\frac{1}{2}$ Loth Wasser fasst, dessen Deckel die Form eines flachen Schälchens hat und der im Verhältniss zur Breite nicht zu tief ist.
5. Platinblech. Man nimmt es nicht zu dünn, möglichst glatt und blank, von etwa 40^{mm} Länge und 25^{mm} Breite.
6. Platindraht (vergl. S. 20). Mit 3 oder 4 Drähten hat man hinlänglich genug. Sie werden zweckmässig in einem Glase mit Wasser aufbewahrt. Man hat sie alsdann immer rein, da die meisten Perlen bei längerer Berührung mit dem Wasser aufweichen und sich lösen.
7. Ein Gestell mit 12 Probecylindern. Diese seien 16 bis 18 Centimeter lang und 1 bis 2 Centimeter weit. Alle müssen aus dünnem weissen Glase gefertigt und so gut abgekühlt sein, dass sie nicht springen, wenn siedendes Wasser hineingegossen wird.

Fig. 17.



Sie müssen ferner einen etwas umgebogenen, ganz runden Rand und keine Schnauze haben, da solche Ausgüsse gar keinen Nutzen gewähren und ein festes Zustopfen, sowie gründliches Schütteln sehr erschweren. — Eine zweckmässige Form des Gestells zeigt Fig. 17. Die Zapfen der oberen

- Etage tragen die ausgespülten Röhren. Diese können so gut abtropfen und man hat sie immer hübsch trocken.
8. Einige Bechergläser und kleinere Kolben, ziemlich dünn im Glas und gut abgekühlt.
 9. Einige Porzellanschälchen und verschiedene kleine Porzellantiegel. Die aus der königlichen Porzellanfabrik in Berlin lassen, was geeignete Form und Dauerhaftigkeit anbetrifft, nichts zu wünschen übrig.
 10. Einige Glasrichter von verschiedener Grösse. Sie müssen in einem Winkel von 60° geneigt sein und nicht allmähig in die Röhre verlaufen, sondern in einem bestimmten Winkel in dieselbe übergehen.
 11. Eine Spritzflasche (siehe oben §. 6). Sie halte etwa 300 bis 400 Cubikcentimeter.
 12. Einige Glasstäbchen und verschiedene Glasröhren. Letztere werden über der Berzelius'schen Lampe oder über der Gaslampe gebogen, ausgezogen u. s. w., erstere an den Enden vor dem Löthrohre rund geschmolzen.
 13. Eine Auswahl Uhrgläser.
 14. Eine kleine Reibschale von Achat.
 15. Eine 4 bis 5 Zoll lange Pincette von Stahl oder Messing.
 16. Ein hölzernes Filtrirgestell (§. 5).
 17. Ein Dreifuss von dünnem Eisen zum Aufsetzen der Schalen etc., welche man über der kleinen Weingeist- oder Gaslampe erhitzen will.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 15.

Bei Zerlegung und Vereinigung von Körpern können, wie bekannt, mannigfache Erscheinungen eintreten. Bald ändert eine Flüssigkeit ihre Farbe, bald entsteht ein Niederschlag, bald ein Aufbrausen, bald eine Verpuffung u. s. w. — Sind nun solche Erscheinungen sehr auffallend und begleiten sie nur das Aufeinanderwirken zweier bestimmter Körper, so ist es klar, dass man durch den einen dieser Körper immer die Gegenwart des anderen darthun kann. Wenn man z. B. weiss, dass beim Zusammenkommen von Baryt mit Schwefelsäure ein weisser Nieder-

schlag von ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, so ist es begreiflich, dass, wenn man durch Zusatz von Baryt zu irgend einer Flüssigkeit einen Niederschlag von demselben Verhalten bekommt, der Schluss nahe liegt, diese Flüssigkeit enthalte Schwefelsäure.

Die Körper nun, welche die Gegenwart anderer durch irgend auffallende Erscheinungen anzeigen, nennt man, in Betracht ihrer wechselseitigen Einwirkung, gegenwirkende Mittel, Reagentien.

Je nach dem Zwecke, den man durch die Anwendung der Reagentien erreicht, unterscheidet man allgemeine und besondere Reagentien. Unter den ersteren versteht man diejenigen, welche dazu dienen, die Classe oder Gruppe auszumitteln, zu welcher der zu untersuchende Körper zu rechnen ist, besondere aber nennt man solche, welche uns auf einzelne bestimmte Körper hinweisen. Dass die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen durchaus nicht scharf gezogen werden kann, und dass ein und derselbe Körper öfters sowohl als allgemeines wie als besonderes Reagens in Anwendung kommt, thut dieser Eintheilung keinen wesentlichen Eintrag, sie soll ja nur darauf hinführen, dass wir uns über die Absicht, in welcher wir mit einem Reagens operiren, ob also eine Gruppe oder ein einzelner Körper charakterisirt werden soll, jedesmal deutliche Rechenschaft geben.

Während nun der Werth der allgemeinen Reagentien namentlich dadurch bedingt ist, dass sie Körpergruppen scharf charakterisiren und dass sie häufig auch die vollständige Trennung der zu einer Gruppe gehörenden Körper von denen ermöglichen, welche Glieder einer anderen Gruppe sind, hat man bei den besonderen Reagentien darauf zu achten, ob sie charakteristisch und ob sie empfindlich sind. Charakteristisch ist ein Reagens, wenn die Veränderung, die es bei Gegenwart des Körpers, zu dessen Entdeckung es dienen soll, hervorbringt, so ausgezeichnet ist, dass sie keinen Fehlschluss zulässt. Eisen ist also ein charakteristisches Reagens für Kupfer, Zinnchlorür für Quecksilber, weil die dadurch hervorgebrachten Erscheinungen, die Ausscheidung des metallischen Kupfers und der Quecksilberkügelchen, keine Verwechslung möglich machen. Empfindlich ist ein Reagens, wenn seine Wirkung noch deutlich ist, auch wenn nur eine höchst geringe Menge des zu bestimmenden Körpers zugegen ist, z. B. Stärkemehl auf Jod.

Sehr viele Reagentien sind zugleich charakteristisch und empfindlich, z. B. Chlorgold auf Zinnoxydul, Ferrocyankalium auf Eisenoxyd und Kupferoxyd u. s. w.

Dass die Reagentien, wenn ihre Aussagen zuverlässig sein sollen, in der Regel unbedingt chemisch rein sein müssen, das heisst, dass ausser den Bestandtheilen, welche wir als ihre wesentlichen kennen, keine uns unbekannt Körper darin enthalten sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung. Es geht daraus die Regel hervor, dass man ein Reagens, sei es, dass man es selbst dargestellt, sei es, dass man es käuflich bezogen habe, einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss, bevor man sich

seiner zur Untersuchung bedient. So leicht nun auch die Nothwendigkeit der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit eingesehen wird, so häufig wird dieselbe zum grossen Nachtheil der Resultate unterlassen. Wie oft wird z. B. Thonerde gefunden, weil die Kali- oder Natronlauge solche enthält, Eisen, weil der Salmiak eisenhaltig ist u. s. w. — Dass bei der nachfolgenden Anleitung zur Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nur auf die Stoffe Rücksicht genommen werden konnte, mit welchen sie in Folge ihrer Bereitungsart leicht verunreinigt sind, nicht aber auf ganz zufällige, versteht sich von selbst. —

Das Verfehlen des gehörigen Maasses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu einem zu prüfenden Körper ist eine der gewöhnlichsten Fehlerquellen bei qualitativen Analysen. Ausdrücke, wie ein Zusatz im Ueberschuss, Uebersättigen u. a. m., verleiten den Anfänger oft zu der Meinung, man könne von dem Reagens gar nicht zu viel zusetzen, und damit sie nur keine zu geringe Menge nehmen, giessen Manche, um einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit zu übersättigen, ein Proberöhrchen voll Säure zu, während doch jeder Tropfen der Säure, welcher zugesetzt wird, nachdem einmal der Neutralitätspunkt erreicht ist, schon als ein Säureüberschuss angesehen werden muss. Ebenso wie nun ein zu reichlicher, so muss auch ein zu geringer Zusatz vermieden werden, indem bei unzureichender Menge eines Reagens oft ganz andere Erscheinungen eintreten, als bei einem Ueberschuss desselben. So wird z. B. Quecksilberchlorid von wenig Schwefelwasserstoff weiss, von überschüssigem aber schwarz gefällt. Als Erfahrungssatz jedoch kann aufgestellt werden, dass sich Anfänger ihre Arbeiten gewöhnlich dadurch erschweren und unsicher machen, dass sie zu reichliche Mengen von den Reagentien zusetzen. Der Grund, warum dadurch die Untersuchung an Sicherheit verliert, liegt am Tage, wenn man sich erinnert, dass die durch Reagentien bewirkten Veränderungen alle nur bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar sind, dass sie also um so weniger ins Auge fallen, um so leichter übersehen werden, je mehr man sich dieser Grenze durch Verdünnung der Flüssigkeit nähert.

In Betreff der Vermeidung dieser besprochenen Fehlerquelle lassen sich durchaus keine bestimmten Gesetze aufstellen, wohl aber ein allgemeines, und dieses reicht auch hin, in allen, wenigstens in den meisten Fällen stets des richtige Maass zu treffen. Es besteht einfach darin, dass man jedesmal vor dem Zusatz eines Reagens klar überdenkt, in welcher Absicht man es anwendet, welche Erscheinung man dadurch hervorrufen will.

Je nachdem man den zum Einwirken der Reagentien nothwendigen flüssigen Zustand durch Hitze oder durch nasse Lösungsmittel herstellt, unterscheidet man Reagentien auf trockenem und Reagentien auf nassem Wege. Der Uebersicht wegen bringen wir diese Hauptgruppen in folgende Unterabtheilungen:

- A. Reagentien auf nassem Wege.
- I. Einfache Lösungsmittel.
 - II. Säuren (und Haloide).
 - a. Sauerstoffsäuren.
 - b. Wasserstoffsäuren und Haloide.
 - c. Sulfosäuren.
 - III. Basen (und Metalle).
 - a. Sauerstoffbasen.
 - b. Sulfobasen.
 - IV. Salze.
 - a. Der Alkalien.
 - b. Der alkalischen Erden.
 - c. Der Oxyde der Schwermetalle.
 - V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.
- B. Reagentien auf trockenem Wege.
- I. Aufschliessungs- und Schmelzmittel.
 - II. Löthrohrreagentien.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie mit den Substanzen welche sie lösen, eigentliche chemische Verbindungen nicht eingehen. Sie lösen daher bis zu einer gewissen Grenze, dem Sättigungspunkt, beliebige Mengen, — der Sättigungspunkt ist abhängig von der Temperatur, — die wesentlichen Eigenschaften der gelösten Substanzen (Geschmack, Reaction, Farbe, Wirkung etc.) werden durch das Lösungsmittel nicht vernichtet (vergl. §. 2).

§. 16.

1. Wasser (HO).

Bereitung. Man destillirt Brunnenwasser aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn (weniger gut aus einer Glasretorte) und lässt ein Viertheil desselben zurück. Soll das destillirte Wasser völlig frei von Kohlensäure und kohlensaurem Ammon sein, so verwirft man die zuerst übergelenden Portionen. — In grösseren chemischen und in den meisten pharmaceutischen Laboratorien liefern die zum Trocknen, Erhitzen, Kochen etc. dienenden Dampfapparate das destillirte Wasser. — Im Freien aufgefangenes Regenwasser kann das destillirte Wasser in vielen Fällen ersetzen.

Prüfung. Es muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den mindesten Rückstand lassen.

Schw
essigs
Es da
oxals
peters

für e
in de
blick
Speci
Metal
beson

0,83
Vini
Den
gesch
getro
giess

Händ
nicht
barer

Körp
tiums
in w
z. B.
Aeth
d) zu
wirkt
e) zu
deten
Stron

1) I
n
s

Schwefelammonium darf es nicht verändern (Kupfer, Blei, Eisen), basisch essigsäures Bleioxyd nicht trüben (Kohlensäure, kohlen-säures Ammon). Es darf ferner, auch nach längerem Stehen, nicht getrübt werden durch oxalsäures Ammon (Kalk), Chlorbaryum (schwefelsäure Salze) und sal-petersäures Silberoxyd (Chlormetalle).

Anwendung. Das Wasser ¹⁾ dient uns als einfaches Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Es befindet sich am besten in der Spritzflasche (Fig. 3 auf Seite 12), damit man es jeden Augen-blick je nach Bedarf in dickerem oder dünnerem Strahl zur Hand hat. — Specielle Anwendung findet das Wasser zur Zerlegung einiger neutralen Metallsalze in saure lösliche und basische unlösliche Verbindungen, ins-besondere der Wismuthsalze und des Chlorantimons.

§. 17.

2. Alkohol ($C_4H_6O_2 = AeO, HO$).

Bereitung. Man braucht bei Analysen erstens einen Weingeist von 0,83 bis 0,84 specif. Gew. gleich 91 bis 88 Volumprocenten, den Spiritus Vini rectificatissimus der Apotheken, und zweitens absoluten Alkohol. Den letzteren erhält man durch Rectification des ersteren unter Zusatz geschmolzenen Chlorcalciums, oder durch Schütteln desselben mit scharf getrockneter Pottasche oder mit völlig entwässertem Kupfervitriol, Ab-giessen und Rectificiren.

Prüfung. Er muss sich vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselölgeruch hinterlassen und Lackmuspapier nicht röthen. Angezündet muss er mit schwach bläulicher, wenig sicht-barer Flamme verbrennen.

Anwendung. Der Alkohol dient: a) zur Trennung darin löslicher Körper von solchen, welche sich darin nicht lösen, z. B. des Chlorstrontiums vom Chlorbaryum, — b) zur Ausfällung mancher Körper, welche in wässrigem Weingeist unlöslich sind, aus ihrer Lösung im Wasser, z. B. des Gypses, des äpfelsauren Kalkes, — c) zur Erzeugung von Aetherarten, z. B. des durch seinen Geruch charakterisirten Essigäthers, — d) zur Reduction einiger Hyperoxyde und Metallsäuren, meist unter Mit-wirkung von Säure, so des Bleihyperoxydes, der Chromsäure etc., — e) zur Erkennung einiger Substanzen, welche die Flamme darüber angezündeten Weingeistes eigenthümlich färben, namentlich der Borsäure, des Strontians, des Kalis, Natrons und Lithions.

§. 18.

3. Aether ($C_4H_6O = AeO$).

Der Aether findet in der qualitativen Analyse anorganischer Körper

¹⁾ Da wir uns bei chemischen Untersuchungen nur des destillirten Wassers bedienen können, so sei hiermit erklärt, dass in dem ganzen Buche unter Wasser stets destillirtes Wasser zu verstehen ist.

eine höchst beschränkte Anwendung. Er wird nämlich fast nur zur Isolirung des Broms gebraucht. Zu diesem Zwecke ist der käufliche officinelle Aether hinreichend rein und stark.

II. Säuren und Haloide.

§. 19.

Die Säuren, wenigstens die von ausgesprochenerem Charakter, sind in Wasser löslich. Die Lösungen schmecken sauer und röthen Lackmus. Die Säuren zerfallen in Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren, in der Regel aus der Vereinigung eines nichtmetallischen Elementes mit Sauerstoff hervorgehend, vereinigen sich mit Wasser in festen Verhältnissen zu Säurehydraten. Diese Verbindungen sind es, mit denen man gewöhnlich zu thun hat, sie sind in den wässerigen Lösungen der Säuren enthalten, sie bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der freien Säure, weil das Hinzutreten des Wassers die sauren Eigenschaften nicht aufhebt. Wirken sie auf Metalloxyde, so tritt das Oxyd an die Stelle des Hydratwassers und es entsteht ein Sauerstoffsalz ($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{KO} = \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$). Gehen solche Salze aus der Vereinigung der Säure mit einer starken Base hervor, so reagiren die Salze (vorausgesetzt, dass auch die Säure eine starke war) neutral, war dagegen die Base eine schwächere z. B. das Oxyd eines Schwermetalls, so reagiren sie in der Regel sauer, heissen aber nichtsdestoweniger dann neutrale Salze, wenn der Sauerstoff der Base zu dem Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht, welches man bei erkennbar neutralen Salzen derselben Säure beobachtet, d. h. wenn es der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Das schwefelsaure Kali (KO, SO_3) reagirt neutral, der Kupfervitriol (CuO, SO_3) sauer; letzterer heisst aber doch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, weil der Sauerstoff des Kupferoxyds zu dem der Schwefelsäure in dem Verhältnisse 1 : 3 steht, d. h. in demselben, in welchem auch der Sauerstoff des Kalis zu dem der Schwefelsäure in dem erkennbar neutralen schwefelsauren Kali steht.

Die Wasserstoffsäuren gehen aus der Vereinigung der Salzbildner mit Wasserstoff hervor. Die meisten zeigen den Charakter der Säuren in hervortretendem Grade. Sie neutralisiren Sauerstoffbasen; hierbei entstehen Haloidsalze und Wasser. HCl und $\text{NaO} = \text{NaCl}$ und HO , — 3HCl und $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{Cl}_3$ und 3HO . Die Haloidsalze, welche aus dem Einwirken starker Wasserstoffsäuren auf starke Basen hervorgehen, reagiren neutral, während die Lösungen derer sauer reagiren, welche aus der Einwirkung starker Wasserstoffsäuren auf schwache Basen (Oxyde der Schwermetalle) hervorgegangen sind.

Die Sulfosäuren gehen häufiger aus der Vereinigung metallischer als nichtmetallischer Elemente mit Schwefel hervor; sie vereinigen

sich n
3 NaS
reagir

Schw

M

felsäu

kleine

sauren

triöllö

und S

in kle

unter

säure

Schwe

Die sc

diesell

man s

tubulin

Hierd

sich c

wird a

vermie

torte r

direct

ist un

dem h

betreff

c

man z

befind

setzt.

trübte

schlag

I

in ein

an der

säure)

sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen. $HS + KS = KS, HS, -SbS_5 + 3NaS = 3NaS, SbS_5$. Da die Sulfosäuren schwache Säuren sind, reagiren die löslichen Sulfosalze alle alkalisch.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 20.

1. Schwefelsäure (HO, SO₃).

Man gebraucht

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische, Schwefelsäure,

b. Concentrirte reine Schwefelsäure.

Man stellt dieselbe folgendermaassen dar. Man erhitzt englische Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf etwa 110° und fügt unter Umrühren kleine Portionen trockner Oxalsäure (Löwe), oder trocknen schwefelsauren Ammons (Pelouze) zu, bis eine abgekühlte Probe, mit Eisenvitriollösung übergossen, sich nicht mehr röthet, bis also Untersalpetersäure und Salpetersäure vollständig entfernt sind, — fügt dann (im Freien) in kleinen Portionen reines und trocknes Chlornatrium (etwa 1/2 Proc.) unter häufigem Umrühren hinzu und erhitzt, bis alle Chlorwasserstoffsäure entwichen ist. Mit den Dämpfen derselben entweicht alles in der Schwefelsäure vorhanden gewesene Arsen (Löwe, A. Buchner). Die so gereinigte Säure ist zu fast allen Verwendungen brauchbar; soll dieselbe auch frei sein von nichtflüchtigen Substanzen, so destillirt man sie aus einer beschlagenen, direct über Kohlen zu erhitzenden, nicht tubulirten Retorte, welche man auf einen umgekehrten Tiegeldeckel stellt. Hierdurch wird veranlasst, dass der unterste Theil derselben, an welchem sich das schwefelsaure Bleioxyd etc. ablagert, weniger stark erhitzt wird als die Seitenwände, wodurch das lästige und gefährliche Stossen vermieden wird (vergl. Graham-Otto II. 1. p. 275). Der Hals der Retorte muss so weit in die Vorlage reichen, dass die abdestillirende Säure direct in den Bauch tröpfelt. Abkühlung der Vorlage durch Wasser ist unnöthig und gefährlich. Um die directe Berührung des Kolbens mit dem heissen Retortenhalse zu verhindern, umkleidet man diesen an der betreffenden Stelle mit etwas langfaserigem Asbest.

c. Verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe wird bereitet, indem man zu 5 Thln. Wasser, welches sich in einer Blei- oder Porzellanschale befindet, allmähig und unter Umrühren 1 Thl. englische Schwefelsäure setzt. Man lässt die durch ausgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd getrübe Flüssigkeit sich klären und giesst sie zuletzt von dem Niederschlage ab.

Prüfung. Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein, sie darf, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisenvitriollösung übergossen, sich an der Berührungsschicht nicht roth färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure), — darf, mit 20 Thln. Wasser verdünnt, mit Stärkekleister versetzte

Jodkaliumlösung nicht bläuen (Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keinen Anflug von Arsen giebt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen und, mit 4 bis 5 Thln. Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk). — Einen geringen Bleigehalt entdeckt man übrigens am leichtesten, indem man auf die — in einem Proberöhrchen befindliche — Schwefelsäure etwas Salzsäure giesst. Entsteht an der Berührungsstelle eine Trübung (Chlorblei), so ist Blei vorhanden (Löwenthal).

Anwendung. Da die Schwefelsäure zu den meisten Basen grössere Verwandtschaft hat, als beinahe alle übrigen Säuren, so bedient man sich ihrer besonders zum Freimachen und Austreiben anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, Borsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. — Die Schwefelsäure dient ferner zum Freimachen des Jods in den Jodmetallen. Sie oxydirt dabei die Metalle auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffs und geht in schweflige Säure über. — Auf die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen. Die freiwerdenden Zersetzungsproducte lassen alsdann auf den zersetzten Körper schliessen. — Die Schwefelsäure ist ausserdem zur Entwicklung mehrerer Gase, besonders des Wasserstoffgases und Schwefelwasserstoffs in häufigem Gebrauch. — Zur Entdeckung und Fällung des Baryts, Strontians und Bleies findet sie endlich specielle Anwendung. Welche Art Schwefelsäure, ob reine, gereinigte oder gewöhnliche käufliche, ob concentrirte oder verdünnte anzuwenden ist, lehrt die Betrachtung der Umstände in jedem einzelnen Falle; es wird übrigens in der Regel unten mitgetheilt werden.

§. 21.

2. Salpetersäure (HO, NO_3).

Bereitung. Man verdünnt rohe käufliche Salpetersäure von etwa 1,38 specif. Gew. mit $\frac{2}{5}$ ihres Gewichtes Wasser, fügt so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, lässt absitzen, giesst die vollkommen klare Säure in eine Retorte oder einen Kolben mit eingeschlifftem Helm, bringt etwas chlorfreien Salpeter hinzu und destillirt, unter guter Abkühlung der Dämpfe, bis auf einen kleinen Rest über. Das Destillat verdünnt man alsdann, wenn es nöthig, mit Wasser, bis die Säure ein specif. Gewicht von 1,2 hat.

Prüfung. Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand lassen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatz dieser Reagentien ist die Säure stark mit Wasser zu verdünnen, widrigenfalls sich salpetersaure Salze niederschlagen.

Anwendung. Die Salpetersäure dient erstlich als chemisches Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Schwefelverbindungen, Sauerstoffsalze u. s. w. Ihre Wirkung beruht bei den Metallen und Schwefelmetallen auf Oxydation dieser Körper auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Säure und auf nachheriger Auflösung der gebildeten Oxyde zu salpetersauren Salzen. Die meisten Oxyde werden von Salpetersäure geradezu als salpetersaure Salze gelöst, ebenso die meisten in Wasser unlöslichen Salze mit schwächeren Säuren, indem bei den letzteren die Salpetersäure die schwächere Säure austreibt. — Salze mit löslichen, nicht flüchtigen Säuren, z. B. phosphorsauren Kalk, löst sie ebenfalls, es entsteht salpetersaurer und saurer phosphorsaurer Kalk. — Die Salpetersäure dient ferner als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, des Zinns in Zinnoxid etc.

§. 22.

3. Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{HO}, \bar{\text{A}}$).

Da man bei der qualitativen Analyse niemals eine sehr starke Essigsäure nöthig hat, so genügt die unter dem Namen *Acetum concentratum* im Handel vorkommende Säure, welche ein specif. Gewicht von 1,04 hat und 25 Proc. wasserfreie Essigsäure enthält.

Prüfung. Die Säure darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen und — nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron — nicht brenzlich riechen. — Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure nicht färben oder trüben, ebensowenig Schwefelammonium nach Neutralisation der Säure durch Ammon. Indigolösung darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden.

Erweist sich die Säure nicht als rein, so rectificirt man sie in einer Glasretorte unter Zusatz von etwas essigsauerm Natron, enthielt sie schwefelige Säure (wird sie durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt), nach vorhergegangener Digestion mit etwas braunem Bleisuperoxyd oder fein gepulvertem Braunstein. Man destillirt nicht völlig zur Trockne.

Anwendung. Die Anwendung der Essigsäure bei der qualitativen Analyse gründet sich meistens darauf, dass sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen hat. So wird sie z. B. zur Unterscheidung des oxalsauren Kalks vom phosphorsauren angewendet. — Die Essigsäure dient ferner zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen.

§. 23.

4. Weinsteinssäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} = 2\text{HO}, \bar{\text{T}}$).

Die Weinsteinssäure kommt hinlänglich rein im Handel vor. Sie wird am besten als Pulver vorräthig gehalten, da ihre Lösung sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung zersetzt. Zum Gebrauch löst man sie in wenig Wasser durch Erwärmen auf.

Anwendung. Wird Weinsteinssäure einer Lösung von Eisenoxyd,

Manganoxydul, Thonerde und verschiedenen anderen Metalloxyden zugesetzt und alsdann ein Alkali hinzugefügt, so werden die sonst fällbaren Oxyde nicht niedergeschlagen, weil sich, durch Alkalien unzerlegbare, weinsaure Doppelsalze gebildet haben.

Es kann daher die Weinsteinsäure zur Trennung der genannten Metalle von Körpern, deren Fällung sie nicht verhindert, benutzt werden. — Die Weinsteinsäure bildet mit Kali, nicht aber mit Natron, ein schwer lösliches saures Salz. Sie ist daher eins der besten Mittel, das Kali vom Natron zu unterscheiden.

b. Wasserstoffsäuren und Haloide.

§. 24.

1. Chlorwasserstoffsäure (ClH).

Bereitung. Man übergiesst in einer Retorte 4 Thle. Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 7 Thln. englischer Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, richtet den Hals der Retorte etwas in die Höhe, erwärmt sie im Sandbade, so lange noch Gas übergeht, und leitet das sich entwickelnde mittelst einer zweiseitenigen Röhre in einen beständig abzukühlenden Kolben, welcher 6 Thle. Wasser enthält. Die Röhre lässt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, nur etwa eine Linie in das vorgeschlagene Wasser tauchen. Nach beendigter Operation prüft man das spezifische Gewicht der erhaltenen Säure und verdünnt sie mit Wasser, bis sie 1,11 bis 1,12 wiegt. Soll die Säure sicher absolut rein und frei von jeder Spur von Arsen und Chlor sein, so reinigt man die zu verwendende Schwefelsäure zuerst von Arsen und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nach §. 20. Auch aus roher Salzsäure des Handels lässt sich reine Säure billig erhalten. Man verdünnt dieselbe zu dem Ende bis auf ein spezifisches Gewicht von 1,12 und destillirt sie dann unter Zusatz von etwas Chlornatrium. — Enthält die rohe Säure Chlor, so vernichtet man dies durch vorsichtigen Zusatz von wässriger schwefeliger Säure, enthält sie dagegen schweflige Säure, so vernichtet man diese durch vorsichtigen Zusatz von etwas Chlorwasser, ehe man die Salzsäure rectificirt.

Prüfung. Die Salzsäure muss farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Sie darf Jodkaliumkleister nicht bläuen (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Chlorbaryum darf in der stark verdünnten Säure keinen Niederschlag geben (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen. Schwefelcyankalium darf die verdünnte Säure nicht röthen.

Anwendung. Die Salzsäure dient uns als Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern; — viele Metalle und Schwefelmetalle löst sie unter Entbindung von Wasserstoff, beziehungsweise Schwefelwasserstoff zu Chlormetallen; — Oxyde und Superoxyde löst sie als Chloride auf, indem im letzten Falle meistens Chlor frei wird; — Salze mit un-

löslichen oder flüchtigen Säuren verwandelt sie ebenfalls in Chlormetalle unter Abscheidung der Säure, z. B. kohlensauren Kalk; — Salze mit nichtflüchtigen und löslichen Säuren löst sie scheinbar ohne Zersetzung, z. B. phosphorsauren Kalk. Bei Lösungen letzterer Art bildet sich ein Chlormetall und ein lösliches saures Salz der anderen Säure, z. B. bei dem phosphorsauren Kalk: Chlorcalcium und saurer phosphorsaurer Kalk. Bei Salzen solcher Säuren, welche keine löslichen sauren Salze mit den betreffenden Basen bilden, entstehen Chlormetalle, während die abgeschiedenen Säuren frei in Lösung bleiben (borsaurer Kalk). — Die Salzsäure findet ausserdem specielle Anwendung zur Entdeckung und Abscheidung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleies (siehe unten), wie auch zur Erkennung des Ammoniaks an der auf der Entstehung von Salmiak in der Luft beruhenden Nebelbildung.

§. 25.

2. Chlor (Cl) und Chlorwasser.

Bereitung. Man vermischt 18 Thle. fein zerriebenes Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem gutem Braunstein und giesst auf das in einem Kolben befindliche Gemenge eine völlig erkaltete Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser. Nach dem Umschütteln beginnt sehr bald von selbst eine gleichmässige und anhaltende Entwicklung von Chlorgas. Sie kann, wenn sie abnimmt, durch gelindes Erhitzen sogleich wieder verstärkt werden. Diese Vorschrift von Wiggers kann ich bestens empfehlen. Das sich entwickelnde Gas leitet man erst durch einen etwas Wasser enthaltenden Kolben, sodann in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche bis zur Sättigung. Kommt es darauf an, ein ganz bromfreies Chlorwasser zu erhalten, so wechselt man, nachdem etwa die Hälfte des Chlorgases ausgetrieben ist, das Waschfläschchen und leitet das nun kommende Gas in eine besondere mit Wasser gefüllte Flasche. — Das Chlorwasser muss im Keller und gegen alles Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich ohne diese Vorsicht bald vollständig zersetzt, d. h. unter Sauerstoffentwicklung (von zersetztem Wasser herrührend) in verdünnte Salzsäure übergeht. Kleinere Vorräthe zum Gebrauche im Laboratorium hebt man am besten in einem Fläschchen auf, welches durch ein Futteral von Pappe vor dem Lichteinfluss bewahrt ist. — Chlorwasser, welches nicht mehr stark riecht, ist zu verwerfen.

Anwendung. Das Chlor hat sowohl zu Metallen, als auch zu Wasserstoff grössere Verwandtschaft als das Jod und Brom. Wir haben daher an dem Chlorwasser ein Mittel, das Jod und Brom aus ihren Verbindungen auszutreiben. — Das Chlor dient ausserdem zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd etc., sowie auch zur Zerstörung organischer Substanzen, indem es bei Gegenwart derselben vorhandenem Wasser seinen Wasserstoff entzieht, so dass

der frei werdende Sauerstoff sich mit den Pflanzenstoffen verbinden und eine Zersetzung derselben bewirken kann. Behufs dieser letzteren Anwendung entwickelt man am zweckmässigsten das Chlor erst in der Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthält, indem man ihr Salzsäure zusetzt, sie zum Kochen erhitzt und alsdann chloresäures Kali hinzusetzt. Es entsteht Chlorkalium, Wasser, freies Chlor und zweifach chloresäure chlorige Säure, welche dem Chlor ähnlich wirkt.

§. 26.

3. Königswasser.

Bereitung. Man mischt einen Theil reiner Salpetersäure mit 3 bis 4 Theilen reiner Salzsäure.

Anwendung. Salpetersäure und Salzsäure zerlegen sich in der Art, dass — wie Gay-Lussac gezeigt hat — meistens zwei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen, $\text{NO}_2 \text{Cl}_2$ und $\text{NO}_2 \text{Cl}$, ferner freies Chlor und Wasser entstehen. Wendet man 1 Aequivalent NO_5 auf 3 Aequivalente ClH an, so kann man annehmen, dass nur die Chloruntersalpetersäure ($\text{NO}_2 \text{Cl}_2$), Chlor und Wasser entstehen ($\text{NO}_5 + 3 \text{ClH} = \text{NO}_2 \text{Cl}_2 + \text{Cl} + 3 \text{HO}$). Diese Zerlegung hört auf, wenn die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist; sie beginnt sogleich wieder, wenn dieser Sättigungszustand durch Erwärmen oder durch Zersetzung der Säure aufhört. — Durch den Gehalt an freiem Chlor, sowie auch — jedoch in völlig untergeordnetem Grade — an den genannten Säuren ist das Königswasser unser stärkstes Lösungsmittel für Metalle, diejenigen ausgenommen, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden. Seine Hauptanwendung ist die zur Lösung des Golds und Platins, welche sowohl in Salzsäure als Salpetersäure unlöslich sind, zur Zersetzung verschiedener Schwefelmetalle, z. B. des Zinnobers, Schwefelkieses u. s. w.

§. 27.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (SiFl_2 , FlH).

Bereitung. Man mengt innig 1 Theil Quarzsand, welcher durch Abschlämmen von allem Staub befreit und dann scharf getrocknet ist, mit 1 Theil ganz trockenem Flussspathpulver, übergiesst das Gemenge in einem starken Glaskolben oder auch einem innen trocknen Mineralwasserkrug mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure und mischt durch Umschwenken sorgfältig. Da die Mischung beim Erwärmen sich aufbläht, darf sie das Gefäß anfangs nur zu $\frac{1}{3}$ erfüllen. Die Oeffnung des Kolbens oder Kruges ist mit einem Stopfen oder einer Kautschukkappe verschlossen, worin ein etwas weites, zweimal im rechten Winkel gebogenes Glasrohr luftdicht eingepasst ist. Der andere Schenkel des Gasleitungsrohres gehe bis auf den Boden eines hohen Glasgefäßes mit flachem Boden. In dieses gieße man so viel Quecksilber, dass die Röhre einige Linien hineintaucht, und darüber 4 Thle. Wasser. Die Entwicklung des Kieselfluorgases

nimmt schon in der Kälte ihren Anfang, man befördert sie durch mässige Erwärmung des Kolbens oder Kruges im Sandbade. Zuletzt steigert man die Hitze ziemlich stark. Jede aufsteigende Gasblase bewirkt im Wasser einen Niederschlag von Kieselsäurehydrat, indem sich von je 3 Aeq. Fluorkiesel (SiFl_2) immer 1 Aeq. mit 2 Aeq. Wasser in Kieselsäure (SiO_2), welche sich ausscheidet, und in Fluorwasserstoffsäure, die sich mit den 2 unzersetzten Aeq. Fluorkiesel zu Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet, umsetzt $[3 \text{ SiFl}_2 + 2 \text{ HO} = 2 (\text{SiFl}_2, \text{FlH}) + \text{SiO}_2]$. Durch das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat wird die Flüssigkeit gallertartig, weshalb man eben die Röhre unter Quecksilber münden lassen muss, damit sie sich nicht verstopfen kann. Denselben Zweck erreicht man auch, wenn man an die Röhre unten mittelst eines Kautschukrohres einen Trichter befestigt und nur diesen in das Wasser eintauchen lässt. Es bilden sich zuweilen, besonders gegen Ende der Operation, in der Gallerte förmliche Canäle, durch welche das Gas unersetzt entweicht. Man verhindere dies durch Umrühren. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, giebt man den gelatinösen Brei auf ein leinenes Tuch, drückt die Flüssigkeit durch, filtrirt sie alsdann und hebt sie zum Gebrauche auf. Die Kieselfluorwasserstoffsäure darf, mit 2 Thln. Wasser vermischt, in der Lösung eines Strontiansalzes keinen Niederschlag hervorbringen.

Anwendung. Die Kieselfluorwasserstoffsäure setzt sich mit Basen um, es bildet sich Wasser, und es entstehen Kieselfluormetalle. Von diesen sind manche unlöslich, andere löslich, letztere können also durch dieses Reagens von ersteren unterschieden werden. Im Gange der Analyse findet es nur zur Erkennung des Baryts Anwendung.

c. Sulfosäuren.

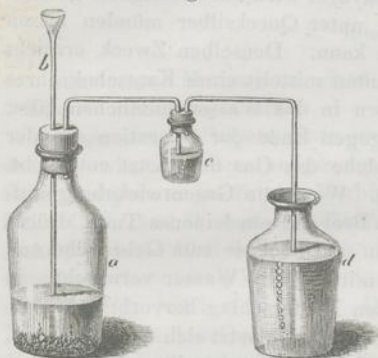
§. 28.

1. Schwefelwasserstoff (HS).

Bereitung. Man entwickelt den Schwefelwasserstoff am besten aus Schwefeleisen, welches man in kleine Stücke zerschlägt und mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. — Das Schwefeleisen wird gegenwärtig in geschmolzenem Zustande so billig in den Handel gebracht, dass man es am besten käuflich bezieht. — Will man es selbst bereiten, so erhitzt man Eisendrehspäne, oder 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Nägel in einem bedeckten hessischen Tiegel zum Weissglühen und trägt dann Stücke Stangenschwefel nach und nach ein, bis der Inhalt des Tiegels vollständig in Fluss kommt. Man giesst denselben alsbald auf Sand oder in einen alten hessischen Tiegel aus. — Bohrt man in den Boden des zum Schmelzen dienenden Tiegels ein Loch, so fliesst das Schwefeleisen in dem Maasse, als es sich bildet, durch dieses ab und kann in einer in das Aschenloch geschobenen Kohlenschaufel aufgefangen werden. — Ein auch ganz brauchbares Schwefeleisen wird erhalten, wenn man in einen rothglühenden Schmelztiegel

portionenweise ein inniges Gemenge von 30 Thln. Eisenfeile und 21 Thln. Schwefelblumen mit der Vorsicht einträgt, dass immer das die stattfindende Vereinigung bezeichnende Erglühen der eingetragenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zusetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel wohl bedeckt stärkerer Hitze aus, so dass das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt. Zur Entwicklung des Gases kann folgender Apparat (Fig. 18) dienen:

Fig. 18.



In der Flasche *a* übergießt man das Schwefeleisen mit Wasser, setzt dann englische Schwefelsäure zu und schüttelt um. Das sich entwickelnde Gas wird in *c* gewaschen. — Nach dem Gebrauch giesst man die Eisenlösung vom unzersetzten Schwefeleisen ab, spült die Flasche wiederholt mit Wasser aus, füllt sie mit Wasser voll und hebt sie so auf. Versäumt man dies, so inkrustirt sich der Apparat bald mit herauskrystallisirendem Eisenvitriol, wodurch eine gehörige Entwicklung gehemmt wird. —

Für grössere Laboratorien oder für diejenigen Chemiker, welche oft und viel mit Schwefelwasserstoff zu operiren haben, empfehle ich den von mir construirten Apparat von Blei, welchen ich seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium mit dem besten Erfolge anwende ¹⁾.

abcd und *efgh* sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei, mit reinem Blei gelöthet. (Bei meinem Apparat beträgt der Durchmesser 30, die Höhe 33 Cm.) *i* ist ein Siebboden von Blei, welcher 4 bis 5 Cm. vom wahren Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, die ihn sowohl an den Seiten, als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siebboden haben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Bei *k* befindet sich die Oeffnung zum Einfüllen des Schwefeleisens. Sie hat bei meinem Apparat einen Durchmesser von 7 Cm. und wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des glatt abgedrehten Deckels mittelst dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. *l* stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar. Man erkennt aus der Zeichnung, dass dieselbe an einer etwas vertieften Stelle des Bodens *gh* angebracht ist. Die Oeffnung hat im Durch-

¹⁾ Derselbe ist von Herrn Mechanicus Stumpf in Wiesbaden verfertigt und entspricht sowohl in Hinsicht auf vortreffliche Arbeit wie auf mässigen Preis allen billigen Anforderungen.

Fig. 20.

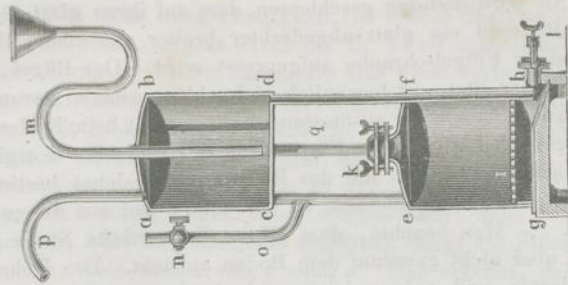
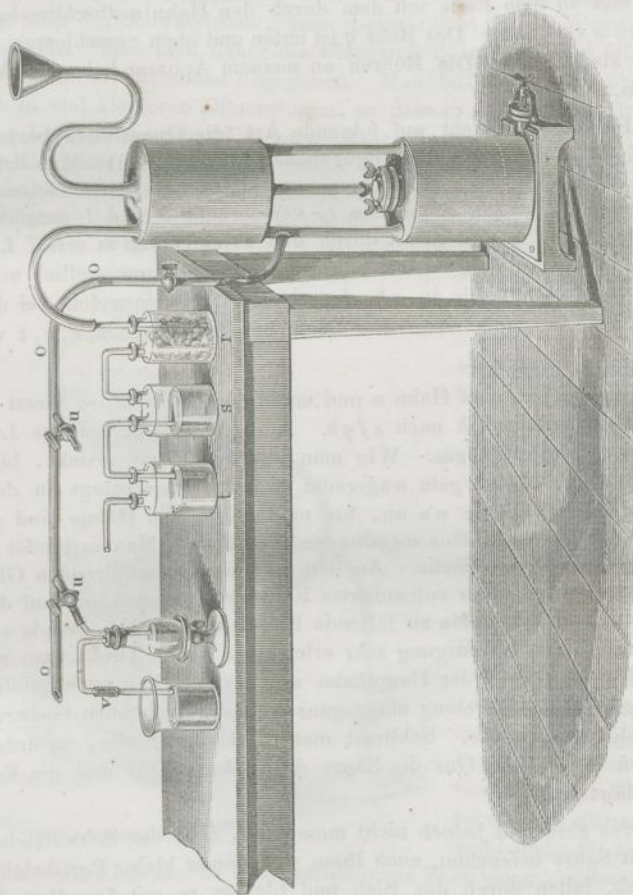


Fig. 19.



und
r das
genen
h dem
Hitze
Ent-

giesst
asser,
säure
ent-
chen.
man
etzten
asche
lt sie
ie so
nkru-
her-
l, wo
elung

ie oft
a von
en in

e von
urch-
leher
t, die
Die
Milli-
efel-
und
eine
reh-
auf-
sung
ver-
urch-

ent-
allen

messer 3 Cm. Sie wird dadurch geschlossen, dass auf ihren glatt abgedrehten breiten Bleirand ein glatt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von dem Strome der ausfließenden Flüssigkeit beim Entleeren derselben nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohrs *m* ergibt sich aus der Zeichnung, ebenso die des Rohres *dh*, welches bestimmt ist, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem in jenes zu führen. — Man beachte, dass sie in die vertiefte Stelle des Bodens *gh* ragt, aber nicht ganz auf dem Boden aufsteht. Das Rohr *ce* ist oben verschlossen und communicirt somit in keiner Art mit dem oberen Gefässe. Es ist bestimmt, das in *efgh* entwickelte Gas durchzulassen, und zu dem Ende mit dem durch den Hahn *n* abschliessbaren Seitenrohre *o* versehen. Das Rohr *q* ist unten und oben verschlossen und dient nur als Träger. Die Röhren an meinem Apparat haben 16 MM. im Lichten.

Die Füllung geschieht auf folgende Art (die Quantitäten beziehen sich auf einen Apparat von den angegebenen Dimensionen): Man bringt durch die Oeffnung *k* 3,3 Kilogramm geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken auf den Siebboden *i*, verschraubt *k* und *l* sorgfältig, schliesst den Hahn *n* und giesst durch den Trichter von *m* erst 7 Liter Wasser, dann 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure, endlich nochmals 7 Liter Wasser. Die in *abcd* enthaltene Luft entweicht bei dem Einfüllen durch *p*, auch wenn dies schon mit den Flaschen *r*, *s*, *t* verbunden ist.

Oeffnet man jetzt den Hahn *n* und einen der Hähne *u*, so fliesst die Säure durch das Rohr *dh* nach *efgh*. Aus *o* entweicht anfangs Luft, später Schwefelwasserstoffgas. Wie man aus der Figur ersieht, biegt sich das Rohr *o* bald und geht wagerecht weiter. Man bringt an denselben nun so viel Hähne *uu* an, als man will. Die Hähne sind gewöhnliche, gut eingeschliffene messingene Gashähne. Man verbindet sie mit einer kleinen Waschflasche. An dem aus dieser ausführenden Glasrohre bringt man bei *v* ein vulcanisirtes Kautschukröhrchen an, auf dass das Glasrohr, welches in die zu fallende Flüssigkeit reicht, gerade sein kann, wodurch dessen Reinigung sehr erleichtert wird. Dreht man nun einen der Hähne *u* auf (der Haupthahn *n* muss natürlich auch geöffnet sein), so erhält man tagelang einen ganz constant bleibenden Gasstrom in jeder beliebigen Stärke. Schliesst man die Hähne *u* alle, so drückt das in *efgh* entwickelte Gas die Säure durch *hd* hinauf und die Entwicklung hört auf.

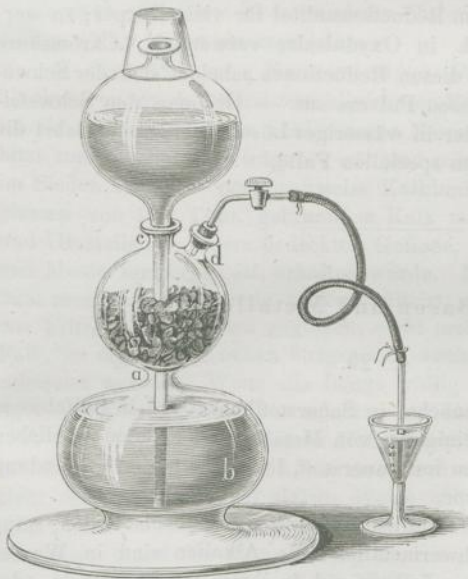
Letzteres geschieht jedoch nicht momentan, denn das Schwefeleisen ist noch mit Säure befeuchtet, auch lösen sich immer kleine Partikelchen desselben ab, fallen durch das Sieb und bleiben so mit dem Rest der Säure in Berührung, welcher den Boden *gh* befeuchtet. Da nun durch

o kein Gas mehr entweichen kann, so drückt das Gas die Flüssigkeit in *hd* in die Höhe, gluckt durch die in *abcd* enthaltene Säure und entweicht durch *p*. Damit nun dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind die Flaschen *r, s, t* angebracht. *r* enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche (aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten würde das Wasser sehr bald zurücksteigen), *s* und *t* sind mit Salmiakgeist gefüllt, doch nur so weit, dass dessen Menge sowohl von *s* wie von *t* völlig aufgenommen werden kann; denn bei dem bald vorhandenen, bald nachlassenden Gasdruck steigt die Flüssigkeit bald von *s* nach *t*, bald wieder von *t* nach *s*. Man erkennt, dass man in diesen Flaschen nebenbei Schwefelammonium erhält.

Hört die Gasentwicklung endlich auf, so ist die Säure verbraucht, nicht aber das Schwefeleisen, denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab und füllt Wasser und Säure ein, wie oben angegeben. Man fertigt diesen Apparat jetzt auch in viel kleineren Dimensionen, so dass er zum Gebrauche in kleineren Laboratorien ebenfalls verwendbar wird.

Ein gläserner Apparat, dessen Einrichtung auf demselben Princip beruht, ist von Kipp construirt worden. Fig. 21 stellt ihn dar. Seine Einrichtung ist ohne weitere Erklärung verständlich.

Fig. 21.



Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man durch Einleiten des Gases in ausgekochtes, möglichst kaltes Wasser bis zur Sättigung, bis also alles Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Gas gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss wohlverstopft aufbewahrt

werden, sonst erleidet es bald vollständige Zersetzung, indem sich der Wasserstoff zu Wasser und ein kleiner Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, während sich der Rest des letzteren abscheidet. Sehr

lange hält es sich, wenn man es gleich nach der Bereitung in kleinere Gläser füllt und diese gut verkorkt in mit Wasser gefüllte Töpfchen umstürzt. Es muss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases haben und mit Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Schwefel geben. Bei Zusatz von Ammon darf es nicht schwärzlich werden. In einem Plattingefässe verdampft, darf es keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Der Schwefelwasserstoff hat grosse Neigung, sich mit Metalloxyden in Wasser und Schwefelmetalle umzusetzen. Da nun diese grösstentheils in Wasser unlöslich sind, so ist eine solche Umsetzung meistens von einer Fällung der Metalle aus ihren Lösungen begleitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Fällungen erfolgen, sind in der Art verschieden, dass wir durch Abänderung derselben sämtliche fällbaren Metalle wiederum in Gruppen scheiden können, wie dies unten auseinandergesetzt werden soll. Es ist daher der Schwefelwasserstoff zur Trennung der Metalle in Hauptgruppen ein ganz unschätzbares Mittel. Von den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, von den Schwefelmetallen also, haben einige so ausgezeichnete Farbe, dass sie leicht daran erkannt werden können. Diejenigen Metalle, zu deren specieller Erkennung der Schwefelwasserstoff dient, sind besonders folgende: Zinn, Antimon, Arsen, Cadmium, Mangan und Zink. (Das Nähere siehe im dritten Abschnitte.) Durch seine leicht erfolgende Zersetzung wird der Schwefelwasserstoff auch zum Reductionsmittel für viele Körper; so werden Eisenoxysalze dadurch in Oxydulsalze verwandelt, Chromsäure in Chromoxyd u. s. w. Bei diesen Reductionen scheidet sich der Schwefel in Form eines feinen weissen Pulvers aus. — Ob man den Schwefelwasserstoff besser als Gas oder in wässriger Lösung verwendet, lehrt die Betrachtung der Umstände im speciellen Falle.

III. Basen und Metalle.

§. 29.

Die Basen zerfallen zunächst in Sauerstoffbasen und in Sulfobasen. Erstere gehen aus der Vereinigung von Metallen oder ihnen ähnlichen zusammengesetzten Radicalen mit Sauerstoff, letztere aus der Verbindung derselben mit Schwefel hervor.

Die Sauerstoffbasen zerfallen in Alkalien, alkalische Erden, reine Erden und Oxyde der Schwermetalle. Die Alkalien sind in Wasser leicht, die alkalischen Erden schwerer und in ihrem letzten Gliede, der Bittererde, sehr wenig löslich. Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle sind in Wasser nicht oder fast nicht löslich. Die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden sind bei genügender Concentra-

tion ätzend, sie schmecken laugenhaft, bräunen Curcumapapier, bläuen rothes Lackmuspapier, sättigen Säuren vollkommen, so dass die Salze derselben, auch wenn sie starke Säuren enthalten, Pflanzenfarben nicht verändern, während die mit schwachen Säuren in der Regel alkalisch reagiren. — Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle verbinden sich mit Säuren ebenfalls zu Salzen, vermögen aber in der Regel nicht die saure Reaction derselben völlig abzustumpfen.

Die Sulfobasen, welche aus der Vereinigung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit Schwefel hervorgehen, sind in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die übrigen Sulfobasen lösen sich nicht in Wasser. Alle bilden mit Sulfosäuren Sulfosalze.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

§. 30.

1. Kali (KO) und Natron (Na O).

Die Darstellung vollkommen reinen Kalis oder Natrons ist eine mühsame Operation; deshalb ist es rätlich, nicht bloss vollkommen reines ätzendes Alkali, sondern auch nicht ganz reines und ferner solches zu bereiten, welches — von gewissen Verunreinigungen frei — in vielen Fällen völlig reines ersetzen kann.

a. Gewöhnliche Natronlauge. *Bereitung.* Man bringt in einen blanken, mit einem Deckel verschliessbaren Kessel von Gusseisen $5\frac{1}{2}$ Thle. käufliches krystallirtes kohlen-saures Natron und 20 Thle. Wasser, erhitzt zum Kochen und trägt — während man die Flüssigkeit fortwährend im Sieden erhält — portionenweise Kalkbrei ein, welcher durch Uebergiessen von $1\frac{1}{2}$ Thln. gebranntem Kalk mit 4 Thln. warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer gleichförmigen Masse zergangen ist, erhalten wurde. Nach dem Zusatz des Kalkes lässt man noch $\frac{1}{4}$ Stunde kochen, filtrirt eine Probe ab und prüft, ob das Filtrat, in Salzsäure gegossen, nicht mehr braust. Ist dies noch der Fall, so muss das Kochen fortgesetzt, auch nöthigenfalls noch Kalkbrei zugesetzt werden. Wenn die Lauge völlig kohlen-säurefrei ist, bedeckt man den Kessel, lässt etwas erkalten und zieht die geklärte Lösung mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers vom Niederschlage in einen Glasballon ab. Den Rückstand kocht man noch zweimal mit Wasser aus und zieht die Flüssigkeit auf gleiche Weise ab. — In dem mit einer Glasplatte wohl zu verschliessenden Ballon lässt man nun den Kalk sich völlig absetzen, giesst die klare Lösung in den rein geschuerten Eisenkessel und verdampft sie bis auf 11 bis 12 Thle. — Man erhält so eine Lauge von 10 bis 9 Proc. — Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlen-säure, und werde durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. — Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure finden sich in solcher

Lauge meist, weshalb sie eben zu genauen Versuchen nicht anwendbar ist. Die Natronlauge wird am besten in Flaschen aufbewahrt, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher legt man um den gut eingeriebenen Glasstopfen einer gewöhnlichen Flasche vor dem Eindrehen in den sauber ausgewischten Hals ein Streifchen Schreibpapier. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so geht, wenn die Flasche selten gebraucht wird, der Stopfen bald nicht mehr aus dem Glase.

b. Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat. *Bereitung.* Man löst käufliche Aetzkali-Stängelchen durch Digeriren und Schütteln in einem verschlossenen Glase in rectificirtem Weingeist auf, lässt klar absetzen und verdampft die decantirte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in einer Silberschale über der Gas- oder Weingeistlampe, indem man — um Schwärzung zu verhüten — von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Man taucht jetzt die Silberschale aussen in kaltes Wasser, bis sie hinlänglich erkaltet ist, nimmt den Aetzkalikuchen heraus, zerstösst ihn in einem heissen Mörser in grobe Stücke und hebt diese in einem aufs Beste verschlossenen Glase auf. Zum Gebrauche löst man jedesmal ein Stückchen in Wasser.

Das so dargestellte Kalihydrat ist, bis auf eine ganz geringe Spur von Thonerde, rein und zu den meisten Zwecken anwendbar; Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält es in der Regel nicht. Seine Lösung soll mit Schwefelammonium klar bleiben, mit Salzsäure angesäuert kaum merklich brausen. Letztere Lösung muss, zur Trockne abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern, darf, mit molybdänsaurem Ammon gekocht, sich nicht gelb färben und mit Ammon nicht so gleich, sondern erst nach stundenlangem Stehen in der Wärme, Flöckchen von Thonerde absetzen.

c. Mit Baryt bereitetes Kalihydrat. *Darstellung.* Man löst reine Barytkrystalle (32) durch Erhitzen mit Wasser und setzt so lange reines schwefelsaures Kali zu, bis in einer abfiltrirten Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen, schwefelsaures Kali keinen Niederschlag mehr giebt. (Zu 16 Thln. Barytkrystallen sind 9 Thle. schwefelsaures Kali erforderlich.) Die trübe Flüssigkeit lässt man absetzen, decantirt die klare Lauge und verdampft sie in einer Silberschale (siehe b). — Das so bereitete Kalihydrat ist, bis auf einen geringen Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher beim Auflösen in wenig Wasser zurückbleibt, völlig rein. — Nur in seltenen Fällen, d. h. nur dann, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen, bedarf man so dargestellten Kalihydrats.

Anwendung. Vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zu Säuren zersetzen die fixen Alkalien die Salze der meisten Basen und schlagen daher aus ihren Lösungen alle diejenigen nieder, welche in Wasser unlöslich sind. Von diesen Oxyden werden manche vom Ueberschuss der Fällungsmittel gelöst, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd; andere

nicht, wie Eisenoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. Die fixen Alkalien geben also auch ein Mittel an die Hand, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. — Kali und Natron lösen ferner viele Salze (z. B. chromsaureres Bleioxyd), Schwefelverbindungen u. s. w. auf und tragen so sowohl zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben bei. — Viele der durch Kali oder Natron erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder haben sonst charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Manganoxydulhydrat, Eisenoxydulhydrat, Quecksilberoxydul, so dass man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann. Die fixen Alkalien treiben aus Ammonsalzen Ammoniak aus, so dass es an seinem Geruche, seiner Reaction auf Pflanzenfarben u. s. w. erkannt werden kann.

§. 31.

2. Ammon (NH_3 , O).

Bereitung. Will man die Ammonflüssigkeit in kleinerer Menge darstellen (die im Grossen mittelst gusseiserner Gefässe dargestellte kommt natürlicherweise billiger zu stehen), so bringe man 4 Thle. Salmiak in etwa erbsengrossen Stückchen und aus 5 Thln. Kalk bereitetes trocknes Kalkhydrat in einen Glaskolben, mische durch Schütteln und füge vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Pulver Klumpen bildet. Man setzt alsdann den Kolben in ein Sandbad und bringt ihn mit zwei in der Mitte durch eine ziemlich geräumige Waschflasche verbundenen Gasleitungsröhren in Verbindung. In die Waschflasche bringt man ganz wenig, in die zur Absorption bestimmte Flasche aber 10 Thle. Wasser. Letztere stellt man in ein Gefäss mit kaltem Wasser und beginnt alsdann zu erwärmen. Die Gasentwicklung erfolgt rasch. Man feuert bis keine Blasen mehr kommen, und öffnet alsdann den Pfropf des Kolbens, damit die Flüssigkeit nicht zurücksteige. Der in der Waschflasche enthaltene Salmiakgeist ist unrein, der in dem zweiten Glase enthaltene aber ist rein. Man verdünnt ihn mit Wasser bis zum specifischen Gewichte von $0,96 = 10$ Proc. Ammoniak und bewahrt ihn in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen auf.

Prüfung. Der Salmiakgeist muss farblos sein, darf beim Verdampfen auf einem Uhrglase nicht den geringsten Rückstand lassen, Kalkwasser nicht trüben (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt-, noch durch Silber-Lösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Anwendung. Die Ammonflüssigkeit (der Salmiakgeist), obgleich durch Einleiten von Ammoniakgas (NH_3) in Wasser entstanden und beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, Ammoniak entweichen lassend, wird zweckmässig als eine Auflösung von Ammoniumoxyd oder Ammon (NH_4O) in Wasser betrachtet, bei welcher Anschauungsweise angenommen wird, das zuerst hinzutretende Aeq. Wasser (HO) bilde mit $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{O}$. Es ist alsdann der Salmiakgeist ein Analogon der

Kali- und Natronlauge, und die Erklärung aller seiner Einwirkungen wird sehr vereinfacht, weil man bekanntlich in den Sauerstoffsalzen, welche aus der Neutralisation der Sauerstoffsäuren durch Ammonflüssigkeit hervorgehen, ebenfalls Ammoniumoxyd (NH_4O), nicht Ammoniak annimmt. Die Ammonflüssigkeit ist eins derjenigen Reagentien, welche mit am häufigsten in Gebrauch kommen. Sie dient besonders zum Sättigen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung sehr vieler Metalloxyde und Erden, sowie zur Trennung der fällbaren von einander, indem manche derselben von Ammonüberschuss gelöst werden, wie Zink-, Cadmium-, Silber-, Kupferoxyd etc., während andere in freiem Ammon nicht löslich sind. Sowohl die Niederschläge, als die Ammon-Lösungen derselben sind zum Theil ausgezeichnet gefärbt und lassen die Metalle erkennen.

Viele Oxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Ammon niedergeschlagen werden, erleiden dadurch aus sauren Lösungen keine Fällung, indem dieselbe durch das gebildete Ammonsalz verhindert wird (vergl. unten Chlorammonium §. 51).

β. Alkalische Erden.

§. 32.

1. Baryt (BaO).

Bereitung. a) Aus schwefelsaurem Baryt. Man menge 6 Thle. fein gepulverten Schwerspath mit 1 Thl. Kohlenpulver und $1\frac{1}{2}$ Thln. Mehl, oder 8 Thle. Schwerspathpulver, 2 Thle. Kohle und 1 Thl. Colophonium, fülle das Gemenge in einen irdenen Topf, kittle mit Bolus oder Lehm einen Deckel darauf und lasse den Topf in einem Ziegelofen mit brennen, oder man setze das Gemenge in einem Tiegel einer anhaltenden Glühhitze im Windofen aus. — Das so erhaltene rohe Schwefelbarium koche mit Wasser längere Zeit, filtrire, wenn der Krystallisationspunkt erreicht ist, heiss ab, bedecke das die Lauge enthaltende Gefäss wohl und lasse erkalten. Giesse die Mutterlauge (welche, wie auch der beim Auskochen des Schwefelbariums gebliebene Rückstand, auf Chlorbarium benutzt werden kann) ab, koche die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie sich eben lösen, erhalte (unter Erneuerung des verdampfenen Wassers) im Kochen, füge fein zerriebenen und gesiebten Kupferhammerschlag portionenweise zu, bis eine abfiltrirte Probe, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt, einen rein weissen Niederschlag giebt, und filtrire alsdann siedend ab. Da das Barytwasser mit grosser Begierde aus der Luft Kohlensäure anzieht, so muss man beim Filtriren und Krystallisiren auf deren Abhaltung bedacht sein. Folgende Vorrichtung entspricht diesem Zwecke vollkommen. Man stelle das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Becherglas in eine flache Schüssel oder einen flachen eisernen Topf, stülpe eine oben mit einer Oeffnung versehene Glasglocke darüber und giesse in die Schüssel etwas Kalkmilch. Nun senkt

man den Trichter in die Oeffnung der Glocke und filtrirt. Nachdem dies geschehen, nimmt man den Trichter weg, verschliesst die Oeffnung der Glocke mit einer Kautschukkappe und lässt Alles an einem kühlen Orte mehrere Tage stehen. Nach dieser Zeit giesse die Flüssigkeit (Barytwasser) ab, lasse die Krystalle (BaO , $\text{HO} + 8 \text{aq.}$) im wohl bedeckten Trichter abtropfen, trockne sie rasch zwischen Fließpapier und hebe sie in gut schliessenden Gefässen auf. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 20 Thln. Wasser und filtrire. Das so erhaltene Barytwasser ist dem nicht aus Krystallen bereiteten vorzuziehen.

b) Aus salpetersaurem Baryt. Man trage ein Gemenge von 8 Thln. fein geriebenem salpetersaurem Baryt und 3 Thln. reiner Eisenfeile löffelweise, jedoch nicht zu schnell hinter einander, in einen rothglühenden hessischen, besser noch eisernen, Tiegel. Wenn die Masse aufgehört hat zu schäumen, teigig und endlich bröcklich geworden ist, nehme man sie mit einem eisernen Spatel heraus, und zerstoße sie nach dem Erkalten. Man koche nun in einem eisernen Topfe zuerst den Tiegel mit 64 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang, nehme den Tiegel heraus, trage in die kochende Flüssigkeit die gestossene Masse ein, füge noch 16 Thle. Wasser zu, koche noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang, filtrire und verfare im Uebrigen nach a (Wittstein).

Prüfung. Das Barytwasser soll, nach Ausfällung des Baryts mit reiner Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches, mit Weingeist vermischt, klar bleibt und, in einem Platintiegel verdampft, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

Anwendung. Der Baryt fällt, als starke Base, die in Wasser unlöslichen Metalloxyde und Erden aus ihren Salzlösungen. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse nur zur Fällung der Magnesia. — Das Barytwasser kann ferner zur Fällung der Säuren, welche mit Baryt unlösliche Verbindungen bilden, angewendet werden; wir gebrauchen dasselbe in dieser Beziehung zur Entdeckung der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.

§. 33.

2. Kalk (CaO).

Man gebraucht

a) Kalkhydrat, b) Kalkwasser. — Ersteres wird erhalten, indem man reine Stücke gebrannten Kalkes in einer Porzellanschale mit etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser übergiesst. Das Kalkhydrat ist in einem wohl verschlossenen Glase aufzubewahren. — Zur Darstellung des Kalkwassers schüttele und digerire man Kalkhydrat mit kaltem destillirtem Wasser einige Zeit, lasse absitzen und hebe die klar abgessene Flüssigkeit in wohl verschlossener Flasche auf. Das Kalkwasser muss Curcumapapier stark braun färben und mit kohlensaurem Natron einen nicht zu geringen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaf-

ten nicht mehr, was bald geschieht, wenn es dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, so ist es unbrauchbar. —

Anwendung. Kalk bildet mit manchen Säuren unlösliche, mit andern lösliche Salze. Kalkwasser kann daher zur Unterscheidung dieser Säuren dienen, indem es die ersteren fällt, mit den letzteren aber keine Niederschläge hervorbringt. Von den fällbaren Säuren werden manche nur unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Kochen (Citronensäure) niedergeschlagen, daher man dieselben durch Abänderung dieser Bedingungen auf eine leichte Weise auch von einander unterscheiden kann. Wir bedienen uns des Kalkwassers insbesondere zur Entdeckung der Kohlensäure und zur Unterscheidung der Weinstein- und Citronensäure. Das Kalkhydrat dient namentlich zum Austreiben des Ammoniaks aus den Ammonsalzen.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 34.

1. Zink (Zn).

Man wähle ein gutes Zink, welches vor Allem kein Arsen enthalten darf, auf welche Verunreinigung es nach der im dritten Abschnitt angegebenen Methode geprüft werden muss, schmelze es und giesse es in einem dünnen, ununterbrochenen Strahl in ein grosses Gefäss mit Wasser. — Erwiese sich ein Zink nicht frei von Arsen, so sichte man das granulirte Zink, nach Meillet's Vorschlag, mit $\frac{1}{4}$ Salpeter in einem hessischen Tiegel, erhitze denselben allmählig bis zur eintretenden Reaction und zuletzt bis zum Schmelzen des Metalles, welches man dann von Neuem granulirt. — Das Zink dient uns zuweilen zum Füllen einiger Metalle aus ihren Lösungen, wobei es dieselben einfach deplacirt ($\text{Cu O, SO}_3 + \text{Zn} = \text{Zn O, SO}_3 + \text{Cu}$), namentlich aber zur Entwicklung von Wasserstoffgas, beziehungsweise Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas (vergl. Abschnitt III).

§. 35.

2. Eisen (Fe).

Das Eisen reducirt viele Metalle und schlägt sie aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Wir gebrauchen es besonders zur Entdeckung des Kupfers, welches sich darauf mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt. Zu dieser Prüfung sind alle blanken Eisenflächen, als Messerklingen, Nadeln, Drahtstückchen u. s. w. geeignet.

§. 36.

3. Kupfer (Cu).

Wir wenden es bloss zur Reduction des Quecksilbers an, welches sich darauf als weisser, beim Reiben silberglänzend werdender Ueberzug niederschlägt. Jede abgeschliffene, mit feinem Sand geschleuerte

Kupfermünze, überhaupt jede blanke Kupferfläche lässt sich zu diesem Versuche brauchen.

§. 37.

4. Wismuthoxydhydrat (BiO_3, HO).

Bereitung. Man löse durch Schmelzen mit Schwefelleber oder Salpeter von Arsen befreites Wismuth in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung so weit thunlich, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, filtrire, verdampfe zur Krystallisation, zerreibe die mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschenen Krystalle mit Wasser, füge Ammon im Ueberschuss zu, lasse eine Zeit lang digeriren, filtrire, wasche aus und hebe den weissen Niederschlag getrocknet zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das Wismuthoxydhydrat (statt dessen auch das basisch salpetersaure Wismuthoxyd der Apotheken, sofern es vollkommen arsen- und antimonfrei ist, angewendet werden kann) muss, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, einen Niederschlag liefern, aus dem Ammon und Schwefelammonium nichts aufnehmen, so zwar, dass die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure keine, beziehungsweise eine rein weisse, Trübung von Schwefel giebt.

Anwendung. Das Wismuthoxyd setzt sich beim Köchen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen um, es bilden sich Metalloxyde und Schwefelwismuth. Es ist zu diesen Zerlegungen geeigneter als das zu gleichem Zwecke anwendbare Kupferoxyd, weil man beim Hinzubringen neuer Mengen alsbald erkennt, ob die Zersetzung schon beendet ist oder nicht. Es hat ausserdem vor dem Kupferoxyd den Vortheil, dass es sich bei Gegenwart organischer Substanzen nicht wie dieses in der alkalischen Flüssigkeit löst und dass es auf reducirbare Sauerstoffverbindungen nicht reducirend wirkt. Es dient uns namentlich zum Ueberführen des arsenigen und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Säuren, zu welchem Behufe Kupferoxyd nicht anwendbar ist, weil es, unter Reduction zu Oxydul, arsenige Säure alsobald in Arsen-säure verwandelt.

b. Sulfobasen.

§. 38.

1. Schwefelammonium (NH_4S).

Man gebraucht

- a) Farbloses Einfach-Schwefelammonium,
- b) Gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

Bereitung. Man leitet durch 3 Thle. Ammonflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann 2 Thle. derselben Ammonflüssigkeit hinzu. — Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammon entsteht zuerst NH_4S (NH_4O und $\text{SH} = \text{NH}_4\text{S}$ und HO), dann NH_4S , HS ; fügt man jetzt wieder ebenso-

viel Salmiakgeist hinzu, als man gesättigt hatte, so setzt sich dessen Ammon mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums um und man erhält Einfach-Schwefelammonium (NH_4S , $\text{SH} + \text{NH}_4\text{O} = 2(\text{NH}_4\text{S}) + \text{HO}$). Die Vorschrift lässt nur $\frac{2}{3}$ des Ammons zusetzen, weil es besser ist, wenn das Präparat etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium als freies Ammon enthält. — Statt des Einfach-Schwefelammoniums Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anzuwenden, wie es bisher gewöhnlich geschah, ist unnötig und vermehrt den Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend, indem das Präparat beim Zusammentreffen mit metallischen Sulfosäuren den Schwefelwasserstoff entweichen lässt.

Das Schwefelammonium ist in gut verschlossenen kleinen Fläschchen (kleinen Arzneigläsern) aufzubewahren. Es ist anfangs farblos und scheidet bei Zusatz von Säuren keinen Schwefel ab, bei Einwirkung der Luft aber färbt es sich gelb, indem Ammoniak, Wasser und Zweifach-Schwefelammonium entstehen:



Bei weitergehender Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich zunächst noch höher geschwefeltes Schwefelammonium, später scheidet sich Schwefel ab und zuletzt hat man reine Ammonflüssigkeit, während aller Schwefel ausgeschieden ist.

Zu den Zwecken, zu welchen gelbes Schwefelammonium verwendet werden muss, kann man sich des durch mässige Lufteinwirkung gelb gewordenen bedienen; rasch erhält man gelbes Schwefelammonium durch Digestion von Einfach-Schwefelammonium mit etwas Schwefel. — Alles gelb gefärbte Schwefelammonium scheidet beim Vermischen mit Säuren Schwefel ab, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint.

Prüfung. Das Schwefelammonium muss den ihm eigenthümlichen Geruch in hohem Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln und dabei entweder keinen oder einen rein weissen Niederschlag geben. In einem Plattingefässe verdampft und gegläht darf es keinen Rückstand lassen, Kalk- und Magnesialösung darf es nicht trüben oder fällen (kohlen-saures oder freies Ammon).

Anwendung. Das Schwefelammonium ist eines der am häufigsten gebrauchten Reagentien. Es dient a) zur Fällung der Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen werden, z. B. des Eisens, Kobalts u. s. w. ($\text{NH}_4\text{S} + \text{FeO}, \text{SO}_3 = \text{FeS} + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$), b) zur Trennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle, indem es einen Theil derselben, z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon u. s. w., zu Sulfosalzen ($\text{NH}_4\text{S}, \text{AsS}_3$ u. s. w.) auflöst, während ein anderer Theil, z. B. Schwefelblei, Schwefelcadmium u. s. w., ungelöst bleibt. Zu dieser Anwendung muss das Schwefelammonium dann einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, wenn die zu lösenden Schwefelmetalle sich nur als höher geschwefelte lösen, z. B. SnS , welches sich nur als SnS_2 leicht löst.

Aus den Lösungen der Thonerde- und Chromoxydsalze fällt das Schwefelammonium Oxyhydrate, während Schwefelwasserstoff entweicht, indem die diesen Oxyden entsprechenden Schwefelverbindungen sich auf nassem Wege nicht bilden können $[Al_2O_3, 3SO_3 + 3NH_4S = Al_2O_3, 3HO + 3(NH_4O, SO_3)]$. — In Wasser unlösliche Salze, welche in Säuren gelöst sind, werden aus diesen Lösungen bei Zusatz von Schwefelammonium unverändert gefällt, z. B. phosphorsaurer Kalk aus seiner Lösung in Salzsäure.

§. 39.

2. Schwefelnatrium (NaS).

Bereitung. Wie die des Schwefelammoniums; man nimmt statt der Ammonflüssigkeit Natronlauge. — Die erhaltene Flüssigkeit ist in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. — Soll sie Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten, so digerirt man sie mit etwas gepulvertem Schwefel.

Anwendung. Das Schwefelnatrium muss statt des Schwefelammoniums angewandt werden, wenn Schwefelkupfer von in alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnsulfür, getrennt werden soll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

IV. Salze.

Von den vielen Salzen, welche als Reagentien in Anwendung kommen, werden die Kali-, Natron- und Ammonsalze vorzugsweise wegen ihrer Säuren gebraucht, man kann daher häufig Natronsalze statt der entsprechenden Kalisalze u. s. w. nehmen, so ist es fast stets gleichgültig, ob ich kohlen-saures Natron oder kohlen-saures Kali, Ferrocyankalium oder Ferrocyamatrium nehme u. s. w. Ich ordne aus diesem Grunde die Salze der Alkalien nach ihren Säuren. Anders verhält sich dies bei den Salzen der alkalischen Erden und denen der Oxyde der Schwermetalle. Diese werden nicht wegen ihrer Säure angewendet, bei ihnen ist die Base entscheidend, man kann daher häufig statt des einen Salzes einer Base auch ein anderes ähnliches verwenden, so statt des Chlorbariums den salpetersauren oder essigsauren Baryt u. s. w. Aus diesem Grunde sind die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle nach den Basen geordnet.

a. Salze der Alkalien.

§. 40.

1. Schwefelsaures Kali (KO, SO₂).

Bereitung. Man krystallisirt das käufliche um und löst einen Theil des reinen Salzes in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das schwefelsaure Kali dient zur Erkennung und Abscheidung des Baryts und Strontians. Es ist der zu gleichem Behufe dienenden verdünnten Schwefelsäure häufig vorzuziehen, weil dadurch die Neutralität der Lösungen nicht gestört wird.

§. 41.

2. Phosphorsaures Natron ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_3 + 24\text{aq.}$).

Bereitung. Man reinigt das käufliche Salz durch Umkrystallisiren. Ein Theil des Salzes wird zum Gebrauche in 10 Thln. Wasser gelöst. Beim Erwärmen der Lösung mit Ammon darf keine Trübung entstehen. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollkommen und ohne Aufbrausen verschwinden.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron fällt die alkalischen Erden und alle Metalloxyde durch doppelte Wahlverwandtschaft. Es dient in dem Gang der Analyse, nach der Abscheidung der schweren Metalloxyde, zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und nach der Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes bei gleichzeitigem Zusatz von Ammon, zur Erkennung der Magnesia, welche unter diesen Umständen als basisch phosphorsaure Ammon-Talkerde niedergeschlagen wird.

§. 42.

3. Oxalsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq.}$ oder $\text{NH}_4\text{O}, \bar{\text{O}} + \text{aq.}$).

Bereitung. Man löst käufliche Oxalsäure in 20 Thln. Wasser, setzt kohlen-saures oder kaustisches Ammon zu bis schwach alkalisch, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Das so erhaltene Salz reinigt man durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 24 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des oxalsauren Ammons darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden.

Anwendung. Die Oxalsäure bildet mit Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd und anderen Metalloxyden unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen; es erzeugt daher das oxalsaure Ammon in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze Niederschläge der betreffenden oxalsauren Salze. Im Gang der Analyse dient das oxalsaure Ammon hauptsächlich zur Entdeckung des Kalkes.

§. 43.

4. Essigsäures Natron ($\text{NaO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + 6\text{aq.}$ oder $\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{aq.}$).

Bereitung. Man löst krystallisirtes kohlen-saures Natron in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, so dass letztere eher etwas vorwaltet, verdampft zur Krystallisation und reinigt das erhaltene

Salz durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löse 1 Thl. des Salzes in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das essigsäure Natron darf, wenn es zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsäurem Ammon gesetzt und damit gekocht wird, diese nicht gelb färben.

Anwendung. Kommt essigsäures Natron zu einer freien stärkeren Säure, so entsteht ein Natronsalz derselben, während Essigsäure frei wird. Im Gang der Analyse wird es namentlich gebraucht, um phosphorsaures Eisenoxyd, welches in Essigsäure unlöslich ist, aus salzsaurer Lösung zu fällen.

§. 44.

5. Kohlensaures Natron ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man zerreibe käufliches doppelt-kohlensaures Natron (welches gegenwärtig sehr billig im Handel ist), bringe es in einen mit etwas Baumwolle locker verstopften Trichter, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers mit aufgebohenen Rändern, und wasche durch Aufgiessen von geringen Wassermengen so lange aus, bis das Filtrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Chlorbarium getrübt wird. Nach dem Trocknen glühe das Salz gelinde, um es in einfach-kohlensaures Natron überzuführen. Es geschieht dies am besten in einem Tiegel oder einer Schale von Silber oder Platin, doch kann es auch in einem völlig blanken gusseisernen Gefäss oder — im Kleinen — in einer echten Porzellanschale geschehen. — Auch durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren käuflichen kohlensauren Natrons lässt sich reines kohlensaures Natron erhalten. — Zum Gebrauche löse 1 Thl. des wasserfreien Salzes oder 2,7 Thle. des krystallisirten in 5 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Das kohlensäure Natron sei vollkommen weiss. Seine Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Chlorbarium, noch von salpetersaurem Silberoxyd getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Schwefelcyankalium roth, oder beim Kochen mit molybdänsäurem Ammon gelb färben, und muss, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) lassen.

Anwendung. Das kohlensäure Natron fällt alle Basen mit Ausnahme der Alkalien, und zwar die meisten als kohlensäure Verbindungen, einige auch als Oxydhydrate. Aus sauren Auflösungen werden diejenigen Basen, welche als doppelt-kohlensäure Salze in Wasser löslich sind, erst beim Kochen vollständig gefällt. Manche von den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlägen sind eigenthümlich gefärbt und können daher zur Erkennung der einzelnen Metalle dienen. Die kohlensäure Natronlösung wird ferner zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalischerdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Diese Salze werden nämlich beim Kochen mit kohlensau-

rem Natron in unlösliche kohlensaure Verbindungen umgewandelt, während die Säuren an das Natron treten, also in Lösung kommen. Das kohlensaure Natron dient ausserdem in vielen Fällen zur Sättigung freier Säuren.

§. 45.

6. Kohlensaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2$).

Bereitung. Man nimmt gereinigtes, nicht nach Thieröl riechendes, anderthalb-kohlensaures Ammon, wie es im Grossen durch Sublimation aus Salmiak und kohlensaurem Kalk gewonnen wird, schabt die Rinden auf ihrer äusseren und inneren Seite sorgfältig ab und löst einen Theil des Salzes durch Digestion mit 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat.

Prüfung. Das kohlensaure Ammon muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Baryt-, noch Silber-Lösung, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das kohlensaure Ammon fällt wie das kohlensaure Natron die meisten Metalloxyde und Erden und wird jenem in der Regel vorgezogen, weil dadurch kein nichtflüchtiger Körper in die Lösung kommt. Die vollständige Fällung vieler Oxyde erfolgt ebenfalls erst beim Kochen. Von den gefällten Verbindungen lösen sich einige in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. In gleicher Weise löst das kohlensaure Ammon manche Oxydhydrate und gestattet so eine Trennung derselben von anderen unlöslichen.

Wie das Aetzammon und aus demselben Grunde schlägt auch das kohlensaure Ammon viele Oxyde nicht aus sauren Auflösungen nieder, welche aus neutralen Lösungen davon gefällt werden (vergl. §. 51). — In dem Gang der Analyse dient das kohlensaure Ammon vorzüglich zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes und zur Trennung derselben von der Magnesia, da die letztere davon bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt wird.

§. 46.

7. Zweifach-schwefligsaures Natron ($\text{NaO}, 2\text{SO}_2$).

Bereitung. Erhitze 5 Thle. zerschnittenes Kupferblech mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure in einem Kolben, leite das sich entwickelnde schwefligsaure Gas erst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, sodann in einen Kolben, welcher 4 Thle. gereinigtes doppelt-kohlensaures Natron (§. 44) oder 7 Thle. krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron und 20 bis 30 Thle. Wasser enthält und nicht viel mehr als halb angefüllt ist, bis bei weiterem Einleiten keine Kohlensäureentwicklung mehr erfolgt. Die stark nach schwefliger Säure riechende Lösung bewahre in gut verschlossenem Glase.

Prüfung. Das schwefligsaure Natron, mit reiner Schwefelsäure zur

Trockne verdampft, muss, unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure, einen Rückstand liefern, dessen wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert und beim Kochen mit einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht gelb gefärbt wird.

Anwendung. Die schweflige Säure hat ein grosses Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines unserer kräftigsten Reductionsmittel. Ebenso wirkt das haltbarere schweflige saure Natron bei Säurezusatz. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul.

§. 47.

8. Salpetrigsaurer Kali (KO, NO_2).

Bereitung. Man schmilzt in einer eisernen Pfanne 1 Thl. Salpeter, setzt dazu 2 Thle. Blei und rührt beständig mit einem eisernen Stabe um. Schon in dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei grösstentheils und vertheilt sich zu einem gelben Pulver. Um auch den letzten Rest zu oxydiren, steigert man die Hitze bis zum sichtbaren Glühen, wobei gewöhnlich eine Feuererscheinung eintritt, die indess, wenigstens wenn man nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Pfund Salpeter angewandt hat, ganz gefahrlos ist. — Die erkaltete Masse laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt und leitet Kohlensäure in das Filtrat. Hierdurch wird fast alles in Lösung übergegangene Bleioxyd gefällt, den letzten Rest fällt man durch ein wenig Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren dampft man, zuletzt unter Umrühren, zur Trockne und erhitzt — um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören — zum Schmelzen. 1 Thl. löse in 2 Thln. Wasser auf (Aug. Stromeyer).

Prüfung. Das salpetrigsaurer Kali muss bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Stickoxydgas in reichlicher Menge entwickeln.

Anwendung. Das salpetrigsaurer Kali ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts, in dessen Lösungen es einen Niederschlag von salpetrigsaurer Kobaltoxyd-Kali bewirkt; es dient ferner bei Gegenwart von freier Säure zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen.

§. 48.

9. Zweifach-chromsaures Kali ($\text{KO}, 2\text{CrO}_3$).

Bereitung. Man krystallisirt das im Handel vorkommende Salz um und löst 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Das chromsaure Kali zersetzt durch doppelte Wahlverwandtschaft die meisten löslichen Metalloxydsalze. Die entstehenden Niederschläge der chromsauren Metalloxyde sind grösstentheils sehr schwerlöslich und zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, dass die Metalle leicht daran zu erkennen sind. Wir bedienen uns des chromsauren Kalis hauptsächlich zur Prüfung auf Blei.

§. 49.

10. Antimonsaures Kali ($\text{KO, SbO}_3 + 5 \text{ aq.}$).

Bereitung. Man verpufft in einem hessischen Tiegel 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter, wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus, kocht den Rückstand 2 bis 3 Stunden lang mit 12 Thln. Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden, (um das unlösliche antimonsaure Kali in lösliches zu verwandeln), filtrirt die Lösung von der geringen Menge ungelöst gebliebenen zweifach-sauren Salzes ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Die Antimonsäure bildet mit dem Natron ein sehr schwerlösliches Salz. Das antimonsaure Kali giebt somit ein Mittel zur Entdeckung des Natrons ab. — Die bei seiner Anwendung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln siehe im Abschnitt III.

§. 50.

11. Molybdänsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O, MoO}_3$).

Bereitung. Man röstet fein zerriebenen reinen Molybdänglanz bei mässiger Hitze, bis das schwarze Schwefelmolybdän ganz oder grösstentheils in weisse (so lange noch heiss, gelb erscheinende) Molybdänsäure übergegangen ist, was eine ziemlich lange Zeit erfordert, im Uebrigen aber stets gut gelingt. Da das Reagens nur dann brauchbar wird, wenn es vollkommen frei von Phosphorsäure ist, so empfehle ich, bei kleinerem Bedarf, das Rösten in einem schief liegenden Platintiegel (der davon nicht angegriffen wird) über der Weingeistlampe, bei grösserem in einer gegen Aschenstaub geschützten Muffel vorzunehmen. Die gewonnene Molybdänsäure löst man durch längere Digestion in Ammon und lässt die Lösung in einem mit Filtrirpapier bedeckten Becherglase längere Zeit stehen, wobei sich ein gelblicher, Eisenoxyd enthaltender Niederschlag abzusetzen pflegt. Man filtrirt alsdann und hebt die völlig farblose Flüssigkeit zum Gebrauche auf. Sie ist concentrirt genug, wenn sie 5 Proc. Molybdänsäure enthält. — Der ungelöst bleibende Molybdänglanz dient zur nächsten Operation.

Prüfung. Die Auflösung des molybdänsauren Ammons mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Molybdänsäure sich gelöst hat, muss beim Kochen farblos bleiben. Färbt sie sich gelb, so enthält — vorausgesetzt, dass die angewendete Salz- oder Salpetersäure gänzlich rein war — das Reagens Phosphorsäure und ist nicht brauchbar.

Anwendung. Die Molybdänsäure bildet mit Phosphorsäure und Ammon eine eigenthümliche Verbindung, welche, bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure, in Wasser und Säuren sehr schwerlöslich ist. Die heisse Lösung derselben hat eine intensiv gelbe Farbe. Es bietet daher das molybdänsaure Ammon ein ausgezeichnetes Mittel dar, kleine Mengen von Phosphorsäure zu entdecken.

§. 51.

12. Chlorammonium (NH_4Cl).

Bereitung. Man wähle käuflichen sublimirten weissen Salmiak. Enthält er Eisen, so muss er gereinigt werden. Man setzt zu dem Behufe der Auflösung etwas Schwefelammonium zu, lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, filtrirt, setzt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, kocht einige Zeit, sättigt mit Ammon, filtrirt wenn nöthig und bringt zur Krystallisation. Einen Theil des Salzes löst man zum Gebrauche in 8 Thln. Wasser.

Prüfung. Auf einem Platinblech verdampft, muss die Salmiaklösung einen Rückstand hinterlassen, der sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Schwefelammonium darf sie nicht verändern. Ihre Reaction sei völlig neutral.

Anwendung. Der Salmiak findet in der Analyse eine sehr häufige Anwendung. Er dient hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia, oder Salze, z. B. weinsteinsäuren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung gründet sich auf die Neigung der Ammonsalze, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Uebrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak unlöslichen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia von anderen Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kali löslicher, in Ammon unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Thonerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammon. Der Salmiak findet ferner specielle Anwendung zur Fällung des Platins als Platinsalmiak.

§. 52.

13. Cyankalium (K Cy).

Bereitung. Man erhitzt käufliches, von schwefelsaurem Kali völlig freies Blutlaugensalz unter Umrühren gelinde, bis sein Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Thle. des trocknen Pulvers mit 3 Thln. ganz trocknen kohlensäuren Kalis, schmelzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen, besser eisernen Tiegel, bis die Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist, und eine mit einem Eisenspatel herausgenommene Probe vollkommen weiss erscheint. Als dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn sanft auf, lässt ihn etwas abkühlen, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und giesst endlich das geschmolzene Cyankalium in ein erwärmtes, hohes, tiegelförmiges Gefäss von blankem Eisen oder Silber, oder auch in einen mässig heissen hessischen Tiegel aus und lässt an einem etwas warmen Orte langsam erkalten. Bei dem Ausgiessen hat man Sorge

zu tragen, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter Form ausgeschiedenen Eisen nichts mit hinausfliesst. Das erhaltene Cyankalium ist zur Anwendung in der Analyse recht gut geeignet, obgleich es kohlen-saures und cyansaures Kali enthält, welches letztere sich beim Auflösen in Wasser in kohlen-saures Ammon und kohlen-saures Kali verwandelt ($\text{KO, NC}_2\text{O} + 4\text{HO} = \text{KO, CO}_2 + \text{NH}_4\text{O, CO}_2$). Seine Zusammensetzung wird demnach eigentlich durch die Formel $5\text{KCy} + \text{KO, CyO} + x\text{KO, CO}_2$ ausgedrückt. Man hebt es in einem gut schliessenden Glase in fester Form auf und löst erst beim Gebrauche einen Theil in etwa 4 Thln. Wasser ohne Erwärmen auf.

Prüfung. Das Cyankalium sei milchweiss, von Eisenkörnern und Kohletheilchen frei und in Wasser klar löslich. Es darf keine Kieselsäure und kein Schwefelkalium enthalten. Seine Lösung muss demnach durch Bleisalze rein weiss gefällt werden und, mit Salzsäure übersättigt und abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das nach der beschriebenen Art bereitete Cyankalium bewirkt in der Lösung der meisten Metalloxydsalze in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen, Oxyden oder kohlen-sauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxyden u. s. w., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weiteren Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch bei Anwesenheit freier Blausäure und beim Kochen, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst, andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radicalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Kobaltidecyankalium, das Ferro- und Ferrid-Cyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der anderen Art besonders dadurch, dass verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen unterscheiden, deren Cyanmetalle aus ihrer Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. Im Gang der Analyse findet dieses Reagens eine sehr wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels von Kobalt, sowie des Kupfers von Cadmium.

§. 53.

14. Ferrocyankalium ($2\text{K, C}_6\text{N}_6\text{Fe} + 3\text{aq.} = 2\text{K, C}_6\text{N}_6 + 3\text{aq.}$).

Bereitung. Das Blutlaugensalz kommt hinlänglich rein im Handel vor. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Ferrocyan bildet mit den meisten Metallen in Wasser unlösliche, oft sehr eigenthümlich gefärbte Verbindungen. Sie entstehen, wenn Ferrocyankalium mit löslichen Metalloxydsalzen, Chloriden u. s. w. zusammenkommt, indem das Kalium mit den Metallen die Stelle tauscht. Die charakteristischsten Färbungen zeigen das Ferro-

cyankupfer und das Eisenferrocyanid, daher das Ferrocyankalium besonders als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxyd Anwendung findet.

§. 54.

15. Ferridecyankalium ($3\text{K}, \text{C}_{17}\text{N}_6\text{Fe}_2 = 3\text{K}, \text{Cfdy}$).

Bereitung. Man leite in eine Auflösung von 1 Thl. Blutlaugensalz in 10 Thln. Wasser unter häufigem Umrühren Chlorgas und zwar genau so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte (am besten Kerzenlichte) schön dunkelroth ist und eine Probe der Flüssigkeit, zu Eisenchloridlösung gesetzt, dieselbe nicht mehr blau fällt, sondern bräunlich färbt. Alsdann dampfe man die Flüssigkeit in einer Schale auf $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes ein und lasse krystallisiren. Die Mutterlauge liefert, eingedampft, noch eine zweite brauchbare Krystallisation. — Sämmtliche erhaltene Krystalle löse man in 3 Thln. Wasser, filtrire wenn nöthig, dampfe rasch auf die Hälfte ein und lasse aufs Neue krystallisiren. Von den erhaltenen prächtig rothen Krystallen löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser. Die Lösung darf, wie schon erwähnt, Eisenchloridlösung nicht blau färben oder fällen.

Anwendung. Das Ferridecyankalium zersetzt sich mit Metalloxydlösungen auf dieselbe Art, wie das Ferrocyankalium. Von den Ferridcyanmetallen ist das Eisenferridecyanür durch seine Farbe besonders charakterisirt, daher wir das Ferridecyankalium vorzugsweise als Reagens auf Eisenoxydul gebrauchen.

§. 55.

16. Rhodankalium oder Schwefelcyankalium

($\text{K}, \text{C}_2\text{NS}_2$ oder K, CyS_2).

Bereitung. Man bringt in ein verschliessbares eisernes Gefäss eine Mischung von 46 Thln. wasserfreiem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlen-saurem Kali und 32 Thln. Schwefel, erhitzt bei gelindem Feuer zum Schmelzen, erhält bei dieser Temperatur, bis die am Anfang sich stark aufblähende Masse ruhig und klar fliesst, und giebt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören. Die halb erkaltete, noch weiche Masse nimmt man aus dem Schmelzgefäss, zerstösst sie und kocht sie mit Alkohol aus. Beim Erkalten schießt das Rhodankalium in farblosen Krystallen an. Den Rest erhält man durch Abdestilliren des Weingeistes aus der Mutterlauge. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Schwefelcyankalium dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, dessen Gegenwart es mit grösster Empfindlichkeit und Schärfe anzeigt, so dass es in dieser Hinsicht allen anderen Reagentien vorzuziehen ist.

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 56.

1. Chlorbarium ($\text{BaCl} + 2 \text{aq.}$).

Bereitung. a) Aus Schwerspath. — Man zerreibe rohes Schwefelbarium (§. 32), bringe etwa $\frac{9}{10}$ davon mit der vierfachen Menge Wasser zum Kochen und versetze mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen von Schwefelwasserstoff mehr entsteht und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Alsdann füge man das letzte Zehntel des Schwefelbariums hinzu, koche noch eine Weile, filtrire und bringe die alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation. Die getrockneten Krystalle löse wieder in Wasser auf und bringe neuerdings zur Krystallisation.

b. Aus Witherit. — Man trage in eine Mischung von 1 Thl. roher Salzsäure und 10 Thln. Wasser so lange gröblich gepulverten Witherit, bis ein Theil des letzteren auch beim Erwärmen ungelöst bleibt und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, füge etwas Barytwasser oder Schwefelbariumlösung zu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, filtrire, verdampfe zur Krystallisation und reinige das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren.

Zum Gebrauche löse man 1 Thl. Chlorbarium in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Chlorbarium darf Pflanzenfarben nicht verändern, seine Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand lässt.

Anwendung. Der Baryt bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen. Es können daher die ersteren Säuren, welche von Chlorbarium nicht gefällt werden, von den letzteren, in deren Salzlösungen durch Chlorbarium Niederschläge entstehen, unterschieden werden. Die gefällten Barytniederschläge zeigen zu anderen Körpern, (Säuren) ein verschiedenes Verhalten. Indem wir solche Körper auf dieselben einwirken lassen, können wir demnach die Gruppe der fällbaren Säuren wieder in Abtheilungen bringen, gewisse Säuren aber direct erkennen. Das Chlorbarium ist durch seine Anwendbarkeit zur Unterscheidung der Säuregruppen, wie auch insbesondere zur Entdeckung der Schwefelsäure, eins unserer wichtigsten Reagentien.

§. 57.

2. Salpetersaurer Baryt (BaO, NO_3).

Bereitung. Man trägt kohlen sauren Baryt, sei es Witherit, sei es aus Schwefelbariumlösung durch kohlen saures Natron gefällten, in

mit 12 Thln. Wasser verdünnte chlorfreie Salpetersäure und verfährt im Uebrigen genau so wie bei der Bereitung des Chlorbariums aus Witherit. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 15 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des salpetersauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden, im Uebrigen wie bei Chlorbarium.

Anwendung. Man bedient sich des salpetersauren Baryts statt des Chlorbariums, wenn man kein Chlormetall in die Flüssigkeit bringen will.

§. 58.

3. Kohlensaurer Baryt (BaO , CO_2).

Bereitung. Löse krystallisirtes Chlorbarium in Wasser, erhitze zum Kochen und füge so lange eine Lösung von mit etwas kaustischem Ammon versetztem kohlensaurem Ammon (oder auch von reinem kohlensaurem Natron) zu, als noch ein Niederschlag entsteht; lasse absitzen, decantire 5 — 6 Mal, bringe den Niederschlag auf ein Filter, wasche aus, bis das Washwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, reibe alsdann den Niederschlag mit Wasser zu einer dicklichen Milch an und hebe diese zum Gebrauche auf. Dass sie vor demselben aufgeschüttelt werden muss, bedarf nicht der Erwähnung.

Prüfung. Aus der salzsauren Lösung des kohlensauren Baryts muss durch reine Schwefelsäure alles Feuerbeständige gefällt werden (vergl. Aetzbaryt).

Anwendung. Der kohlensaure Baryt zersetzt manche Metalloxydauflösungen, z. B. die des Eisenoxyds, der Thonerde vollständig, so zwar, dass sich alles Oxyd als Hydrat und basisches Salz niederschlägt, während andere Metallsalze durch denselben nicht gefällt werden. Er bietet daher ein Mittel, jene von diesen zu scheiden, und ist zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd u. s. w., sowie von Kalk und Magnesia ein ausgezeichnetes Mittel.

§. 59.

4. Schwefelsaurer Kalk (CaO , SO_3 , krystallisirt CaO , $\text{SO}_3 + 2\text{aq}$).

Bereitung. Man digerire und schüttele gepulverten krystallisirten Gyps (Marienglas) längere Zeit mit Wasser, lasse absitzen und bewahre die klare Flüssigkeit zum Gebrauche auf.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk bietet — als ein schwer lösliches Salz — ein bequemes Mittel dar, wenn es sich darum handelt, eine in bestimmter Art verdünnte Lösung eines Kalksalzes oder eines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Als verdünnte Kalksalzlösung wendet man ihn an zur Entdeckung der Oxalsäure, als verdünnte Lösung eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalks.

eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalks.

§. 60.

5. Chlorcalcium (CaCl , krystallisirt $\text{CaCl} + 6\text{aq.}$).

Bereitung. Man verdünne 1 Thl. rohe Salzsäure mit 6 Thln. Wasser, trage Marmor oder Kreide ein, bis ein Theil ungelöst bleibt, füge etwas Kalkhydrat zu, lasse einige Tage in gelinder Wärme stehen, filtrire, neutralisire genau, concentrire durch Abdampfen, lasse krystallisiren. Die Krystalle lasse abtropfen und löse 1 Thl. derselben in 5 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Chlorcalciumlösung muss neutral sein, darf von Schwefelammonium nicht gefärbt oder gefällt werden und mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammon entbinden.

Anwendung. Das Chlorcalcium wirkt ähnlich dem Chlorbarium und findet auch eine analoge Anwendung. Wird nämlich dieses zur Gruppentheilung der unorganischen Säuren gebraucht, so dient jenes zur Gruppenunterscheidung bei den organischen Säuren, indem es einen Theil derselben nicht niederschlägt, einen anderen aber fällt. Wie bei den Barytniederschlägen, so geben auch bei den unlöslichen Kalksalzen die Bedingungen, unter welchen sie niedergeschlagen werden, Mittel zu weiterer Unterscheidung der Säuren an die Hand.

§. 61.

6. Schwefelsaure Magnesia (MgO , SO_3 , krystallisirt MgO , SO_3 , $\text{HO} + 6\text{aq.}$).

Bereitung. Man löse käufliches Bittersalz, welches — im Falle es nicht völlig rein sein sollte — umzukrystallisiren ist, in 10 Thln. Wasser auf.

Anwendung. Die schwefelsaure Magnesia dient fast ausschliesslich zur Erkennung der Phosphorsäure, da sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart von Salmiak und Ammon ein fast unlösliches, in seinem Verhalten sehr charakteristisches Doppelsalz (basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia) fällt. Die schwefelsaure Magnesia wird ausserdem zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht (s. §. 38).

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

§. 62.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO , SO_3 , krystallisirt FeO , SO_3 , $\text{HO} + 6\text{aq.}$).

Bereitung. Man erwärme eine überschüssige Menge rostfreier Nägel oder Eisendrahtes mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die hinlänglich eingeengte Lösung, setze ihr einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lasse erkalten. Die

erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, welchem man sehr wenig Schwefelsäure zusetzt, abgewaschen, alsdann getrocknet und aufbewahrt. Sehr gut lässt sich das schwefelsaure Eisenoxydul auch aus der Lösung des Schwefeleisens in verdünnter Schwefelsäure bereiten, welche man bei der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs erhält.

Anwendung. Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine grosse Neigung, in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, also Sauerstoff aufzunehmen. Es wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Reduction der Salpetersäure, aus welcher es Stickstoffoxyd abscheidet, indem es ihr 3 Aeq. Sauerstoff entzieht. Da diese Zersetzung von dem Entstehen einer ganz eigenthümlichen, intensiv braunschwarz gefärbten Verbindung des Stickoxyds mit unzersetztem Eisenoxydulsalz begleitet wird, so ist die genannte Reaction zur Entdeckung der Salpetersäure eine besonders charakteristische und empfindliche. — Das schwefelsaure Eisenoxydul dient ausserdem zur Entdeckung der Ferridcyanwasserstoffsäure, mit der es eine Art Berlinerblau erzeugt, und zur Ermittlung des Goldes, welches dadurch aus seinen Lösungen metallisch gefällt wird.

§. 63.

2. Eisenchlorid ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$).

Bereitung. Man erwärme in einem Kolben eine Mischung von 10 Thln. Wasser und 1 Thl. reiner Salzsäure mit kleinen eisernen Nägeln, bis sich auch bei Ueberschuss letzterer kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die Lösung in einen anderen Kolben, leite so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas ein, bis eine Probe von Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefällt wird, erwärme, bis der Ueberschuss des Chlors entwichen ist, verdünne bis zum 20fachen Gewichte des gelösten Eisens und hebe zum Gebrauche auf.

Prüfung. Die Eisenchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, eine Probe derselben muss also, beim Umrühren mit einem in Salmiakgeist getauchten Stäbchen, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben. Ferridcyankalium darf sie nicht blau färben.

Anwendung. Das Eisenchlorid dient zur weiteren Gruppentheilung der durch Chlorcalcium nicht fällbaren organischen Säuren, da es mit benzoösauren und bernsteinsauren Salzen Niederschläge erzeugt, essigsaure und ameisensaure Salze aber nicht fällt. Die neutralen Eisenoxydsalze dieser letzteren Säuren lösen sich mit intensiv rother Farbe in Wasser, es giebt daher das Eisenchlorid auch zu ihrer Erkennung ein brauchbares Mittel ab. — Ueber die Anwendung desselben zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden, wozu es ausserordentlich geeignet ist, vergl. Phosphorsäure im Abschnitt III. Das Eisenchlorid dient endlich zur Entdeckung der Ferroeyanwasserstoffsäure, mit der es Berlinerblau erzeugt.

§. 64.

3. Salpetersaures Silberoxyd (AgO , NO_3).

Bereitung. Man löse reines Silber in reiner Salpetersäure, verdampfe die Auflösung zur Trockne und löse 1 Thl. des Salzes in 20 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand lässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Anwendung. Das Silberoxyd bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen, daher das salpetersaure Silberoxyd, wie das Chlorbarium, zur Gruppenbestimmung der Säuren gebraucht werden kann.

Von den unlöslichen Silberverbindungen sind die meisten in verdünnter Salpetersäure löslich, das Chlor-, Jod-, Brom- und Cyan-Silber etc. aber werden davon nicht aufgenommen. Es ist daher das salpetersaure Silberoxyd ein treffliches Mittel, die den zuletzt genannten Silberverbindungen entsprechenden Wasserstoffsäuren von allen anderen Säuren zu unterscheiden und zu trennen. — Da viele von den unlöslichen Silbersalzen eine eigenthümliche Farbe (chromsaures, arseniksaures Silberoxyd), oder ein besonderes Verhalten zu anderen Reagentien oder beim Erhitzen (ameisensaures Silberoxyd) zeigen, so ist das salpetersaure Silberoxyd auch zur bestimmten Erkennung einzelner Säuren von grosser Wichtigkeit.

§. 65.

4. Essigsäures Bleioxyd (PbO , $\bar{\text{A}}$, krystallisirt PbO , $\bar{\text{A}} + 3\text{aq}$).

Die besseren Sorten des im Handel vorkommenden Bleizuckers sind genügend rein. Zum Gebrauch löse man einen Theil in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Bleioxyd bildet mit sehr vielen Säuren in Wasser unlösliche, zum Theil eigenthümlich gefärbte oder durch charakteristisches Verhalten ausgezeichnete Verbindungen. Es bewirkt daher das essigsäure Bleioxyd in den Lösungen dieser Säuren oder ihrer Salze Niederschläge und trägt zur Charakterisirung und Ausmittelung mehrerer derselben wesentlich bei. So ist namentlich das chromsaure Bleioxyd durch seine gelbe Farbe, das phosphorsaure Bleioxyd durch sein eigenthümliches Verhalten vor dem Löthrohre, und das äpfelsäure Bleioxyd durch seine Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet.

§. 66.

5. Salpetersaures Quecksilberoxydul (Hg_2O , NO_3 , krystallisirt
 Hg_2O , NO_3 + 2 aq.).

Bereitung. Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Thl. Quecksilber mit 1 Thl. reiner Salpetersäure, lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, trennt die entstandenen Krystalle von dem ungelösten Quecksilber und der Mutterlauge und löst sie in Wasser, dem man $\frac{1}{16}$ Salpetersäure zugesetzt hat, durch Abreiben in einer Reibschale. Die filtrirte Lösung bewahre in einer Flasche auf, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt dem entsprechenden Silbersalze analog. Es schlägt erstens viele Säuren nieder, insbesondere die Wasserstoffsäuren, und es dient zweitens zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Sauerstoffs des Quecksilberoxyduls von der sehr charakteristischen Ausscheidung metallischen Quecksilbers begleitet ist.

§. 67.

6. Quecksilberchlorid (HgCl).

Es kommt im Handel hinlänglich rein vor. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 16 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid bringt mit verschiedenen Säuren, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure, eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, und kann somit zu ihrer Erkennung benutzt werden. — Wichtig ist seine Anwendung zur Entdeckung des Zinns, wenn solches als Chlorür in Lösung ist. Die kleinste Menge des letzteren veranlasst nämlich beim Zugießen von überschüssigem Quecksilberchlorid eine Ausscheidung von in Wasser unlöslichem Quecksilberchlorür. In ähnlicher Weise dient das Quecksilberchlorid auch zur Entdeckung der Ameisensäure.

§. 68.

7. Schwefelsaures Kupferoxyd (CuO , SO_3 , krystallisirt
 CuO , SO_3 , HO + 4 aq.).

Bereitung. Sehr reinen Kupfervitriol erhält man aus dem in der Retorte bleibenden Rückstande von der Bereitung des schwefligsauren Natrons (§. 46). Man übergiesst denselben mit Wasser, erhitzt, filtrirt, lässt krystallisiren und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Aus der Kupfervitriollösung soll durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare niedergeschlagen werden, so zwar, dass das Filtrat bei Zusatz von Ammon und Schwefelammonium nicht verändert wird.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd findet in der qualitati-

ven Analyse zur Fällung der Jodwasserstoffsäure als Kupferjodür Anwendung. Zu diesem Behufe muss die Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol mit $2\frac{1}{2}$ Thln. schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt werden, sonst scheidet sich die Hälfte des Jods in freiem Zustande aus. Das Eisenoxydul geht dabei in Oxyd über, indem es das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. — Der Kupfervitriol dient ausserdem zur Entdeckung der arsenigen und Arsensäure, sowie der löslichen Ferrocyanverbindungen.

§. 69.

8. Zinnchlorür (SnCl , krystallisirt $\text{SnCl} + 2 \text{aq.}$).

Bereitung. Man pulvere englisches Zinn durch Raspeln, oder indem man es in einer kleinen Porzellanschale schmelzt, alsdann vom Feuer nimmt und mit einem Pistill bis zum Erstarren reibt. Dieses Pulver koche man in einem Kolben längere Zeit mit concentrirter Salzsäure (wobei stets Sorge zu tragen, dass Zinn im Ueberschuss vorhanden ist), bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, verdünne die Lösung mit der vierfachen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, und filtrire. Die klare Lösung giesst man in ein Glas, in welchem sich kleine Stücke metallischen Zinns (oder ein Stanniolblatt) befinden, und bewahrt sie darin bei sorgfältigem Verschluss auf. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregeln, so wird das Reagens bald unbrauchbar, indem das Chlorür in Chlorid übergeht.

Prüfung. Das Zinnchlorür muss mit Quecksilberchlorid sogleich eine weisse Fällung von Quecksilberchlorid hervorbringen, mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag geben und von Schwefelsäure nicht gefällt oder getrübt werden.

Anwendung. Die Neigung des Zinnchlorürs, Sauerstoff aufzunehmen, also Zinnoxid oder vielmehr, da sich das gebildete Oxyd mit der vorhandenen freien Salzsäure im Entstehungsmoment umsetzt, Zinnchlorid zu bilden, macht es zu einem der kräftigsten Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben im Gange der Analyse zur Entdeckung des Goldes, zu welchem Behuf es zuvor mit etwas Salpetersäure ohne Erwärmung zu mischen ist, und ferner zur Prüfung auf Quecksilber.

§. 70.

9. Platinchlorid (PtCl_2 , krystallisirt $\text{PtCl}_2 + 10 \text{aq.}$).

Bereitung. Man übergiesse in einem enghalsigen Kolben durch Kochen mit Salpetersäure gereinigte Platinspäne mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärme gelinde längere Zeit und setze je zuweilen wieder etwas Salpetersäure zu, bis alles Platin gelöst ist. Die Lösung verdampfe man unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne und löse den Rückstand in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Platinchlorid muss, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen in Weingeist klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das Platinchlorid bildet mit dem Chlorkalium und

Chlorammonium, nicht aber mit dem Chlornatrium, sehr schwer lösliche Doppelsalze. Es dient daher zur Erkennung des Ammons und des Kalis und ist für das letztere fast unser empfindlichstes Reagens.

§. 71.

10. Natrium-Palladiumchlorür (NaCl , PdCl).

Man löse 5 Thle. Palladium in Königswasser (vergl. §. 70), setze 6 Thle. reines Chlornatrium zu, verdampfe im Wasserbade zur Trockne und löse 1 Thl. des zurückbleibenden Doppelsalzes in 12 Thln. Wasser auf. — Die bräunliche Lösung bietet ein treffliches Mittel zur Entdeckung und Abscheidung des Jods.

§. 72.

11. Goldchlorid (AuCl_3).

Bereitung. Man übergiesse in einem Kölbchen fein zerschnittenes Gold, welches sowohl mit Silber als mit Kupfer legirt sein darf, mit überschüssigem Königswasser und erwärme gelinde, bis sich nichts mehr löst. War das Gold mit Kupfer legirt, was man an dem braunrothen Niederschlag erkennt, welchen Ferrocyankalium in einer mit Wasser verdünnten Probe der Lösung hervorbringt, so versetzt man die kupferhaltige Goldsolution mit Eisenvitriollösung im Ueberschuss. Das Gold wird reducirt und scheidet sich als feines braunschwarzes Pulver ab; man wäscht es in einem Kölbchen aus, löst es neuerdings in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab und löst den Rückstand in 30 Thln. Wasser. War das Gold mit Silber legirt, so bleibt dieses bei der Behandlung mit Königswasser als Chlorsilber zurück. Man verdampft alsdann gleich die erste Lösung zur Trockne und löst den Rückstand zum Gebrauch auf.

Anwendung. Das Goldchlorid hat eine grosse Neigung, sein Chlor abzugeben; es verwandelt daher leicht Chlorüre in Chloride, Oxydule unter Mitwirkung von Wasser in Oxyde. Diese Oxydationen geben sich gewöhnlich durch eine Ausscheidung regulinischen Goldes in Form eines braunschwarzen Pulvers zu erkennen. Im Gange der Analyse dient das Goldchlorid nur zur Erkennung des Zinnoxiduls, in dessen Lösungen es eine purpurrothe Färbung oder Fällung erzeugt.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzen-
substanzen.

§. 73.

1. Reagenspapiere: *a.* Blaues Lackmuspapier.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Theilen Wasser, filtrirt, theilt die intensiv blaue Flüssigkeit in 2 Theile, sät-

tigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, giesst Alles in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die Tinctur. Zum Trocknen hängt man die Streifen an Fäden auf. Das Lackmuspapier muss gleichmässig, weder zu hell noch zu dunkel gefärbt sein.

Anwendung. Das Lackmuspapier dient zur Entdeckung freier Säure in einer Flüssigkeit, indem dadurch seine blaue Farbe in Roth übergeführt wird. — Dieselbe Umwandlung erleidet es übrigens auch durch die löslichen neutralen Salze der meisten schweren Metalloxyde, was wohl zu beachten ist.

β. Geröthetes Lackmuspapier.

Bereitung. Man rührt blaue Lackmustinctur wiederholt mit einem in verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchen um, bis ihre Farbe eben deutlich roth geworden. Mit dieser Tinctur tränkt man sodann Papierstreifen. Sie müssen nach dem Trocknen deutlich roth sein.

Anwendung. Reine Alkalien und alkalische Erden, ebenso die Schwefelverbindungen ihrer Metalle, kohlen saure Alkalien, wie auch die löslichen Salze einiger anderer schwacher Säuren, namentlich der Borsäure, stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es dient daher zur Erkennung dieser Körper im Allgemeinen.

γ. Georginenpapier.

Bereitung. Die violetten Corollenblätter der *Georgina purpurea* kocht man mit Wasser, oder digerirt sie mit Weingeist und tränkt mit der erhaltenen Tinctur Papierstreifen. Man muss die Flüssigkeit gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schön blauviolette, nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur ein Minimum Ammon zu.

Anwendung. Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt. Es ist daher zum Gebrauche sehr bequem, indem es sowohl das blaue, als das geröthete Lackmuspapier ersetzt. Bei guter Bereitung ist es sowohl auf Säuren, als Alkalien äusserst empfindlich. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbestoff zerstören.

δ. Curcumapapier.

Bereitung. Man digerirt und erwärmt einen Theil zerstoßener Curcumawurzel mit 6 Thln. schwachen Weingeistes und tränkt mit der filtrirten Tinctur Streifen von feinem Papier. Das Curcumapapier muss nach dem Trocknen eine schön gelbe Farbe haben.

Anwendung. Es dient ebenso wie das rothe Lackmuspapier und das Georginenpapier zur Entdeckung freier Alkalien u. s. w., indem durch

dieselben seine gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Es ist nicht so empfindlich wie die anderen Reagenspapiere, die Farbenveränderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten besonders gut wahrgenommen werden, daher das Curcumpapier nicht gut zu entbehren ist. Bei Prüfungen mit demselben ist zu berücksichtigen, dass auch einige Körper, welche nicht zu den oben (beim gerötheten Lackmuspapier) angeführten gehören, z. B. die Borsäure, seine gelbe Farbe (namentlich beim Trocknen) in Braunroth verwandeln. Zur Entdeckung der letzteren bietet es ein ausgezeichnetes Mittel dar.

Alle Reagenspapiere werden in Streifchen zerschnitten und in gut verschlossenen Kästchen oder mit schwarzem Papier umklebten Gläsern aufbewahrt, denn bei dauerndem Lichteinflusse bleichen sie.

§. 74.

2. Indigolösung.

Bereitung. Man trägt in 4 bis 6 Thle. rauchende Schwefelsäure 1 Thl. fein zerriebenen Indigo unter gutem Umrühren langsam und in kleinen Portionen ein. Die Säure färbt sich durch die dem Indigoblau beigemengten Stoffe erst bräunlich, wird aber dann tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigoblaus zerstört wird; es ist daher beim Auflösen grösserer Portionen eine Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser räthlich. — Wenn aller Indigo eingetragen ist, bedeckt man das Gefäss, lässt es 48 Stunden lang stehen, giesst seinen Inhalt in die 20fache Menge Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Anwendung. Indigo wird beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt, es bilden sich Oxydationsproducte von gelber Farbe. Er dient daher zur Entdeckung der Salpetersäure. — Nicht minder geeignet ist die Indigolösung zur Entdeckung der Chlorsäure und des freien Chlors.

B. Reagentien auf trockenem Wege.

I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 75.

1. Mischung von kohlenstoffsaurem Natron und kohlenstoffsaurem Kali
($\text{NaO, CO}_2 + \text{KO, CO}_2$).

Bereitung. Man digerire 10 Thle. gepulverten gereinigten Weinstein mit 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden lang im Wasserbade, bringe die Masse auf einen nur in der Spitze mit einem kleinen Filter versehenen Trichter, lasse abtropfen, bedecke mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen runden Scheibe

langsam filtrirenden Papiers und wasche, indem man auf dieses wiederholt kleine Portionen kalten Wassers giesst, aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. — Den so von Kalk (und Phosphorsäure) befreiten Weinstein trocknet man. — Man stelle sich ferner reinen Salpeter dar, indem man käuflichen in der Hälfte seines Gewichtes Wasser in der Siedhitze löst, die Lösung durch ein in einem erwärmten Porzellantrichter enthaltenes Colatorium in eine Porzellan- oder Steinzeug-Schale filtrirt und sie bis zum Erkalten mit einem reinen Holz- oder Porzellanspatel fleissig umrührt. Das Krystallmehl bringt man auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, lässt abtropfen, drückt fest, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer doppelten Scheibe schlecht filtrirenden Papiers mit aufstehenden Rändern und giesst so lange Wasser in kleinen Portionen und geeigneten Zeitabschnitten auf, bis das abtropfelnde Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. — Man entleert alsdann den Inhalt des Trichters in eine Porzellanschale, trocknet ihn darin und zerreibt die Masse zu feinem Pulver.

Man menge jetzt 2 Thle. des reinen Weinsteines mit 1 Thl. des reinen Salpeters, trage das völlig trockne Gemenge portionenweise in einen blankgeseuerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf und erhitze denselben nach geschehener Verpuffung stark, bis eine vom Rande genommene Probe mit Wasser eine ganz farblose Lösung liefert. — Die verkohlte Masse zerreihe mit Wasser, filtrire, wasche etwas aus und verdampfe die Lösung in einer Porzellan-, besser Silberschale, bis sie sich mit einer bleibenden Salzhaut bedeckt. Man lässt jetzt unter beständigem Umrühren abkühlen, bringt die Krystalle des kohlen-sauren Kalis auf einen Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht ein wenig aus, bringt die Krystalle in einer Silber- oder Porzellanschale zur staubigen Trockne und hebt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Die Mutterlauge liefert, verdampft, ein Spuren von Thonerde und Kieselsäure enthaltendes, zu sehr vielen Zwecken ganz brauchbares Präparat.

Von dem erhaltenen reinen kohlen-sauren Kali mische 13 Thle. genau mit 10 Thln. reinem, wasserfreiem kohlen-sauren Natron und bewahre das Gemenge in gut verschlossenem Glase auf. — Direct lässt sich die fragliche Mischung bereiten, indem man 20 Thle. reinen Weinstein mit 9 Thln. reinem salpetersauren Natron verpufft und die wie oben gewonnene Lauge zur Trockne verdampft. — Die Prüfung des Salzes ist wie die des kohlen-sauren Natrons (§. 44) vorzunehmen.

Anwendung. Wird Kieselsäure oder eine kieselsaure Verbindung mit etwa 4 Thln., also mit einem Ueberschuss, von kohlen-saurem Kali oder Natron geschmolzen, so bildet sich, indem Kohlen-säure unter Aufbrausen entweicht, basisch kieselsaures Alkali, welches als eine in Wasser lösliche Verbindung von etwa ausgeschiedenen Metalloxyden getrennt werden kann, und aus dem Salzsäure die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. — Schmelzt man ein fixes kohlen-saures Alkali mit schwefelsaurem Baryt,

Strontian oder Kalk zusammen, so entstehen kohlen- saure alkalische Erden und schwefelsaures Alkali, in welchen Verbindungen jetzt sowohl die Base als die Säure der früher unlöslichen Salze mit Leichtigkeit erkannt werden kann. — Wir bedienen uns jedoch zum Aufschliessen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen weder des kohlen- sauren Kalis noch der Soda, sondern obengedachter Mischung beider, weil diese einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als ihre beiden Bestandtheile hat und so ein Aufschliessen der erwähnten Verbindungen über der Berzelius'schen Lampe oder der einfachen Gaslampe leicht möglich macht. Das Aufschliessen mit den kohlen- sauren Alkalien wird, wenn keine reducirbaren Metalloxyde zugegen sind, stets im Platintiegel vorgenommen.

§. 76.

2. Barythydrat (Ba O, HO).

Bereitung. Man erhitzt die nach §. 32 erhaltenen Barytkrystalle in einer Silber- oder Patinschale bei gelinder Hitze, bis alles Krystallwasser ausgetrieben ist, zerreibt die zurückbleibende weisse Masse und hebt sie zum Gebrauche in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Anwendung. Das Barythydrat schmilzt in gelinder Rothglüh- hitze, ohne sein Wasser zu verlieren. — Schmelzt man nun kieselsaure Verbindungen mit etwa ihrem vierfachen Gewichte Barythydrat zusammen, so setzen sich dieselben mit dem Baryt um, es bildet sich überbasisch kieselsaurer Baryt und die Oxyde werden in Freiheit gesetzt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und digerirt den Rückstand mit Salzsäure, so bleibt die Kieselsäure zurück, die Oxyde kommen als Chlormetalle in Lösung. — Man bedient sich des Barythydrats zum Aufschliessen, wenn man kieselsaure Verbindungen auf Alkalien prüfen will. — Es verdient dem zu gleichem Behufe anwendbaren kohlen- sauren oder salpetersauren Baryt vorgezogen zu werden, weil dabei nicht wie bei jenem eine sehr hohe Temperatur erfordert, noch wie bei diesem durch in der Masse sich entwickelndes Gas ein Spritzen veranlasst wird. — Das Aufschliessen mit Barythydrat geschieht in Silber- oder Platintiegeln.

§. 77.

3. Fluorcalcium (Ca Fl).

Man wähle möglichst reinen, namentlich von Alkalien freien Flussspath, pulvere ihn fein und hebe ihn zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Fluorcalcium dient bei gleichzeitiger Anwendung von Schwefelsäure zur Zerlegung von in Säuren unlöslichen Silicaten und zwar hauptsächlich zur Nachweisung der darin enthaltenen Alkalien. Vergl. Kieselsäure im dritten Abschnitte.

§. 78.

4. Salpetersaures Natron (NaO, NO_3).

Bereitung. Man neutralisire reine Salpetersäure mit reinem kohlen-sauren Natron genau und verdampfe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle trocken scharf und hebe sie zerrieben auf.

Prüfung. Eine Lösung des salpetersauren Natrons darf weder durch Silber-, noch durch Baryt-Lösung getrübt, noch durch kohlen-saures Natron gefällt werden.

Anwendung. Das salpetersaure Natron dient, indem es beim Erhitzen mit verbrennlichen Substanzen Sauerstoff an dieselben abgibt, als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung mehrerer Schwefelmetalle, besonders des Schwefelzinns, Schwefelantimons und Schwefelarsens, in Oxyde und Säuren; — ferner zur schnellen und vollständigen Verbrennung organischer Körper. Zur Erreichung des letzteren Zweckes verdient das durch Sättigung von Salpetersäure mit kohlen-saurem Ammon zu erhaltende salpetersaure Ammon zuweilen den Vorzug.

II. Löthrohrreagentien.

§. 79.

1. Kohlensaures Natron (NaO, CO_2).

Bereitung. Siehe oben §. 44.

Anwendung. Das kohlen-saure Natron dient uns erstens zur Begünstigung der Reduction oxydirter Körper durch die innere Löthrohrflamme. Indem dasselbe schmilzt, bringt es die Oxyde mit der Kohlenunterlage in innigste Berührung und gestattet der Löthrohrflamme mit allen Theilen der Probe zusammenzutreffen. Durch seine Materie, durch Umsetzung seiner Bestandtheile wirkt es hierbei mit (nach R. Wagner in Folge der Bildung von Cyannatrium). War die Probe sehr gering, so befindet sich das reducirte Metall oft in den Poren der Kohle. Man gräbt alsdann die um das Grübchen befindlichen Theile desselben mit einem Messer heraus, zerreibt Alles in einem Mörserchen und schlämmt die Kohle von den Metalltheilen ab, welche alsdann, je nach ihrer Natur, als Pulver oder als ausgeplattete Flitterchen sichtbar werden.

Die Soda wirkt zweitens als Auflösungsmittel. Zur Prüfung, ob Körper in Soda löslich sind, bedient man sich am liebsten des Platindrahts als Unterlage. Von den Basen lösen sich nur wenige in schmelzender Soda, die Säuren hingegen werden leicht gelöst. — Die Soda dient ferner als Zersetzungs- und Aufschliessungsmittel, und zwar vorzüglich für unlösliche schwefelsaure Salze, mit welchen sie die Säure tauscht, wobei gleichzeitig eine Reduction des gebildeten schwefelsauren Natrons

zu Schwefelnatrium stattfindet; für Schwefelarsen, mit dem sie sich beim Zusammenschmelzen zu Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenig- oder arsensaurem Natron umsetzt und dasselbe also in eine Form bringt, in der es durch Wasserstoff reducirt ist. — Zur Entdeckung des Mangans ist endlich die Soda das empfindlichste Reagens auf trockenem Wege, indem sie, mit einer Mangan enthaltenden Substanz in der äusseren Flamme zusammengeschmolzen, in Folge der Entstehung mangansauren Natrons eine grüne, unklare Perle bildet.

§. 80.

2. Cyankalium (KCy).

Seine Bereitung siehe oben §. 52.

Anwendung. Das Cyankalium ist auf trockenem Wege ein so starkes Reductionsmittel, dass es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft, und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverbindungen, sondern auch aus Schwefelverbindungen die Metalle ab, indem sich im ersteren Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letzteren Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch dieses Reagens aus Körpern, wie antimonge Säure, Schwefelantimon, Eisenoxyd u. s. w. auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegel über der Weingeistlampe) regulinische Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In der Analyse ist es uns von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduction arsenig-saurer und arseniksaurer Salze und namentlich des Schwefelarsens; das Nähere siehe im Abschnitt III. — Als Löthrohrreagens ist das Cyankalium ebenfalls sehr wichtig. Seine Wirkung ist höchst energisch. Körper, wie Zinnoxid, Schwefelzinn u. s. w., welche, um mit Soda reducirt zu werden, schon einer guten Flamme bedürfen, reduciren sich mit Cyankalium mit grösster Leichtigkeit. Man wendet bei Löthrohrversuchen immer ein Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an, da das Cyankalium allein zu leicht schmilzt. Dieses Gemenge hat ausser dem Vorzug einer kräftigeren Wirkung vor dem kohlensauren Natron noch den voraus, dass es sich äusserst leicht in die Kohle zieht, so dass die Metallkügelchen in grösster Reinheit sichtbar werden.

§. 81.

3. Doppelt-borsaures Natron (Borax) ($\text{NaO}, 2\text{BO}_3$, kryst. + 10 aq.).

Man prüfe käuflichen Borax, ob seine Lösung durch kohlensaures Natron gefällt wird, oder ob in derselben nach Zusatz von Salpetersäure durch Baryt- und Silberlösung Niederschläge entstehen. Bewirken die angegebenen Reagentien keine Veränderung, so ist der Borax rein, entsteht durch eins oder das andere eine Trübung oder Fällung, so muss er umkrystallisirt werden. Den reinen krystallisirten Borax erhitze man in einem Platintiegel gelinde, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreihe denselben und hebe ihn zum Gebrauch auf.

Anwendung. Die Borsäure zeigt, wenn sie schmelzend mit Oxyden in Berührung kommt, eine grosse Verwandtschaft zu denselben. Sie verbindet sich daher erstens direct mit Oxyden, zweitens treibt sie minder starke Säuren aus ihren Salzen aus, und drittens disponirt sie Metalle, Schwefel- und Haloidverbindungen bei Mitwirkung der äusseren Löthrohrflamme zur Oxydation, um sich mit den Oxyden verbinden zu können. — Die gebildeten borsäuren Oxyde schmelzen meistens schon an und für sich, sie schmelzen aber weit leichter mit borsäurem Natron zusammen, indem dasselbe entweder nur als Flussmittel oder durch Bildung von Doppelsalzen wirkt. — Im sauren borsäuren Natron haben wir erstlich freie Borsäure, zweitens borsäures Natron, wir haben demnach darin beide Bedingungen vereinigt, wodurch, wie angeführt, Oxyde, Sulphurete, Metalle u. s. w. zur Auflösung und Schmelzung gebracht werden, und es ist daher der Borax für uns als Löthrohrreagens von grösster Wichtigkeit. Als Unterlage wählt man bei seinem Gebrauche meistens Platindraht, macht zu dem Ende das Ohr desselben feucht oder glühend, taucht es in das Boraxpulver und bringt in die äussere Flamme, wodurch man eine farblose Perle erhält. An diese befestigt man nun, indem man sie noch heiss, oder indem man sie befeuchtet mit der Probe in Berührung bringt, ein wenig derselben, setzt nunmehr der Löthrohrflamme aus und beobachtet die Erscheinungen. Folgende Punkte sind dabei besonders ins Auge zu fassen: erstens, ob sich der Körper zur klaren Perle löst oder nicht, und ob eine klare Perle beim Erkalten ihre Durchsichtigkeit behält oder nicht; — zweitens ob eine solche Perle eine bestimmte Farbe zeigt, was in vielen Fällen, z. B. beim Kobalt, zur augenblicklichen, sicheren Erkennung führt, — und drittens, ob die Perlen in äusserer und innerer Flamme gleiches oder verschiedenes Verhalten zeigen. Erscheinungen letzterer Art sind von dem Uebergange höherer Oxydationsstufen in niederere oder auch in Metall abhängig und für einzelne Körper besonders bezeichnend.

§. 82.

4. Phosphorsaures Natron-Ammon (Phosphorsalz) ($\text{P O}_5, \text{Na O}_3, \text{NH}_3 \text{ O}, \text{H O}$, krystallisirt + 8 aq.).

Bereitung. Man erhitzt 6 Thle. phosphorsaures Natron und 1 Thl. reinen Salmiak mit 2 Thln. Wasser zum Sieden und lässt erkalten. Die Krystalle des Doppelsalzes, welche man dadurch erhält, reinigt man, unter Zufügung von etwas Ammonflüssigkeit, durch Umkrystallisiren von dem ihnen anhängenden Chlornatrium. Man trocknet sie alsdann und bewahrt sie zerrieben auf.

Anwendung. Wird phosphorsaures Natron-Ammon erhitzt, so entweicht mit dem Wasser das Ammon, es bleibt leichtschmelzbares metaphosphorsaures Natron. Die Wirkung des Phosphorsalzes ist der des sauren borsäuren Natrons ganz analog. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass die Gläser, welche es mit vielen Körpern bildet, schöner und

deutlicher gefärbt sind als die des Boraxes, so wird es diesem in vielen Fällen als Auflösungs- und Flussmittel vorgezogen. — Bei Anwendung des Phosphorsalzes bedient man sich ebenfalls des Platindrahtes als Unterlage, wobei zu berücksichtigen, dass man das Ohr desselben klein und schmal machen muss, widrigenfalls die Perle nicht daran haftet. Man verfährt im Uebrigen, wie beim Borax angegeben ist.

§. 83.

5. Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO, NO_3 , krystallisirt + 5 aq.).

Bereitung. Man schmelzt in einem hessischen Tiegel 3 Thle. saures schwefelsaures Kali und trägt in kleinen Portionen 1 Thl. fein gepulvertes gut geröstetes Kobalterz (möglichst reinen Zaffer) ein. Die Masse verdickt sich und wird teigartig; man erhitzt sie dann stärker, bis sie wieder flüssiger wird, und setzt das Erhitzen so lange fort, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, und die Masse daher keine weissen Nebel mehr ausstösst. Man nimmt sie jetzt mittelst eines eisernen Löffels oder Spatels heraus, pulvert sie nach dem Erkalten, kocht sie mit Wasser, bis das Ungelöste zu einer weichen Masse zerfallen ist, und filtrirt die rosenrothe, von Arsen, Nickel und meist auch von Eisen freie Lösung ab. Zur Entfernung des Kupfers etc. behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat concentrirt durch Abdampfen unter Zusatz von etwas Chlorwasser stark, versetze es zuletzt mit einer heiss gesättigten Auflösung von saurem kleeausen Kali und lasse in gelinder Wärme stehen, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Das niedergefallene oxalsaure Kobaltoxydul wasche gut aus, trockne es und glühe es in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel. Es zerfällt hierbei in Wasser und Kohlensäure, welche entweichen, und metallisches Kobalt, welches zurückbleibt. Einen Theil des letzteren löse in Salpetersäure unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses, verdampfe die Lösung im Wasserbade zur Trockne und löse 1 Thl. des Rückstandes in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Kobaltdlösung muss frei von fremden Metallen und namentlich auch von alkalischen Salzen sein; fällt man sie mit Schwefelammonium, so darf das Filtrat — auf Platin verdampft — keinen fixen Rückstand lassen.

Anwendung. Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unschmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Die Körper, welche dadurch entdeckt werden können, sind Zinkoxyd, Thonerde und Magnesia (siehe unten).

§. 84.

6. Chlorsilber (AgCl).

Bereitung. Man fällt Silberlösung mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn mit Wasser zu einem dicken Brei an und hebt diesen in einem kleinen Glase auf.

Anwendung. Das Chlorsilber ist in der neuesten Zeit von Gericke als Mittel empfohlen worden, die Färbungen deutlicher und dauernder zu machen, welche verschiedene Körper, wenn sie der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt werden, der äusseren ertheilen. Die Erfahrungen Gericke's kann ich nur bestätigen. Die Wirkung des Chlorsilbers beruht darauf, dass es in der Hitze nur allmählig sein Chlor verliert und daher eine gewisse Zeit lang zur Entstehung von Chlormetallen, welche bekanntlich von allen Salzen die deutlichsten Flammenfärbungen geben, Veranlassung giebt. — Da Platindrähte durch das reducirte Silber rasch unbrauchbar werden, so wendet man zu diesen Proben dünnen Eisendraht an und zwar jedesmal ein neues Oehr.

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien.

§. 85.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekanntten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der physikalischen Eigenschaften, welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lehren, werden häufig die Körper einzeln nach einander vorgeführt und ihre charakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfänger dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen Körper, die in vieler Beziehung Analogien zeigen, in Gruppen zusammenfasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten die letzteren so viel wie möglich ins Licht setzt.

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.

§. 86.

Der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalloxyde schicke ich voraus eine Uebersicht aller. Wir erschen aus derselben, welche Oxyde in jede Gruppe gehören; warum sie hineingehören, wird aus der speciellen Betrachtung der Gruppen hervorgehen.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon (Lithion).

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd (Beryll-, Thor-, Nor-, Ytter-, Terbin-, Erbin-, Zirkon-Erde, Oxyde des Cers, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Titanoxyd und Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure).

Vierte Gruppe.

Oxyde des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens (Urans).

Fünfte Gruppe.

Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleis, Wismuths, Kupfers, Cadmiums (Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums).

Sechste Gruppe.

Oxyde und Säuren des Antimons, Zinns, Arsens, Goldes, Platins (Iridiums, Molybdäns, Tellurs, Wolframs, Vanadins).

Von diesen Metalloxyden kommen nur die gesperrt gedruckten in grösserer Menge und weiterer Verbreitung in der uns bekannten Schicht des Erdkörpers vor, — nur sie spielen daher eine wichtigere Rolle in der Chemie selbst, sowie in den Künsten und Gewerben, in der Landwirtschaft, der Pharmacie etc., — nur sie sollen daher im Folgenden ausführlich behandelt werden. Von den übrigen werde ich die wichtigsten in kürzerer Weise in Anhangs-Abschnitten besprechen, die minder wichtigen aber ganz weglassen. Das Verhalten der Metalle selbst habe ich nur bei den Körpern angeführt, welche im metallischen Zustande bei analytischen Arbeiten häufiger vorkommen.

§. 87.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon.

Eigenschaften der Gruppe. Die Alkalien sind im reinen (kaustischen) Zustande, als Schwefelverbindungen, als kohlensaure und phosphorsaure Salze in Wasser löslich. Es schlagen sich daher dieselben weder im reinen, noch im kohlensauren oder phosphorsauren Zustande gegenseitig nieder, noch werden sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. — Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl, als die ihrer Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze, bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

Besondere Reactionen.

§. 88.

a. Kali (KO).

1) Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfließen an der Luft. Die entstehenden ölartigen Flüssigkeiten erhärten nicht durch Anziehen von Kohlensäure.

2) Die Kalisalze lösen sich fast alle leicht in Wasser. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallisiert schwierig, zerfließt an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3) *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($KCl, PtCl_2$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. — Der Niederschlag besteht aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaedern. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit wenig Wasser (besser noch mit Weingeist, wenn keine darin unlöslichen Substanzen vorhanden sind) übergießt, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechslung desselben mit Ammoniumplatinchlorid (§. 90. 4).

4) *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösungen

der Kalisalze (in welch' letzterem Falle das Reagens bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzenden, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsäuren Kali ($\text{KO}, \text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. Heftiges Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend, freie Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wasser ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man saure Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie Säure erst, wenn thunlich, durch Abdampfen und Glühen verjagt, oder aber durch Zusatz von reinem oder kohlen-saurem Natron neutralisirt werden.

5) Werden Kalisalze (am besten Chlorkalium) mittelst eines Platindrahts in die Spitze der inneren *Löthrohrflamme* gehalten, so färbt sich die äussere Flamme violett. Bei phosphorsaurem und borsaurem Kali ist die Reaction kaum bemerkbar. Gegenwart von Natronsalz verdeckt sie gänzlich. Decrepitirende Salze zerreibt man und befestigt sie mit etwas Wasser am Platindraht. — Zusatz von Chlorsilber begünstigt bei salpetersaurem, kohlen-saurem etc. Kali die Reaction (§. 84).

6) Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit wenig Wasser, setzt (mit farbloser Flamme brennenden) *Alkohol* zu, erhitzt diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Anwesenheit von Natron lässt auch diese Reaction nicht bemerken.

§. 89.

b. Natron (NaO).

1) Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen. Die beim Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölartige Lösung erhärtet bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlen-saure Natron krystallisirt leicht. Die tafelförmigen Krystalle ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$) verwittern schnell an der Luft. Dasselbe gilt von den prismatischen Krystallen des schwefelsauren Natrons ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$).

2) *Antimonsaures Kali* bringt in neutralen oder schwach alkalischen Natronlösungen anfangs Trübung, bald aber einen weissen, krystallinischen Niederschlag von metantimonsaurem Natron ($\text{NaO}, \text{SbO}_5 + 7 \text{ aq.}$) hervor. Starkes Schütteln beschleunigt seine Bildung. — Rührt man nach dem Zusatz des Reagens die Flüssigkeit mit einem Glasstabe in der Art um, dass man dabei an den Wänden des Glases herumfährt, so werden die genommenen Bahnen selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung bald sichtbar, indem sich der Niederschlag an den geriebenen Stellen zuerst absetzt. Scheidet sich der Niederschlag langsam ab, so besteht er aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Quadratoc-taëdern. Die Anwesenheit neutral reagirender Kalisalze beeinträchtigt die Entstehung des Niederschlages etwas. Kohlen-saures Kali jedoch,

wenn es in grösserer Menge zugegen ist, verhindert seine Abscheidung aus verdünnteren Lösungen gänzlich. Soll daher eine kohlen-saures Kali enthaltende Lösung auf Natron geprüft werden, so muss zuerst Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Saure Lösungen müssen erst mit Kali neutralisirt werden, indem sonst das Reagens zerlegt und Antimonsäurehydrat oder saures antimonsaures Kali aus demselben niederschlagen werden würde.

3) Natronsalze (am besten Chlornatrium), am Oehr des Platindrahts der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, färben die äussere intensiv gelb. Diese Reaction ist sichtbar, wenn dem Natronsalze auch eine grosse Menge Kalisalz beigemischt ist. — Chlorsilber begünstigt die Reaction bei einigen, aber nicht bei allen Salzen.

4) Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6 angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5) *Platinchlorid* erzeugt in Natronlösungen keinen Niederschlag, *Weinsteinsäure* nur dann, wenn eine stark concentrirte Lösung von reinem oder kohlen-saurem Natron mit einer gesättigten Weinsteinsäurelösung im Ueberschuss versetzt wird. Das saure weinsteinsäure Natron, welches sich dann ausscheidet, ist voluminös, besteht aus kleinen Nadeln und Säulchen, löst sich schon in 12 Thln. kaltem Wasser, ist somit mit dem körnig krystallinischen sauren weinsteinsäuren Kali nicht leicht zu wechseln.

§. 90.

c. Ammon (NH_4O).

1) Das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammoniak (NH_3) kommt uns am häufigsten in seiner wässerigen Lösung vor, in welcher es sich durch einen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben. Man kann annehmen, dass es darin als Ammon (NH_4O) enthalten ist (§. 31).

2) Die Ammonsalze sind sämmtlich in der Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3) Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat*, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird Ammoniak gasförmig frei und giebt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung weisser Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusam-

mentreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure giebt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung.

4) *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (NH_4Cl , PtCl_2) hat eine etwas hellere Farbe als das Kalium-Platinchlorid. Er besteht wie die entsprechende Kaliverbindung aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaëdern.

5) *Weinsteinsäure* bringt, im Ueberschuss zu einer Lösung von reinem oder kohlenurem Ammon gesetzt, einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsäuren Ammon (NH_4O , $\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) hervor, und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten erst nach längerer Zeit. In Lösungen von Chlorammonium, salpetersaurem Ammon etc. dagegen entsteht selbst bei starker Concentration und nach längerem Stehen nur ein geringer oder auch gar kein Niederschlag. Zu Lösungsmitteln verhält sich das saure weinsteinsäure Ammon wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

§. 91.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht. Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf seiner Austreibung durch Kalkhydrat. — Kalisalze können nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. In den beiden schwer löslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsäuren Kali, wird es am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch Glühen zerstört. Man erhält dadurch das Kali aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem Weinstein als kohlenures Salz. — Was das Natron betrifft, so ist die gelbe Färbung der Löthrohr- und Weingeistflamme ein sicheres und meistens allein schon genügendes Erkennungsmittel, sofern feststeht, dass keine anderen Körper als Salze fixer Alkalien zugegen sind. In Form von Chlormetallen lässt sich dadurch noch $\frac{1}{100}$ Natron neben Kali nachweisen. — Das antimonsaure Kali liefert ebenfalls ganz entscheidende Resultate, wenn die Lösung keine anderen Basen als Kali und Natron enthält, namentlich wenn diese als Chlormetalle oder salpetersaure Salze zugegen sind. Lässt man die mit überschüssigem antimonsaurem Kali versetzte Lösung 12 Stunden ruhig stehen, so scheidet sich auch bei bedeutender Verdünnung das antimonsaure Natron ab, und die so entstehenden Krystalle können unter dem Mi-

kreoscop an ihrer Form (Quadratoktaëder oder pyramidal zugespitzte vierseitige Säulen) stets leicht und sicher erkannt werden.

§. 92.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion (LiO).

Das Lithion löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlen-saure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* — nicht aber phosphorsaures Kali — bewirkt in Lithionsalzlösungen beim Kochen einen weissen pulverigen Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion; verdampft man zur Trockne, so bleibt dasselbe — beim Behandeln mit Wasser — als weisses Pulver zurück. Dieses Verhalten ist für das Lithion charakteristisch. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr, liefert mit Soda am Platindraht eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese (Unterschiede von phosphorsaurer Kalk- und Bittererde). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Setzt man Lithionsalze (am besten Chlorlithium) auf Platindraht der inneren *Löthrohrflamme* aus, so färbt sich die äussere stark carminroth. Natronsalze, nicht aber Kalisalze, verdecken diese Reaction. Zusatz von Chlorsilber begünstigt sie bei einigen, nicht aber bei allen Salzen. — Uebergiesst man ein Lithionsalz (am besten Chlorlithium) mit *Weingeist* und entzündet diesen, so färbt sich die Flamme carminroth. Natronsalze verdecken auch diese Reaction.

Um Lithion neben Kali und Natron nachzuweisen, verwandelt man die Basen in trockne Chlormetalle, behandelt diese mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt, destillirt ab, behandelt den Destillations-Rückstand wieder mit der genannten Mischung, concentrirt das Filtrat durch Abdunsten und entzündet dann. Carminrothe Flamme lässt Lithion erkennen. Der nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibende Rückstand muss sich in Wasser klar lösen, darf durch kohlen-saures Ammon nicht gefällt werden (Kalk, Strontian) und muss mit phosphorsaurem Natron die vorerwähnte Reaction geben. — Diese Methode beruht darauf, dass Chlorkalium und Chlornatrium in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich sind, während sich Chlorlithium darin leicht löst.

§. 93.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Eigenschaften der Gruppe. Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande und als Schwefelverbindungen in Wasser löslich

(die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung gefällt, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien aber schlagen sie nieder. Dieses Verhalten unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind nicht flüchtig, farblos; ihre Lösungen werden weder durch Schwefelammonium, noch durch kohlensauren Baryt gefällt.

Besondere Reactionen.

§. 94.

a. Baryt (Ba O).

1) Der kaustische Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat verliert beim Glühen sein Wasser nicht.

2) Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht; sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, beim Glühen zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure aufgenommen. — Salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum sind unlöslich in Alkohol, zerfließen nicht an der Luft. Concentrirtere Barytlösungen werden durch Zusatz von viel Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, weil Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt in den wässerigen Lösungen der genannten Säuren nicht löslich sind.

3) Ammon bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze keine Fällung, Kali oder Natron (kohlenstofffreies) nur dann, wenn dieselben sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen voluminösen Niederschlag (Barytkrystalle, Ba O, HO + 8 aq.) wieder auf.

4) Kohlensaure Alkalien fallen aus Barytlösungen kohlensauren Baryt (Ba O, CO₂) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Bei der Anwendung von kohlensaurem Ammon, oder wenn die Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fällung ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber deutlich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag.

5) Schwefelsäure und alle löslichen schwefelsauren Salze, namentlich auch Gypslösung, bewirken selbst in sehr verdünnten Barytlösungen einen schweren, feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (Ba O, SO₃), der in Säuren, Alkalien und Ammonsalzen unlös-

lich ist. In der Regel entsteht der Niederschlag auf der Stelle. Nur in sehr verdünnten Auflösungen, namentlich stark sauren, entsteht er erst nach einiger Zeit.

6) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barytlösungen *Kieselfluorbaryum* (Ba Fl, Si Fl_2) in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt die Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schwefelsäure klar bleibt.

7) *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt (2BaO, HO, PO_5). Zusatz von Ammon vermehrt die Menge des Niederschlages nur wenig, Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8) *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barytlösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($\text{BaO, } \bar{\text{O}} + \text{aq.}$). — Frisch gefällt löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lassen aber bald zweifach oxalsauren Baryt ($\text{BaO, } \bar{\text{O}} + \text{HO, } \bar{\text{O}} + 2\text{aq.}$) in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9) Lösliche zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine wenig charakteristische gelbliche Farbe.

10) Setzt man Barytsalze, namentlich Chlorbaryum, am Platindraht der inneren Löthrohrflamme aus, so färbt sich die äussere gelblichgrün; am deutlichsten zeigt diese Reaction Chlorbaryum, aber auch bei kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt tritt sie ein. Kalk und Strontiansalze heben die Reaction nicht auf. Zusatz von Chlorsilber steigert ihre Intensität bedeutend.

§. 95.

b. Strontian (SrO).

1) Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat. — Chlorstrontium löst sich in wasserfreiem Alkohol, an feuchter Luft zerfliesst es. Salpetersaurer Strontian ist in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft nicht zerfliesslich.

2) Zu *Ammon* und *Kali*, wie auch zu den *kohlen-sauren Alkalien* und dem *phosphorsauren Natron* zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlen-saurer Strontian löst sich schwerer in Chlorammonium als kohlen-saurer Baryt.

3) *Schwefelsäure* und *schwefelsaure Salze* fallen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian (SrO , SO_3) in Gestalt eines weissen, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Pulvers. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen meist erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gypssolution* anwendet. In kochender Salzsäure löst sich der schwefelsaure Strontian in merklicher Menge, so dass eine solche Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch einen Tropfen Chlorbaryumlösung deutlich getrübt wird.

4) *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich Nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5) *Oxalsäures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsäuren Strontian (2SrO , $\bar{\text{O}} + 5\text{aq.}$) als weisses, in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Ammonsalzen merklich, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6) Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze mit wässrigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

7) *Chlorstrontium* am Platindraht der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt die äussere intensiv roth. Kohlensaurer und schwefelsaurer Strontian färben weniger intensiv, aber bei Zusatz von Chlorsilber tritt die Färbung andauernd und deutlich hervor. Bei Gegenwart von Baryt tritt die Strontianreaction nicht ein.

§. 96.

c. Kalk (CaO).

1) Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser. — Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in absolutem Alkohol löslich, an der Luft zerfliesslich.

2) *Ammon, Kali, kohlen-saure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlen-saurer Kalk (CaO , CO_2) ist voluminös, amorph, — nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen, sinkt er zusammen und wird krystallinisch. Der frisch gefällte löst sich in Salmiaklösung ziem-

lich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3) *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk ($\text{CaO, SO}_3, \text{HO} + \text{aq.}$), welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden, und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In weniger concentrirten Lösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Theilen Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefelsäure keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich, wenn der Lösung Alkohol hinzugesetzt wird.

4) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht.

5) *Oxalsaures Ammon* bewirkt selbst in sehr verdünnten Kalklösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk ($\text{CaO, O} + 2\text{aq.}$). Derselbe entsteht bei sehr starker Verdünnung erst nach einiger Zeit. Er löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6) Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässrigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten verwechselt werden kann.

7) Chlorcalcium am Platindraht der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt die äussere roth, weniger intensiv zeigen diese Reaction die anderen Kalksalze, gar nicht der phosphorsaure und borsaure Kalk. Chlorsilber erhöht in der Regel die Intensität der Färbungen. Die Gegenwart von Baryt hebt die Kalkreaction auf.

§. 97.

d. Magnesia (MgO).

1) Die Magnesia und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das Magnesiahydrat verliert beim Glühen sein Wasser.

2) Die Magnesiasalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia, beim Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt; die unlöslichen werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

3) *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler Magnesiasalze einen Theil der Bittererde als Bittererdehydrat (MgO, HO) in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der Magne-

sia bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen Ammonsalze zu einem durch Ammon nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der Magnesiumsalze, mit Ammonverbindungen solche Doppelsalze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart von Ammonsalzen Magnesiumsalze durch Ammon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in Magnesiumlösungen, welche eine hinlängliche Menge freier Säure enthalten, keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet.

4) *Kali*, *Natron* und *kaustischer Baryt* fallen aus Magnesiumlösungen Bittererdehydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat wieder auf. Werden sie der Magnesiumlösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht durch wenig Alkali gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Kaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch die Bedingung seines Gelöstbleibens, das Ammonsalz, zersetzt und entfernt wird.

5) *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesiumlösungen einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia, $3(\text{MgO}, \text{CO}_2 + \text{aq.}) + \text{MgO}, \text{HO}$. Der vierte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Natrons wird hierbei ausgeschieden und erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppelt-kohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und vermehrt die Menge des Niederschlages. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze verhindern auch diese Fällung und lösen einen schon gebildeten Niederschlag wieder auf.

6) *Kohlensaures Ammon* schlägt in der Kälte Magnesiumlösungen nicht (wenigstens nie gleich oder auch nur bald), beim Kochen aber unvollständig nieder. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze — in genügender Menge zugesetzt — verhindern die Entstehung eines Niederschlages gänzlich.

7) *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesiumlösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Bittererde ($2\text{MgO}, \text{HO}, \text{PO}_5$) als weisses Pulver nieder. Ihre Ausscheidung wird durch Aufkochen der Flüssigkeit sehr begünstigt. Setzt man aber der Magnesiumlösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons Salmiak und Ammon zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5 + 12\text{aq.}$). Seine Ausscheidung aus verdünnten Flüssigkeiten wird durch heftiges Umrühren derselben (mit einem Glasstabe) beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen

hat, als weisse Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

8) *Oxalsaures Ammon* bewirkt in stark verdünnten Lösungen keinen Niederschlag, in weniger verdünnten entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, nach längerem Stehen aber bilden sich Krystallrinden von verschiedenen Ammon-Magnesia-Oxalaten. In ganz concentrirten Magnesia-Lösungen erzeugt oxalsaures Ammon sehr bald Niederschläge von oxalsaurer Magnesia ($MgO, \bar{O} + 2 aq.$), welche geringe Mengen der oben genannten Doppelsalze enthalten. — Salmiak, mehr noch Salmiak und freies Ammon, wirken der Entstehung dieser Niederschläge entgegen, verhindern sie aber in der Regel nicht ganz.

9) *Schwefelsäure* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen die Magnesia-salze nicht.

10) Wird Magnesia oder ein Magnesiumsalz mit Wasser befeuchtet im Kohlengrübchen geglüht, dann mit 1 Tropfen salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und erst gelinde, sodann in der Oxydationsflamme stark geglüht, so bekommt man eine schwach fleischrothe Masse, deren Farbe erst nach dem Erkalten deutlich hervortritt, aber niemals sehr intensiv ist. Alkalien, alkalische Erden und schwere Metalloxyde verhindern die Reaction.

§. 98.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und die Neigung der Magnesiumsalze, mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Bittererde von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe zu erkennen, entfernen wir immer zuerst die Baryt-, Strontian- und Kalkerde, im Falle sie zugegen sind. Es kann dies bei minder genauen Untersuchungen und wenn nur wenig Ammonsalze in Lösung sind, durch kohlen-saures Ammon und Ammon geschehen; doch ist diese Abscheidung wegen der lösenden Wirkung der Ammonsalze namentlich auf den kohlen-sauren Baryt und Kalk niemals eine vollständige; ja kleine Spuren von Baryt und Kalk lassen sich auf diese Art oft gar nicht niederschlagen. — Am vollständigsten abgeschieden wird der Baryt stets durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, der Kalk durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Ammon und etwas Salmiak, der Strontian wie der Kalk, oder auch durch Ammon und kohlen-saures Ammon bei Gegenwart von Salmiak. Im Filtrat lässt sich alsdann die Magnesia durch phosphorsaurer Natron und Ammon leicht nachweisen. — Die Ermittlung des Baryts ist unter allen Umständen leicht, der sogleich entstehende Niederschlag mit Gypslösung, die Reaction mit Kieselfluorwasserstoffsäure las-

sen dabei keinen Zweifel. — Strontian ist durch sein Verhalten zu Gypslösung nur dann leicht zu erkennen, wenn kein Baryt zugegen ist. Ist letzteres der Fall, so weist man den Strontian nach, indem man beide in trockne Chlormetalle verwandelt und diese mit absolutem Alkohol digerirt. Das Chlorbaryum bleibt (grösstentheils) zurück, das Chlorstrontium dagegen löst sich auf und ertheilt dem erhitzten Alkohol beim Anzünden carminrothe Farbe. Diese Erkennungsweise liefert jedoch nur dann befriedigende Resultate, wenn die Menge des Strontians nicht zu gering, und wenn nicht viel Kalk zugegen ist. Im letzteren Falle lässt sich nämlich die carminrothe Strontianflamme neben der gelbrothen Kalkflamme nicht wohl wahrnehmen. — Man macht daher in solchen Fällen am besten von folgender Methode Gebrauch; um Strontian nachzuweisen. Man versetzt die Baryt, Strontian und Kalk enthaltende Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und einem der vorhandenen Flüssigkeit gleichen Volumen Alkohol, lässt einige Stunden stehen, filtrirt das Kieselfluorbaryum ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure. Den entstehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn aus und führt die schwefelsauren Salze durch Kochen mit kohlenaurer Natronlösung in kohlen-saure über, löst diese (nach dem Auswaschen) in wenig Salzsäure und prüft nun mit Gypslösung auf Strontian. Den so erhaltenen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian kann man alsdann noch vor dem Löthrohre unter Zusatz von Chlorsilber prüfen. — Zur Erkennung des Kalkes wählt man stets das oxalsäure Ammon. Da jedoch Baryt und Strontian hierdurch ebenfalls gefällt werden, so sind sie abzuscheiden, ehe man auf Kalk prüfen kann. Es geschieht dies am besten, indem man zu der Lösung überschüssiges schwefelsaures Kali setzt und eine Zeit lang zum Kochen erhitzt. Es wird zwar hierdurch, wenn viel Kalk zugegen ist, auch solcher gefällt, stets aber bleibt so viel gelöst, dass derselbe im Filtrat durch oxalsäures Ammon mit zweifelloser Sicherheit nachgewiesen werden kann. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsauren Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlorid unter Zusatz von essigsäurem Natron zerlegt (siehe §. 143). — In ihren oxalsäuren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durch Glühen in kohlen-saure Salze verwandelt hat. — Schwefelsaurer Baryt und Strontian werden behufs der Entdeckung des Baryts und Strontians mit kohlen-saurem Alkali aufgeschlossen (vgl. §. 141). — Letzterer wird, ebenso wie auch der schwefelsäure Kalk, auch schon beim kalten Digeriren mit den Lösungen kohlen-saurer Alkalien, selbst der des kohlen-sauren Ammons, leicht zerlegt, während der schwefelsäure Baryt nur durch die kochenden Lösungen zersetzt wird (H. Rose).

§. 99.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Thonerde und Chromoxyd sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Sie bilden mit Kohlensäure keine neutralen Salze. Ihre Schwefelverbindungen können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher Thonerde- und Chromoxydlösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus denselben die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

Besondere Reactionen.

§. 100.

a. Thonerde (Al_2O_3).

1) Die Thonerde ist nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, farblos. Sie löst sich in Säuren, namentlich verdünnten, langsam und sehr schwierig, in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali leicht zu einer in Wasser löslichen Masse. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde von Säuren leicht aufgenommen.

2) Die Thonerdesalze sind farblos, meist nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken süßlich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali oder saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen.

3) *Kali* und *Natron* fallen aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem, meist auch mit basischem Salz gemengtem, Thonerdehydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$), welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst, aus dieser Lösung aber durch Zusatz von Chlorammonium schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen wird (vgl. §. 51). Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali oder Natron nicht.

4) *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem ammonhaltigen Thonerdehydrat. Er wird von einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels ebenfalls gelöst, aber schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die Thonerdelösung enthält. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollständige Fällung des Thonerdehydrats aus kalischer Lösung durch überschüssiges Chlorammonium.

5) Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fein zerriebenem kohlen-sauren Baryt, so tritt die Säure des ersteren zum größeren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht dies schon bei kalter Digestion.

6) Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn die Thonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, denn leicht schmelzbare Salze werden durch Kobaltlösung blau, auch wenn keine Thonerde vorhanden ist.

§. 101.

b. Chromoxyd (Cr_2O_3).

1) Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat ein bläulich graugrünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht geglühte Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2) Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder hellviolette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen schön grüne Farbe. Manche Chromoxyddoppelsalze, z. B. das schwefelsaure Chromoxydkali (Chromalaun), sind dunkelviolett und liefern mit kaltem Wasser bläulich violette Lösungen, welche aber schon bei mäßigem Erhitzen grün werden. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus.

3) *Kali* und *Natron* bewirken in den Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat ($\text{Cr}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$), der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt und erhitzt, so wird alles gelöste Chromoxydhydrat ebenfalls wieder gefällt.

4) *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von Chromoxydhydrat; derselbe enthält, je nachdem man das Ammon allmählig oder plötzlich zumischt, mehr oder weniger Wasser und erscheint daher bald graugrün, bald graublau. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit

auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatze von überschüssigem Ammon erwärmt, so ist die Fällung vollständig.

5) *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes grünliches Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

6) Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und etwas *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so erhält man gelbes chromsaureres Natron, indem ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure aus seiner Verbindung austritt und mit dem Chromoxyd Chromsäure bildet, welche sich mit dem vorhandenen Natron vereinigt. Die Reactionen der Chromsäure siehe unten.

7) *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze, sowohl in der Oxydations-, als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten ins Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich.

§. 102.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kali- und Natronlauge und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen giebt, so muss es abgetrennt werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde mit 2 Thln. kohlensaurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen kann. Kocht man die gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaureres Natron und der Rest der Thonerde als Thonerde-Natron löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie röthlich, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie giebt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. — Wohl zu merken ist endlich noch, dass in den Auflösungen der Thonerde durch Alkalien keine Niederschläge entstehen, wenn nichtflüchtige

organische Substanzen (Zucker, Weinsteinsäure etc.) zugegen sind. Die Fällbarkeit des Chromoxyds wird durch solche weniger beeinträchtigt.

§. 103.

Anhang zur dritten Gruppe: *Titansäure* (TiO_2).

Von den übrigen Oxyden, welche im §. 86 als zur dritten Gruppe gehörig aufgeführt sind, soll hier der Titansäure Erwähnung geschehen, weil sie häufiger als die anderen bei analytischen Arbeiten, namentlich auch bei der Analyse der Hohofenschlacken vorkommen kann, auf welche letzteren sich öfters Cyantitan-Stickstoffitan (Wöhler) in Form kleiner kupferrother Würfel findet.

Das Titan verbrennt an der Luft mit starkem Glanze zu Titansäure (TiO_2). Ausser diesem Oxyde kennt man noch ein zweites, das Titanoxyd (Ti_2O_3). — Die Titansäure erscheint, je nach ihrer Darstellung, bald als weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver, bald als röthlichbräunliche Stückchen. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure. Mit saurem schwefelsauren Kali schmilzt sie zu einer in viel kaltem Wasser klar löslichen Masse zusammen. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, entsteht titansaures Natron, welches mit Wasser behandelt in Natron und in saures titansaures Natron zerfällt, welches letztere in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich ist. — Das Titansäurehydrat ist weiss, und löst sich sowohl feucht, als auch wenn es ohne Wärme getrocknet wurde, in verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure. — Alle Auflösungen der Titansäure in Salz- oder Schwefelsäure, namentlich aber die letzteren, scheiden, wenn sie in stark verdünntem Zustande andauernd gekocht werden, Titansäure als weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver aus. Der aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag lässt sich zwar abfiltriren, geht aber beim Auswaschen — wenn man nicht eine Säure oder Salmiak zusetzt — milchig durch's Filter. — Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure fällt Kalilauge Titansäurehydrat, als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, voluminösen, weissen Niederschlag; ebenso verhalten sich Ammon, Schwefelammonium, kohlen-saure Alkalien und kohlen-saurer Baryt. Der Niederschlag ist — kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen — in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, Anwesenheit von Weinsteinsäure verhindert sein Entstehen. — Ferrocyankalium fällt die sauren Auflösungen der Titansäure dunkelbraun, Galläpfelaufguss anfangs bräunlich, bald orangeroth. — Metallisches Zink veranlasst, in Folge der Reduction der Titansäure zu Titanoxyd, anfangs Blaufärbung der Lösung, später blauen Niederschlag von Titanoxydhydrat. — Phosphorsalz löst in der

äusseren Flamme die Titansäure leicht zu einem klaren, in der Wärme gelblichen, erkaltet farblosen Glase. Bringt man die Perle in die Reductionsflamme, so erscheint sie heiss gelb, halberkaltet roth, erkaltet violett.

§. 104.

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt. Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig löslich.

Besondere Reactionen.

§. 105.

a. Zinkoxyd (ZnO).

1) Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend, überzieht sich an der Luft mit einer dünnen Schicht von basisch kohlen-saurem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100 bis 150° dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, kommt später ins Sieden, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle mit Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in Salz- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydul-, in concentrirter unter Stickoxyd-Entbindung.

2) Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind weisse, in Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen citrongelb, beim Erkalten wieder weiss. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit starkem Glanze.

3) Die Verbindungen des Zinkoxyds sind farblos, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schwache Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt. Chlorzink ist in Rothglühhitze flüchtig.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen Zinklösungen einen Theil des Zinks als weisses wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS). — In

sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren ist; aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Essigsäure dagegen wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgefällt.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwefelzink in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe wird weder von überschüssigem Schwefelammonium, noch von Kali oder Ammon gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure nehmen ihn leicht auf.

6) *Kali* und *Natron* fallen aus Zinklösungen Zinkoxydhydrat (ZnO, HO) in Form eines weissen, gallertartigen Niederschlages, der von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag ab. Chlorammonium fällt die alkalischen Zinkoxydlösungen nicht.

7) *Ammon* bewirkt in Zinkoxydlösungen, wenn sie keinen grossen Ueberschuss an freier Säure enthalten, ebenfalls einen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Die concentrirte Lösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. Kocht man die concentrirte Lösung, so scheidet sich sogleich ein Theil, kocht man die verdünnte, so scheidet sich alles Zinkoxyd aus.

8) *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd ($3[\text{ZnO, HO}] + 2[\text{ZnO, CO}_2] + 4 \text{ aq.}$). Ammonsalze in grossem Ueberschuss verhindern seine Entstehung.

9) *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlensaures Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder auf. Aus der verdünnten Lösung schlägt sich beim Kochen Zinkoxyd nieder.

10) *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus dessen Lösungen.

11) Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* gemengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit einem, so lange er heiss ist, gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anflug von Zinkoxyd. Derselbe wird erzeugt, indem sich das reducirte metallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem Durchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt.

12) Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltoxydul*-Lösung befeuchtet und in der Löhrohrflamme erhitzt, so erhält man eine ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 11 beschriebenen Versuche die Kohle in der Nähe des Grübchens mit Kobaltlösung, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

§. 106.

b) Manganoxydul (MnO).

1) Das metallische Mangan ist weissgrau, wenig glänzend, spröde, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich in kaltem Wasser langsam, in kochendem rasch, löst sich in Säuren leicht. Die Lösungen enthalten Oxydul.

2) Das Manganoxydul ist graugrünlich, sein Hydrat weiss. Beide ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden, indem das Oxydul in Oxyduloxyd übergeht, braun. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind sie leicht löslich.

3) Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen zersetzen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen leicht. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen nicht, neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserhaltiges Schwefelmangan (MnS) in Form eines bei geringen Mengen gelblichweiss, bei grösseren hellfleischroth erscheinenden, an der Luft dunkelbraun werdenden, in gelbem Schwefelammonium und Alkalien unlöslichen, in farblosem Schwefelammonium spurenweise löslichen, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlags. Bei sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte aus.

6) *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken weissliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat (MnO, HO), welche in Berührung mit der Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, indem das Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre in Oxyduloxydhydrat übergeht. Ammon und kohlen-saures Ammon lösen den Niederschlag nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung durch Ammon gänzlich, die durch Kali theilweise. Von schon gebildeten Niederschlägen werden von Salmiaklösung nur diejenigen Theile aufgelöst, welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Oxydulhydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze mit Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxyd ab (*Otto*).

7) Tröpfelt man auf Bleisuperoxyd oder Mennige etwas einer Manganoxydul enthaltenden chlorfreien Flüssigkeit, fügt chlorfreie Salpetersäure zu, kocht und lässt absitzen, so erscheint die Flüssigkeit — durch gebildete Uebermangansäure — purpurroth.

8) *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus seinen Lösungen bei kalter Digestion nicht.

9) Wird irgend eine Manganverbindung, fein zertheilt, mit 2 bis 3 Thln. Soda am Platindraht oder auf einem von unten zu erhitzenden Platinblechstreifen in der äusseren Flamme geschmolzen, so entsteht mangansaures Natron (NaO, MnO_3), welches die Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wo sie zugleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction giebt die kleinsten Mengen Mangan zu erkennen. Ihre Empfindlichkeit wird noch gesteigert, wenn man der Soda eine Spur Salpeter zusetzt.

10) Borax und Phosphorsalz lösen in der äusseren Flamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme, in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Boraxglas erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phosphorsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird in der inneren Flamme weit leichter farblos als ersteres.

§. 107.

c. Nickeloxydul (NiO .)

1) Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande silberweiss ins Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht.

2) Das Nickeloxydul ist ein graues, sein Hydrat ein grünes Pulver. Beide sind an der Luft unveränderlich, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich.

3) Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich beim Glühen.

4) Schwefelwasserstoff schlägt saure Nickellösungen nicht, neutrale, wenn ihre Säure zu den stärkeren gehört, ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig nieder.

5) Schwefelammonium bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel (NiS), der in Schwefelammonium, namentlich wenn es freies Ammon enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat, meist eine bräunliche Farbe zeigt. Salzsäure nimmt das Schwefelnickel sehr schwierig, Königswasser aber beim Erwärmen leicht auf.

6) Kali und Natron bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag

von Nickeloxydulhydrat (NiO, HO). Kohlensaures Ammon löst denselben zu einer grünlichblauen Flüssigkeit auf, aus der Kali oder Natron den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7) *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, bewirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali oder Natron fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

8) *Cyankalium* bewirkt einen gelblich grünen Niederschlag von Cyannickel (NiCy), der von einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlichgelben Lösung von Cyannickel-Cyankalium ($\text{NiCy} + \text{KCy}$) aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist.

9) *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus seinen Lösungen.

10) *Salpetrigsaures Kali* unter Zusatz von Essigsäure fällt selbst concentrirte Nickellösungen nicht.

11) *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äusseren Flamme zu klaren Gläsern auf. Das Boraxglas ist heiss violett, erkaltet rothbraun, das Phosphorsalzglas ist heiss röthlich bis braunroth, erkaltet gelb oder röthlichgelb. In der inneren Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. Bei fortgesetztem Blasen vereinigt sich das Nickel, ohne zu einem Korn zu schmelzen, und das Glas wird farblos.

§. 108.

d. Kobaltoxydul (CoO).

1) Das metallische Kobalt ist röthlichgrau, schwach glänzend, ziemlich hart, kaum dehnbar, schwer schmelzbar, oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Glühen langsam, verhält sich zu Säuren wie Nickel.

2) Das Kobaltoxydul ist ein olivengrünes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

3) Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die nicht zu concentrirten Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen

das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Kobaltlösungen nicht, neutrale, wenn sie stärkere Säuren enthalten, ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes wasserhaltiges Schwefelkobalt (CoS). Dasselbe ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Salzsäure sehr schwer löslich, in Königswasser beim Erwärmen leicht löslich.

6) *Kali* und *Natron* bewirken in Kobaltlösungen blaue Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxyd missfarbig erscheinendes, alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat über. In Kali- und Natronlauge sind sie unlöslich, neutrales kohlen-saures Ammon aber löst sie vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in welcher eine etwas grössere Menge von Kali oder Natron einen blauen Niederschlag hervorbringt, während die Flüssigkeit noch violett bleibt.

7) *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie Kali, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge ein Theil des Kobalts als blaues basisches Salz gefällt wird. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

8) Setzt man zu einer Kobaltlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür (CoCy), der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fallen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blausäure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), so bildet sich Kobaltidecyankalium ($\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6 = \text{K}_3 \text{Ckdy}$), in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken.

9) *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte Kobaltoxydulauflösungen nicht.

10) Fügt man zu einer Kobaltoxydulauflösung salpétrigsaures Kali in nicht zu geringer Menge, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und stellt an einen gelinde warmen Ort, so scheidet sich bei concentrirteren Lösungen sogleich oder sehr bald, bei verdünnteren erst bei längerem Stehen alles Kobalt als salpétrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($\text{Co}_2 \text{O}_3, 3 \text{KO}, 5 \text{NO}_3, 2 \text{HO}$) in Gestalt eines schön gelben krystal-linischen Niederschlages ab. Die Bildungsweise desselben ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 6(\text{KO}, \text{NO}_3) + \bar{\text{A}} = \text{KO}, \bar{\text{A}} + 2 \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Co}_2 \text{O}_3, 3 \text{KO}, 5 \text{NO}_3 + \text{NO}_2$. Der Niederschlag

ist in reinem Wasser nur wenig, in Salzaufösungen und Weingeist nicht löslich. Mit Wasser gekocht, löst er sich, jedoch nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten klar bleibt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fallen (Fischer, Aug. Stromeyer). Treffliche Reaction, ausgezeichnet zur Unterscheidung des Nickels vom Kobalt.

11) *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Flamme zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem Kobaltgehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist eben so charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebenso, ist aber minder empfindlich.

§. 109.

e. Eisenoxydul (FeO).

1) Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgrau (im kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, höchst strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft und Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Enthält das Eisen Kohle, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwicklung zu salpetersaurem Oxydul, in der Wärme unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Oxyd. Bei kohlehaltigem Eisen entwickelt sich auch etwas Kohlensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche, humusartige Substanz ungelöst.

2) Das Eisenoxydul ist ein schwarzes, sein Hydrat ein weisses, im feuchten Zustande unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, endlich braunroth werdendes Pulver. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3) Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhaltig eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande gefärbt. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verwandeln sich in Oxyduloxysalze. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen Lackmus und werden beim Glühen zerlegt.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Auflösungen nicht, neutrale, wenn sie schwache Säuren enthalten, ebenfalls nicht oder doch nur ganz unvollständig mit schwarzer Farbe nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliches, an der Luft durch Oxydation rothbraun werdendes wasserhaltiges Eisensulfür (FeS). Höchst verdünnte Eisenoxydullösungen werden durch Zusatz von Schwefelammonium grün gefärbt, erst bei län-

gerem Stehen scheidet sich das Eisensulfür als schwarzer Niederschlag ab.

6) *Kali* und *Ammon* bewirken einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat (FeO, HO), der im ersten Augenblicke fast weiss erscheint, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft aber nach sehr kurzer Zeit schmutzig grün, zuletzt rothbraun wird. Ammonsalze verhindern die Fällung durch *Kali* theilweise, die durch *Ammon* ganz. Aus solchen unter Mitwirkung von Ammonsalzen erhaltenen alkalischen Eisenoxydullösungen schlägt sich, wenn sie an der Luft stehen, Eisenoxydhydrat nieder.

7) *Ferrocyankalium* bewirkt in Eisenoxydullösungen einen bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür ($\text{K, Fe}_3, \text{Cy}_2$), der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blau wird. Salpetersäure oder Chlor verwandeln ihn sogleich in Berlinerblau, $3 (\text{K, Fe}_3, \text{Cy}_2) + 4 \text{Cl} = 3 \text{K Cl} + \text{Fe Cl} + 2 (\text{Fe}_4 \text{Cy}_3)$.

8) *Ferridcyankalium* erzeugt einen prächtig blauen Niederschlag von Eisenferridcyanür ($\text{Fe}_3 \text{Cfdy}$). Derselbe ist vom eigentlichen Berlinerblau in der Farbe nicht verschieden. Er ist in Salzsäure unlöslich, *Kali* aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit. Bei sehr grosser Verdünnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens nur eine dunkelblaugrüne Färbung.

9) *Schwefelcyankalium* verändert oxydfreie Eisenoxydullösungen in keiner Weise.

10) *Kohlensaurer Baryt* fällt Eisenoxydullösungen in der Kälte nicht.

11) *Borax* löst Eisenoxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu gelben bis dunkelrothen Gläsern auf. Erkalten erscheinen dieselben farblos bis dunkelgelb. In der inneren Flamme werden die Perlen durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd bouteillengrün. Phosphorsalz verhält sich ähnlich, die Farbe seines Glases nimmt beim Erkalten noch stärker ab, die Reductionerscheinungen treten weniger deutlich ein.

§. 110.

f. Eisenoxyd ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$).

1) Das natürlich vorkommende krystallisirte Eisenoxyd ist stahlgrau, es giebt, wie auch alles künstlich dargestellte, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr rothbraun. Beide werden von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst. Das Hydrat leicht, das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig.

2) Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast weiss; die basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der Auflösungen ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und zersetzen sich beim Erhitzen.

3) *Schwefelwasserstoff* bewirkt in neutralen und sauren Lösungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff zersetzen sich nämlich gegenseitig. Der Wasserstoff entzieht dem Oxyd ein Drittel seines Sauerstoffs, damit Was-

ser bildend. Das Oxydsalz geht dadurch in Oxydulsalz über, der Schwefel des zersetzten Schwefelwasserstoffs scheidet sich aus. In neutralen Lösungen entsteht bei raschem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Schwärzung. In der Lösung von neutralem essigsäuren Eisenoxyd entsteht ein bleibender Niederschlag von Schwefeleisen.

4) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen, alles Eisenoxyd als schwarzes wasserhaltiges Eisensulfür (FeS), indem der Fällung eine Reduction zu Oxydulsalz vorausgeht. Bei grosser Verdünnung bewirkt das Reagens nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein zertheilte Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse des Eisensulfüres sind beim Eisenoxydul angeführt worden.

5) *Kali* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel, wie auch in Ammonsalzen unlösliche Niederschläge von Eisenoxydhydrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$).

6) *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von Eisenferrocyanid (Berlinerblau), (Fe_4, Cf_3).

7) *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydlösungen etwas dunkler rothbraun, bewirkt aber keinen Niederschlag.

8) *Rhodankalium* bringt in sauren Eisenoxydlösungen in Folge der Entstehung löslichen Eisenrhodanids eine höchst intensive blutrothe Färbung hervor. Zusatz von essigsäurem Natron vernichtet dieselbe. Salzsäure stellt sie wieder her. Mit Hilfe von diesem Reagens lässt sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, welche so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränderung darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in solchen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf einen Bogen weisses Papier stellt und von oben hineinsieht.

9) *Kohlensäurer Baryt* fällt schon in der Kälte alles Eisenoxyd als mit basischem Salz gemengtes Oxydhydrat.

10) Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhalten wie die Oxydulverbindungen.

§. 111.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Betrachtet man das Verhalten der einzelnen Oxyde der vierten Gruppe zu Kalilauge, so liegt der Gedanke nahe, dass man mit Hilfe derselben das im Ueberschusse der Kalilauge lösliche Zinkoxyd leicht von den darin unlöslichen Oxyden müsse trennen können. — Führt man aber den Versuch aus, so ergiebt sich leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltoxydul etc. nicht ganz unerhebliche An-

theile von Zinkoxyd niederfallen, so zwar, dass in dem alkalischen Filtrate dieses öfters nicht mehr nachzuweisen ist.

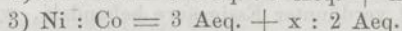
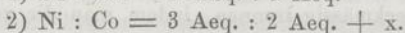
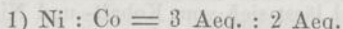
Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten Oxyde zu Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch hierbei zu der Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das Eisenoxyd müsse trennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul, sowie von Zinkoxyd. — Aber auch diese Methode, auf die gemengten Oxyde angewendet, ist ungenau, indem sich mit dem Eisenoxyd immer mehr oder weniger bedeutende Antheile der anderen Oxyde niederschlagen, so dass man bei Anwendung dieses Verfahrens kleine Mengen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann. —

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen Oxyde der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlen-sauren Baryts trennen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd, sowie von Mangan- und Nickeloxydul, und nur gemengt mit einer sehr geringen Menge von Kobaltoxydul niederschlägt.

Das Manganoxydul lässt sich vom Kobalt- und Nickeloxydul, sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefelmetalle mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst. — Fällt man alsdann die essigsäure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohre mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte und stark eingeeengte Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Kobalt lässt sich neben Nickel beim Behandeln mit Borax vor dem Löthrohre in der inneren Flamme meist mit Sicherheit erkennen, weniger einfach ist die Erkennung des Nickels neben Kobalt. Sie kann jedoch mit Sicherheit auf drei verschiedenen Wegen erreicht werden. Der erste besteht darin, dass man die beide Metalle enthaltende Lösung mit salpétrigsaurem Kali in nicht zu geringer Menge versetzt, dann Essigsäure zufügt, bis zur stark sauren Reaction und an einem mässig warmen Orte längere Zeit, mindestens einige Stunden lang, hinstellt. Es scheidet sich dann das Kobalt als salpétrigsaures Kobaltoxydkali ab; aus dem Filtrat kann das Nickel durch Natron oder Schwefelammonium gefällt werden. Der zweite besteht darin, dass man die ein wenig freie Säure enthaltende stark verdünnte salzsaure Lösung beider mit Chlor sättigt, kohlen-sauren Baryt im Ueberschuss zufügt und 24 Stunden stehen lässt. Das Kobalt wird unter diesen Verhältnissen als schwarzes Kobaltoxyd vollständig gefällt, während das Nickel gelöst bleibt, und, nach Ausfäll-

lung des Baryts durch Schwefelsäure, mit Natron niedergeschlagen werden kann. — Der dritte beruht auf der Anwendung von Cyankalium. — Cyannickel wie Cyankobalt lösen sich nämlich in Cyankalium auf. Das Cyannickel wird aber aus dieser Lösung durch Säuren ausgeschieden, das Cyankobalt nicht, wenn die Lösung freie Blausäure enthielt und erhitzt wurde ¹⁾. — Dieses Verhalten, d. h. das Entstehen eines Niederschlags in der unter den angegebenen Bedingungen bereiteten Auflösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium beim Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, zeigt die Anwesenheit des Nickels an. Was der Niederschlag sei, ob Cyannickel oder Kobaltidecyannickel, ist zum Zweck der Nickelerkennung ganz gleichgültig; man hat nur festzuhalten, dass kein Niederschlag entsteht, wenn Kobalt allein in der Lösung ist, da Kobaltidecyankalium von Salzsäure nicht zersetzt wird. Um die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge und überhaupt den Vorgang zu erklären, sind drei besondere Fälle ins Auge zu fassen, deren Verschiedenheit durch die ungleiche relative Menge des Nickels und Kobalts bedingt wird:



Wir bekommen demnach im ersten Falle in die Lösung 1 Aeq. Kobaltidecyankalium ($\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6$) und 3 Aeq. Cyannickel - Cyankalium $3(\text{Ni Cy}, \text{K Cy})$, und wenn wir dieser Lösung Salzsäure im Ueberschuss zusetzen, so erhalten wir, indem das Cyannickel-Cyankalium zersetzt wird, und das Kalium im Kobaltidecyankalium mit dem Nickel im Cyannickel seine Stelle tauscht, einen schmutzig grünen Niederschlag von Kobaltidecyannickel ($\text{Ni}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6$), der alles Nickel und alles Kobalt enthält; ausserdem bildet sich Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure. — Im zweiten Falle bekommen wir ebenfalls einen Niederschlag von Kobaltidecyannickel; dieser enthält aber jetzt wohl alles Nickel, nicht aber alles Kobalt, denn der Ueberschuss des Kobaltidecyankaliums wird ja nicht zersetzt. — Im dritten endlich entsteht ein Niederschlag von Kobaltidecyannickel, der alles Kobalt und einen Theil des Nickels enthält, gemengt mit unlöslichem Cyannickel, welches den Rest des Nickels enthält. Der erstere ist entstanden wie im Falle 1., das Cyannickel aber durch Zersetzung des überschüssigen Cyannickel-Cyankaliums. Es ergiebt sich hieraus aufs Deutlichste, dass Nickel immer eine nothwendige Bedingung zum Entstehen des Niederschlages ist, und dass daher ein solcher über seine Anwesenheit keinen Zweifel lassen kann.

¹⁾ Wobei sich aus dem anfangs entstehenden Cyankobalt - Cyankalium ($\text{K Cy}, \text{Co Cy}$) unter Mitwirkung der freien CyH und des überschüssigen K Cy Kobaltidecyankalium ($\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6$) bildet: $2(\text{Co Cy}, \text{K Cy}) + \text{K Cy} + \text{CyH} = (\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6) + \text{H}$.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man auf ersteres mit Ferridcyankalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium oder besser mit Rhodankalium prüft. — Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass die Oxyde der vierten Gruppe, ebenso wie die Thonerde, durch Alkalien nicht gefällt werden können, wenn in den Lösungen nichtflüchtige organische Substanzen (z. B. Zucker, Weinsteinsäure) enthalten sind.

§. 112.

Anhang zur vierten Gruppe: Uranoxyd (U_2O_3).

Das Uranoxyd ist ziegelroth, sein Hydrat gelb. Beim Glühen gehen beide in dunkelschwarzgrünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht, Schwefelammonium fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen dunkelbraunen, sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen, in Schwefelammonium nicht löslichen Niederschlag von Schwefeluran. — Ammon, Kali und Natron erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali. Kohlensaures Ammon bewirkt einen gelben Niederschlag von kohlen-saurem Uranoxyd-Ammon, der sich im Ueberschuss des Fällungs-mittels leicht löst. Kali oder Natron schlagen aus der Lösung alles Uranoxyd nieder. — Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte vollständig. Ferrocyankalium fällt rothbraun (sehr empfindlich). Phosphorsalz und Borax lösen in der äusseren Flamme zu gelben, erkaltet gelbgrünen, in der innern Flamme zu grünen Perlen.

§. 113.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

Eigenschaften der Gruppe. Die den angeführten Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind sowohl in verdünnten Säuren, als auch in alkalischen Schwefelmetallen ¹⁾ unlöslich, es werden daher die Lösungen dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoff bei neutraler, alkalischer und saurer Reaction vollständig niedergeschlagen.

Zu besserer Uebersicht bringen wir die Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

- 1) durch Salzsäure fällbare Oxyde, nämlich Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd;
- 2) durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde, als Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

¹⁾ Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

Auf das Blei muss bei beiden Abtheilungen Rücksicht genommen werden, da die Schwerlöslichkeit seiner Chlorverbindung Verwechslung mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd möglich macht, aber kein Mittel zu vollständiger Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand giebt.

Erste Abtheilung der fünften Gruppe: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

Besondere Reactionen.

§. 114.

a. Silberoxyd (Ag O).

1) Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich nicht beim Erhitzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure nicht.

2) Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in Wasser nicht ganz unlösliches, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff und metallisches Silber.

3) Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, farblos; am Licht werden viele schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* schlagen schwarzes, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliches Schwefelsilber (Ag S) nieder, welches von kochender Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

5) *Kali* und *Natron* fällen Silberoxyd in Form eines graubraunen Pulvers, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht, in Ammon aber leicht löslich ist.

6) *Ammon*, wenn es in ganz geringer Menge zu neutralen Silberoxydlösungen gesetzt wird, fällt Silberoxyd als braunen, im Ueberschuss des Ammons leicht löslichen Niederschlag. Saure Silberlösungen werden nicht gefällt.

7) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen einen weissen, käsig-niederschlag von Chlorsilber (Ag Cl). Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit nur bläulichweiss opalisirend erscheinen. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, etwas Chlorsilber auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden hornartigen Masse.

8) Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehbare Metallkugelchen ohne gleichzeitigen Beschlag.

§. 115.

b. Quecksilberoxydul (Hg_2O).

1) Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei -40°C ., siedet bei 360° . Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpetersäure zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirter heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2) Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3) Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen meist unter Zersetzung. Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt. Sie sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Vermischen mit viel Wasser in unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren, wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge von Quecksilbersulfür (Hg_2S). Einfachschwefelnatrium löst es unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifachschwefelnatrium ohne solche, zu Doppelt-Schwefelquecksilber auf; von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Quecksilbersulfür nicht, von Königswasser leicht zersetzt und gelöst.

5) *Kali* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge, ersteres von Quecksilberoxydul, letzteres von einem basischen Quecksilberoxydul-Ammoniak-salz, z. B. ($\text{NH}_3, \text{NO}_5 + 2\text{Hg}_2\text{O}$).

6) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Salpetersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — *Ammon* und *Kali* zersetzen das Quecksilberchlorür und scheiden schwarzes Oxydul daraus ab.

7) Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier u. dergl. gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet

die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8) *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen lässt, wenn man, nach dem Absetzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure kocht.

9) Werden wasserfreie Quecksilberverbindungen mit wasserfreier *Soda* innig gemengt und, mit einer Sodaschicht überdeckt, in einer ausgezogenen Glasröhre vor dem Löthrohre erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. Es legt sich oberhalb der erhitzten Stelle als grauer Sublimat an. Reibt man denselben mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen Quecksilbertheilchen zu grösseren Kügelchen.

§. 116.

c. Bleioxyd (PbO).

1) Das metallische Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt glänzend, weich, dehnbar, leicht schmelzbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, beschlägt es die Kohle mit gelbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concentrirter Schwefelsäure wird es, selbst in der Wärme, nur wenig angegriffen, verdünnte Salpetersäure dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen, leicht.

2) Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes, heiss roth erscheinendes, in Glühhitze zu einer glasartigen Masse schmelzbares Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Von Salpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst.

3) Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, meist farblos; die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim Glühen.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in kalten verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei (PbS). Von kochender Salpetersäure wird dasselbe zerlegt; alles Blei geht zuerst in salpetersaures Bleioxyd über, der grösste Theil des Schwefels scheidet sich ab, ein anderer wird in Schwefelsäure verwandelt. Diese zerlegt wiederum einen Theil des gebildeten salpetersauren Oxyds und bewirkt daher, dass bei der Lösung ausser dem abgeschiedenen Schwefel ein weisses Pulver, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd, zurückbleibt. — Enthält eine Bleilösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser, oder nach Abstumpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man eine Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, so entsteht ein rother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird.

5) *Kali* und *Ammon* fällen basische Salze in Form weisser Nie-

derschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kali schwer löslich sind. In Auflösungen von essigsauerm Bleioxyd bringt Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches drittelessigsaueres Bleioxyd bildet.

6) *Kohlensaures Natron* fällt basisch *kohlensaures Bleioxyd* [z. B. $5 (\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$] als weissen, im Uebermaass des Fällungsmittels, sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei (PbCl). Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei ($\text{PbCl}, 3\text{PbO} + \text{HO}$) verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich als in Wasser.

8) *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsauerm Bleioxyd (PbO, SO_3). Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefelsauerm Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd in etwas aufgenommen, kochende, concentrirte Salzsäure löst es schwierig, Kalilauge leichter auf. Auch in den Lösungen einiger Ammonsalze, namentlich der des essigsaueren Ammons, löst es sich ziemlich leicht, verdünnte Schwefelsäure fällt es wieder daraus.

9) *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (PbO, CrO_3).

10) Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkugeln. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

§. 117.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorverbindungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene Verhalten dieser Chlormetalle zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung als auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die drei Chlormetalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, oder übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem Wasser, so löst sich

das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Ammon, so wird das Quecksilberchlorür in schwarzes, basisches, im Ueberschuss des Ammons unlösliches Salz verwandelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus dieser Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei kleinen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons durch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässerigen Chlorbleilösung lässt sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken.

Zweite Abtheilung der fünften Gruppe. Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

Besondere Reactionen.

§. 118.

a. Quecksilberoxyd (HgO).

1) Das Quecksilberoxyd erscheint entweder hochroth, krystallinisch, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebend oder — aus der Lösung des salpetersauren Oxyds oder des Chlorids gefällt — als gelbes Pulver. Beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Von Salzsäure und Salpetersäure werden beide Modificationen aufgenommen.

2) Die Salze des Quecksilberoxyds verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung, Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid unzersetzt. Die Salze sind meistens farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und das schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3) Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird; ein Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Präcipitat von Quecksilbersulfid (HgS). Diese je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschlages unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie hat ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz (bei Quecksilberchlorid z. B. $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$) entsteht, welche dann, je nachdem sie mehr und mehr mit schwarzem Sulfid gemengt wird, den Niederschlag in den angeführten Nüancen erscheinen lässt. Das Quecksilbersulfid wird weder von Schwefelammonium, noch von Kali oder Cyankalium aufgenommen, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Schwefelkalium nimmt es vollständig auf, Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit.

4) *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder nur unvollständig ein; bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der welcher, bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5) *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie *Kali* bei Gegenwart von Salmiak, so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid - Quecksilberamid ($\text{Hg Cl} + \text{Hg N H}_2$).

6) *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberoxydsalzen gesetzt, eine Reduction zu Oxydul, in Folge welcher ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür ($\text{Hg}_2 \text{Cl}$) entsteht; im Ueberschuss zugefügt, entzieht es dem Quecksilber Sauerstoff und Säure oder den Salzbildner vollständig, es tritt wie bei dem Quecksilberoxydul eine Ausscheidung des Quecksilbers in metallischer Form ein. Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich durch Kochen mit Salzsäure zu Kügelchen vereinigen.

7) Zu metallischem *Kupfer* und mit *Soda* gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 119.

b. Kupferoxyd (Cu O).

1) Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlen-saurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefeliger Säure in schwefel-saures Oxyd.

2) Das Kupferoxydul ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschusse der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

3) Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4) Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfervitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösung noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6) *Kali* oder *Natron* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat geht dabei in Oxyd über.

7) *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlen-saures Kupferoxyd ($\text{CuO, CO}_2 + \text{CuO, HO}$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxyd übergehenden, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer bräunlichen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

8) *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, einen grünlich-blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammoniaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd $\text{NH}_3, \text{CuO} + \text{NH}_4\text{O, SO}_3$. Die blaue Färbung ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kali bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als schwarzes Oxyd gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten wie reines Ammon.

9) *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyan Kupfer (Cu_2, Cfy), bei sehr starker

Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali aber wird er zersetzt.

10) *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach einiger Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Etwas freie Säure beschleunigt die Reaction. — Giesst man eine Kupfer und etwas freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit in ein Platinschälchen (den Deckel des Tiegels) und bringt ein Stückchen Zink hinzu, so überzieht sich die blanke Platinfläche sehr bald mit einem, auch bei sehr verdünnten Lösungen deutlichen Kupferüberzug.

11) Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag regulinisches Kupfer, das man stets am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallfütterchen bleiben alsdann zurück.

12) Erhitzt man Kupfer, eine kupferhaltige Legirung oder eine sonstige Kupferverbindung in der inneren *Löthrohrflamme*, so färbt sich die äussere smaragdgrün. Zusatz von Chlorsilber steigert die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend.

13) *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Löthrohrflamme Kupferoxyd leicht. Die Perlen erscheinen heiss grün, kalt blau. In der inneren Flamme wird die Boraxperle farblos, die Phosphorsalzperle dunkelgrün; beide nehmen erstarrend braunrothe Farbe an.

§. 120.

c. Wismuthoxyd (Bi O_3).

1) Das metallische Wismuth ist röthlich-zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, schmilzt leicht, beschlägt beim Schmelzen auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefeliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2) Das Wismuthoxyd ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3) Die Wismuthsalze sind mit Ausnahme weniger (Chlorwismuth) nicht flüchtig, die meisten werden beim Glühen zersetzt. Sie sind farblos oder weiss, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze zerlegt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth (BiS_3). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5) *Kali* und *Ammon* fällen Wismuthoxydhydrat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6) *Kohlensaures Natron* fällt basisch *kohlensaures Wismuthoxyd*, BiO_3 , CO_2 , als weissen, voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7) *Chromsaures Kali* schlägt chromsaures Wismuthoxyd als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure löslich, in Kali unlöslich ist.

8) Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders charakterisirt, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* in saure lösliche und basische unlösliche Salze. Wird nämlich eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth (BiCl_3 , 2BiO_3) in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so muss man, um ihn hervorzurufen, den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen entfernen, ehe man Wasser zusetzt. Von den unter gleichen Umständen entstehenden basischen Antimonsalzen sind die Wismuthniederschläge durch ihre Unlöslichkeit in Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden.

9) Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen gelben Anflug von Oxyd.

§. 121.

d. Cadmiumoxyd (CdO).

1) Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers, lässt sich daher in einer Glasröhre leicht sublimiren. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem Rauche von Oxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2) Das Cadmiumoxyd ist ein gelbbraunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3) Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden beim Glühen zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium (CdS). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5) *Kali* bewirkt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat (CdO, HO).

6) *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges Ammon aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf.

7) *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd (CdO, CO_2). Ammonsalze verhindern die Fällung nicht. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht aufgenommen. Aus verdünnten Lösungen setzt sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen ab.

8) Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgange durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem braungelben Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

§. 122.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trockenem Wege lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz der Schwefelsäure

im Wasserbade verdampft und den Rückstand mit Wasser verdünnt. — Das Wismuthoxyd lässt sich durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Kupfer- und Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschusse löslich sind. Löst man den abfiltrirten Niederschlag auf einem Uhrglase in einem oder zwei Tropfen Salzsäure und setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung zur Bestätigung. — Die Gegenwart einer bedeutenderen Menge von Kupferoxyd verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese fast zur Trockne verdampft, ein wenig Essigsäure und dann Ferrocyankalium zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd lässt sich durch kohlen-saures Ammon bewerkstelligen; es werden jedoch kleinere Mengen von Cadmium auf diese Weise leicht übersehen. Sicherer ist die Trennung durch Cyankalium. Man versetzt die neutrale oder saure Lösung mit kohlen-saurem Natron, bis ein Niederschlag entsteht, fügt Cyankalium zu bis zur Wiederlösung, dann Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt und fügt, um etwa mit niedergefallenes Schwefelkupfer zu lösen, nöthigenfalls noch etwas Cyankalium zu. Die Ausscheidung des gelben Schwefelcadmiums lässt das Cadmium erkennen, das Kupfer kann aus dem Filtrat durch Salzsäure als Schwefelkupfer niedergeschlagen werden.

§. 123.

Anhang zur fünften Gruppe: Palladiumoxydul (PdO).

Das Palladium hat grosse Aehnlichkeit mit dem Platin. Seine Farbe ist etwas dunkler. Es schmilzt sehr schwer, läuft an der Luft in dunkler Glühhitze blau an, erhält aber stärker geglüht seinen Metallglanz und seine helle Farbe wieder. Es löst sich schwierig in reiner, etwas leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, sehr wenig in kochender concentrirter Schwefelsäure, leicht in Königswasser. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. Sauerstoff zu Oxydul und Oxyd. Letzteres entwickelt, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, Chlor und liefert Chlorürlösung. — Das Palladiumoxydul ist schwarz, sein Hydrat dunkelbraun, beide zerfallen, stark geglüht, in Sauerstoff und Metall. — Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser löslich, braun oder rothbraun, ihre Lösungen sind concentrirt rothbraun, verdünnt gelb, aus der des salpetersauren Oxyduls wird bei geringem Ueberschuss an Säure durch Wasser ein braunes basisches Salz gefällt. Beim Glühen werden sowohl die Sauerstoffsalze als das Chlorür zersetzt und hinterlassen Palladium. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen aus sauren oder neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür. Dasselbe löst sich nicht in Schwefelammonium, nicht in kochender Salzsäure, schwer in kochender Salpetersäure, leicht in Königswasser. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt: Kali braunes basisches, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz, — Ammon fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak (PdCl , NH_3), — Cyanquecksilber gelblichweisses, gelatinöses,

in Sal
erzeug
schlag
grüne
vitriol
dium,
aus g
in go
absol

Gold

den S
scher
in w
gena
aus a
Schw
dadu
lösen
fällt

unter
1)

2)

*) I

in Salzsäure und in Ammon lösliches Palladiumcyanür. — Zinnchlorür erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben eine erst rothe, dann braune, endlich grüne Lösung, welche bei Zusatz von Wasser bräunlichroth wird. Eisenvitriol bewirkt eine sich an die Wände absetzende Fällung von Palladium, — Jodkalium fällt schwarzes Palladiumjodür, — Chlorkalium fällt aus ganz concentrirten Lösungen Kalium-Palladiumchlorür ($KCl, PdCl$) in goldgelben, in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslichen, in absolutem Weingeist unlöslichen Nadeln.

§. 124.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxid, Antimonoxyd, Zinnoxid, Zinnoxidul, arsenige und Arseniksäure*).

Eigenschaften der Gruppe. Die den genannten Oxyden entsprechenden Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. Mit alkalischen Schwefelmetallen verbinden sie sich zu löslichen Schwefelsalzen, in welchen sie die Rolle der Sulfosäure spielen. Es werden daher oben genannte Oxyde, wie die der fünften Gruppe, durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen vollständig gefällt. Die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich aber von denen der fünften Gruppe dadurch, dass sie sich in Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. lösen und durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Wir bringen die Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

- 1) solche, deren entsprechende Schwefelungsstufen in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlsaurem Natron regulinische Metalle liefern, nämlich Goldoxyd und Platinoxid;
- 2) solche, deren entsprechende Schwefelverbindungen in kochender Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlsaurem Natron in Oxyde oder Säuren übergehen, welche sich mit dem Natron verbinden. Die angeführten Oxyde des Antimons, Zinns und Arseniks.

*) Die beiden Arseniksäuren werden bei den Säuren noch einmal aufgeführt. Sie wurden den Metalloxyden angereicht, weil das Verhalten des Schwefelarsens sie leicht mit einigen Oxyden der sechsten Gruppe verwechseln lässt, und weil man beim Gange der Analyse das Schwefelarsen stets mit Schwefelantimon, Schwefelzinn u. s. w. in einem Niederschlage erhält.

Erste Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 125.

a. Goldoxyd (AuO_3).

1) Das metallische Gold ist röthlichgelb, sehr glänzend, ziemlich weich, äusserst dehnbar, schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nicht, löst sich in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure nicht, wohl aber in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, z. B. in Königswasser. Die Lösungen enthalten Goldchlorid.

2) Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein kastanienbraunes Pulver. Beide werden durch Licht und Wärme reducirt, von Salzsäure leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxyd. Wasser scheidet es aus den Lösungen wieder ab.

3) Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Die Haloidsalze sind gelb, ihre Lösungen zeigen diese Färbung bis zu grosser Verdünnung. Alle werden beim Glühen mit Leichtigkeit zerlegt. Neutrale Goldchloridlösung röthet Lackmus.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen und sauren Lösungen alles Gold als schwarzes, in einfachen Säuren unlösliches, in Kali theilweise, in geschwefelten alkalischen Schwefelmetallen und in Königswasser vollständig lösliches Schwefelgold (AuS_2). Aus siedenden Lösungen fällt Schwefelwasserstoff metallisches Gold.

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag. Ein Uebermaass des Fällungsmittels löst ihn nur dann leicht wieder auf, wenn das Schwefelammonium überschüssigen Schwefel enthält.

6) *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirteren Lösungen, röthlich gelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je saurer die Lösung ist und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, um so mehr Gold bleibt gelöst.

7) Zinnchlorid enthaltendes *Zinnchlorür* erzeugt auch in höchst verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder ins Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von sogenanntem Goldpurpur (einer wasserhaltigen Verbindung von Zinnoxid-Goldoxydul mit Zinnoxid-Zinnoxidul: $\text{AuO}, \text{SnO}_2 + \text{SnO}, \text{SnO}_2 + 4\text{HO}$). Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8) *Eisenoxydulsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers, welches beim Drücken mit einer Messerklinge oder dergleichen Metallglanz zeigt, daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlichblau.

§. 126.

b. Platinoyd (PtO_2).

1) Das metallische Platin ist hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält Platinchlorid.

2) Das Platinoyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Sie sind in Salzsäure leicht, in Sauerstoffsäuren schwer löslich.

3) Die Platinoydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine gelbe Farbe. Das Platinchlorid ist rothbraun, seine Lösung bis zu grosser Verdünnung rothgelb; sie röthet Lackmus. Das Platinchlorid geht bei ganz schwacher Glühhitze in Platinchlorür, bei stärkerer in Platin über. Eine Platinchlorür enthaltende Platinchloridlösung ist tief dunkelbraun.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt aus sauren und neutralen, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen nach einiger Zeit schwarzbraunes Schwefel-Platin (PtS_2) nieder. Erhitzt man die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden. In Salzsäure, wie auch in Salpetersäure, ist das Schwefelplatin unlöslich, Königswasser nimmt es auf.

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag, von einem grossen Uebermaasse des Fällungsmittels wird er, wenn dieses überschüssigen Schwefel enthält, vollständig aufgenommen. Säuren fällen ihn aus dieser Lösung unverändert.

6) *Kali* und *Ammon* bewirken in nicht allzu verdünnten, mit etwas Salzsäure vermischten Platinlösungen gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche, im Ueberschusse der Fällungsmittel beim Erhitzen lösliche Niederschläge von Kalium- und Ammonium-Platinchlorid. Aus verdünnten Lösungen werden die Niederschläge erhalten, wenn man die mit Kali oder Ammon (oder auch mit Chlorkalium oder Chlorammonium) vermischte noch saure Lösung im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand mit schwachem Weingeist behandelt, bis die alkalischen Chlormetalle sich gelöst haben. — Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platinschwamm, das Kaliumplatinchlorid, Platin und Chlorkalium.

7) *Zinnchlorür* bewirkt in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür, eine intensive dunkelbraunrothe Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

8) *Eisenvitriol* fällt Platinchloridlösung nicht.

§. 127.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Reactionen des Goldes und Platins gestatten, wenigstens theilweise, sowohl eine Erkennung dieser Metalle bei Gegenwart vieler anderer Oxyde, als auch namentlich dann, wenn Platin und Gold sich in einer Lösung befinden. Im letzteren Falle dampft man entweder die Lösung mit Salmiak zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, um das Platin im Niederschlage, das Gold in Lösung zu bekommen, — oder man fällt das Gold mit Eisenchlorür und filtrirt nach längerem Stehen ab. Im Filtrat kann dann das Platin nach dem Eindampfen und nach Zusatz von Weingeist mit Salmiak nachgewiesen werden. Letztere Methode ist nur dann anwendbar, wenn beide Metalle als Chloride in Lösung sind.

Zweite Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 128.

a. Zinnoxidul (SnO).

1) Das metallische Zinn ist hell-grauweiss, stark glänzend, weich, dehnbar, knistert beim Biegen, oxydirt sich, an der Luft erhitzt, zu grauweissem Oxyd, beschlägt, auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, dieselbe weiss. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Chlorür, Königswasser je nach Umständen zu Chlorür und Chlorid, oder nur zu Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, concentrirte verwandelt es beim Erhitzen in schwefelsaures Oxyd. Mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es, namentlich beim Erwärmen, leicht, das gebildete weisse Oxyd löst sich nicht in der überschüssigen Säure.

2) Das Zinnoxidul ist ein schwarzes oder grauschwarzes Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Mit Cyankalium geschmolzen wird es reducirt. In Salzsäure ist es leicht löslich. Salpetersäure verwandelt es in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd.

3) Die Zinnoxidulsalze werden beim Erhitzen zerlegt; sie sind farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Die Zinnoxidulsalze ziehen begierig Sauerstoff aus der Luft an und gehen theilweise oder ganz in Oxydsalze über, daher wird die Lösung des Zinnchlorürs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig freie Säure vorhanden ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes Zinnchlorür klar in luftfreiem Wasser etc.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkel-

braunes wasserhaltiges Zinnsulfür (SnS). Dasselbe löst sich in Einfach-Schwefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwefeltem leicht. Aus dieser Lösung fallen Säuren gelbes Sulfid, gemengt mit Schwefel. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge. Säuren fallen aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure löst es unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; kochende Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Zinnoxyd.

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfür.

6) *Kali*, *Ammon*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* fallen weisses, voluminöses Zinnoxydulhydrat (SnO, HO), welches von überschüssigem Kali leicht aufgenommen wird, im Uebermaasse der anderen Fällungsmittel aber unlöslich ist. Dampft man die kalische Lösung rasch ein, so entsteht gelöst bleibendes Zinnoxyd-Kali, während metallisches Zinn niederfällt; dampft man dagegen langsam ein, so scheidet sich krystallinisches wasserfreies Oxydul ab.

7) *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder Zinnoxydullösungen, wenn denselben, ohne zu erwärmen, etwas Salpetersäure zugesetzt wird, einen Niederschlag oder eine Färbung von Goldpurpur (vergl. §. 125. 7).

8) Wird Zinnchlorür- oder Zinnoxydullösung zu überschüssiger *Quecksilberchloridsolution* gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem Quecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür.

9) Bringt man eine Zinnoxydul oder Zinnchlorür enthaltende Flüssigkeit mit einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid zusammen, so scheidet sich, durch Reduction des ersteren, sogleich ein Niederschlag von Berlinerblau ab. Diese Reaction, auf welche Löwenthal zuerst aufmerksam gemacht hat, ist äusserst empfindlich, aber nur dann entscheidend, wenn sonstige reducirende Substanzen nicht zugegen sind.

10) Werden Zinnoxydulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* oder besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohletheilen in einem Mörserchen mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen der Zinnkörnchen beschlägt sich die Kohle mit weissem Oxyd.

§. 129.

b. Zinnoxyd (SnO_2).

1) Das Zinnoxyd ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend braun werdendes Pulver. — Es bildet mit Säuren, Basen und Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen. — Das aus Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure

leicht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte — das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man es aber damit eine Zeit lang, so nimmt es Säure auf, giesst man nun den Ueberschuss der Säure ab und fügt Wasser zu, so löst es sich darin klar auf. — Kocht man diese Lösung, so scheidet sich das Metazinnsäurehydrat wieder ab, während beim Kochen einer mit Wasser stark verdünnten Lösung des Chlorids gewöhnliches Hydrat niederfällt.

2) Die Zinnoxysalze werden beim Glühen zersetzt und sind farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das Zinnchlorid ist eine an der Luft stark rauchende flüchtige Flüssigkeit.

3) *Schwefelwasserstoff* fällt aus sämtlichen sauren und neutralen Lösungen, besonders beim Erhitzen, einen bei überschüssiger Zinnoxylösung weissen, flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff matt gelben Niederschlag. Ersterer ist wohl ohne Zweifel (eine Analyse desselben ist nicht bekannt) bei Zinnchloridlösung Zinnchlorid-Zinnsulfid, letzterer ist wasserhaltiges Zinnsulfid (SnS_2). Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Das Zinnsulfid löst sich etwas schwer in reinem, nicht in kohlen-saurem Ammon, leicht in Kali, alkalischen Schwefelmetallen und in concentrirter kochender Salzsäure. Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Zinnoxid. Beim Verpuffen des Zinnsulfids mit salpetersaurem und kohlen-saurem Natron erhält man schwefelsaures Natron und Zinnoxid. Kocht man die Lösung des Zinnsulfids in Kali mit Wismuthoxyd, so bildet sich Schwefelwismuth und Zinnoxid, welches letztere in der kalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

4) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, ein Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt ihn mit Leichtigkeit auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

5) *Kali* und *Ammon*, *kohlen-saures Natron* und *kohlen-saures Ammon* bewirken weisse Niederschläge, welche je nach der Beschaffenheit der Lösung Zinnoxidhydrat oder Metazinnsäurehydrat sind. Beide lösen sich in überschüssigem Kali leicht.

6) Im Ueberschuss zugesetztes *schwefelsaures Natron*, *salpetersaures Ammon* (wie überhaupt die meisten neutralen Salze) fallen aus Zinnoxylösungen beider Art, sofern sie nicht zu sauer sind, alles Zinn als Oxyd- oder Metazinnsäurehydrat.

7) *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchlorid oder Zinnoxidsalz-Lösungen bei Abwesenheit von freier Säure weisses, gelatinöses Oxydhydrat, bei Gegenwart einer genügenden Menge von freier Salzsäure aber metallisches Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

8) Vor dem Löthrohre verhalten sich die Zinnoxidverbindungen wie die des Zinnoxiduls. — Auch beim Schmelzen in einer Glasröhre wird Zinnoxid durch Cyankalium leicht reducirt.

§. 130.

c. Antimonoxyd (Sb O_3).

1) Das metallische Antimon ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, leicht schmelzbar. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken, weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat, sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgiebt sich das Metallkorn mit einem Netz von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, concentrirtere in Antimonsäure; beide sind in Salpetersäure kaum löslich, doch finden sich in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür (Sb Cl_3) oder Chlorid (Sb Cl_5).

2) Das Antimonoxyd stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle, oder ein graulichweisses Pulver dar. Es schmilzt in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Von Salzsäure und Weinsäure wird es leicht, von Salpetersäure kaum merklich gelöst. Mit Cyankalium geschmolzen, wird es leicht reducirt.

3) Die Antimonsäure (Sb O_5) ist blassgelb, die Hydrate derselben sind weiss. Jene und diese röthen feuchtes Lackmuspapier, lösen sich in Wasser kaum, in Salpetersäure nicht, in erhitzter concentrirter Salzsäure ziemlich leicht zu einer Antimonsuperchlorid (Sb Cl_5) enthaltenden, bei Wasserzusatz sich trübenden Lösung. — Beim Glühen giebt die Antimonsäure Sauerstoff ab und geht in antimonsaures Antimonoxyd ($\text{Sb O}_3, \text{Sb O}_5$) über. Von den antimonsauren Salzen ist nur das Kali- und Ammonsalz in Wasser löslich, Säuren fällen aus den Lösungen Antimonsäurehydrat, Chlornatrium fällt antimonsaures Natron (§. 89. 2).

4) Die Salze des Antimonoxyps werden beim Glühen zum Theil zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen sich leicht und ohne Zerlegung. Die löslichen neutralen Antimonsalze röthen Lackmus; durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. So scheidet Wasser aus der Lösung des Antimonchlorürs in Salzsäure einen weissen, voluminösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederschlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $\text{Sb Cl}_3, 5 \text{ Sb O}_3$, ab. Weinsäure löst den Niederschlag mit Leichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie, vor dem Verdünnen mit Wasser, zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unter-

scheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umständen gebildeten basischen Wismuthsalzen.

5) *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimonoxyd aus neutralen Lösungen unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens nicht vollständig, aus sauren aber vollständig als orangerothes, Wasser enthaltendes Antimonsulfür (SbS_3) nieder. Der Niederschlag wird von Kali und von alkalischen Schwefelmetallen, besonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, von Ammon wenig, von doppelt-kohlensaurem Ammon aber, wenn er frei von eingemengtem Schwefel, sowie von Antimonsulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten Säuren ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Beim Erhitzen an der Luft geht er in ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. — Kocht man die kalische Auflösung des Antimonsulfürs mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst. Schmelzt man Schwefelantimon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Rhodankalium. Nimmt man die Operation in einem unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrchen, oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 131. 12), so bekommt man keinen Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. §. 131. 4), so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an der das Gemenge lag.

Aus der salzsauren Auflösung der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonsulfid (SbS_3). Dasselbe löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ammon leicht, ebenso in concentrirter kochender Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

6) *Schwefelammonium* bewirkt in Antimonoxydösungen einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid (SbS_3) nieder. Seine Orangefarbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

7) *Kali, Ammon, kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* schlagen aus den Lösungen des Antimonchlorürs oder einfacher Antimonoxysalze, nicht aber, wenigstens nicht sogleich, aus der Lösung des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd nieder, welches in einem Uebermaasse von Kali ziemlich leicht, in Ammon nicht, in kohlensaurem Kali nur in der Wärme löslich ist.

8) *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxydösungen, wenn sie keine freie Salpetersäure enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Bringt man einige Tropfen einer etwas freie Salz-

säur
eine
sung
von
oder
neue
emp
dure

in w
entw
Sau
oxy
bind
mo
Gas
Kor
and
und
aus
Flas
sche
dar
Kör
kalt
sich
schw
röhr
die
zu l
zenc

von
nä
tim
entl
mar
tror
übe
gies
ver

*)

säure enthaltenden Antimonlösung in ein Platinschälchen (die Innenseite eines Platintiegeldeckels) und legt ein kleines Stückchen Zink in die Lösung, so scheidet sich unter Wasserstoffentwicklung Antimon aus. Der von der Flüssigkeit bedeckte Theil des Platins färbt sich hierdurch braun oder schwarz selbst bei sehr verdünnten Lösungen, so dass ich diese neue Reaction als eine ebenso empfindliche wie charakteristische bestens empfehlen kann. — Durch kalte Salzsäure verschwindet der Fleck nicht, durch Erwärmen mit Salpetersäure sogleich.

9) Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd. Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas (SbH_3). Nimmt man diese Operation in einer Gasenbindungsflasche vor, verschliesst die Oeffnung derselben mit einem Kork, in welchen der eine Schenkel einer Glasröhre gepasst ist, deren anderer in eine fein ausgezogene, am Ende abgekneipte Spitze ausgeht*), und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das beim Verbrennen des Antimonwasserstoffs sich abscheidende, in derselben glühende Antimon bläulichgrün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flamme, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tief-schwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulichgrüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensauren Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in

*) Bei genauen Prüfungen ist der zur Marsh'schen Arsenprüfung gehörige Apparat (§. 131. 10) anzuwenden.

der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen erkennt man zunächst daran, dass er sich, wenn man ihn in der Röhre, durch welche noch Wasserstoff hindurchstreicht, erhitzt, nur bei höherer Temperatur verflüchtigt, dass das hierbei entweichende Wasserstoffgas nicht knoblauchartig riecht, dass es entzündet nur bei starkem Gasstrom auf Porzellan Flecken absetzt, und dass der Spiegel vor der Verflüchtigung zu kleinen glänzenden, mit der Loupe deutlich wahrnehmbaren Kügelchen schmilzt. — Eine sehr sichere Unterscheidung lässt sich ferner in der Art erzielen, dass man durch die den Anflug enthaltende Röhre einen ganz langsamen Strom trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet und den Spiegel mit einer einfachen Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, erhitzt. Das Antimon verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in kurzer Zeit. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

10) Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden (vergl. §. 130. 1).

§. 131.

d. Arsenige Säure (AsO_3).

1) Das metallische Arsen ist schwarzgrau, spiegelnd; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich mit Suboxyd überzieht; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, der von dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd herrührt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten verschlossenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt und legt sich über der erhitzten Stelle als glänzender schwarzer (in sehr dünnen Schichten braunschwarzer) Sublimat (als Arsenspiegel) an. — In Berührung mit Luft und Was-

ser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsensäure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

2) Die arsenige Säure stellt meistens entweder eine durchsichtige, glasartige oder eine weisse, porzellanartige Masse dar. Zerrieben erscheint sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man einen aus kleinen, glänzenden Octaëdern und Tetraëdern bestehenden Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure, sowie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

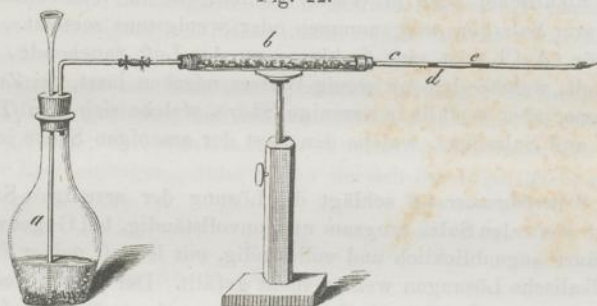
3) Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz, oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt. Das Arsenchlorür (AsCl_3) ist eine farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Wasser mischen lässt, bei Zusatz von viel Wasser aber zerfällt in arsenige Säure, welche sich zum Theil ausscheidet und Salzsäure, welche den Rest der arsenigen Säure in Lösung erhält.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösung der arsenigen Säure und die ihrer neutralen Salze langsam und unvollständig, bei Gegenwart einer freien Säure augenblicklich und vollständig, mit lebhaft gelber Farbe nieder. Alkalische Lösungen werden nicht gefällt. Der gelbe Niederschlag von arsenigem Sulfid (AsS_3) wird von reinen, von einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig, von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst ihn leicht. Beim Verpuffen desselben mit Soda und salpetersaurem Natron erhält man arseniksaures und schwefelsaures Natron. Beim Kochen einer alkalischen Lösung des arsenigen Sulfids mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen Soda unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplittchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein grosser Theil

des Arsens reducirt und ausgetrieben. Einen Theil des ausgetriebenen erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, sowie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Beim Zusammenschmelzen von Arsensulfür und kohlensaurem Natron entsteht zuerst Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenigsaures Natron ($2 \text{AsS}_3 + 4 \text{NaO}, \text{CO}_2 = 3 \text{NaS}, \text{AsS}_3 + \text{NaO}, \text{AsO}_3 + 4 \text{CO}_2$). Beim Erhitzen zerfällt das arsenigsaure Natron in Arsen und arsensaures Natron ($5 \text{AsO}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsO}_5$), das Arsensulfür-Schwefelnatrium in Arsen und Arsensulfid-Schwefelnatrium ($5 \text{AsS}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsS}_5$) und durch die Einwirkung des Wasserstoffs wird auch das arsensaure Natron in Natronhydrat, Arsen und Wasser übergeführt. Es wird somit alles Arsen ausgetrieben mit Ausnahme des in die Form des Arsensulfid-Schwefelnatriums übergegangenen, welches Sulfosalz durch Wasserstoff nicht zersetzt wird (H. Rose). — Diese Reductionsmethode giebt zwar sehr genaue Resultate, sie gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken (vergl. §. 130. 5). Dem Apparat giebt man folgende Einrichtung:

Fig. 22.



a ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Röhre mit Chlorcalcium, *c* die aus bleifreiem schwer schmelzbaren Glase bestehende Röhre, in welcher bei *d* das Glaspitterchen mit dem Gemenge liegt. Man erwärmt dieses, wenn der Apparat vollständig mit reinem Wasserstoffgas erfüllt ist, erst ganz gelinde, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, dann plötzlich sehr stark, am besten mit der Löthrohrflamme, um das Sublimiren unzersetzen Schwefelarsens zu verhüten. Bei *e* legt sich alsdann der Metallspiegel an. — Eine andere Methode, das Schwefelarsen in metallisches Arsen überzuführen, welche mit grösster Empfindlichkeit den Vorzug verbindet, Verwechslung des Arsens mit Antimon unmöglich zu machen, wird unter Nummer 12 dieses Paragraphen besprochen werden.

5) *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von arsenigem Sulfid. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-Schwefelammonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es aus dieser Lösung sogleich gefällt.

6) *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblichweisse Trübung, setzt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($3 \text{ AgO}, \text{ AsO}_3$). Derselbe entsteht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, wie auch in Ammon, auch in salpetersaurem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge Niederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon ab, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil er in dem entstandenen salpetersauren Ammon gelöst bleibt.

7) *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter denselben Umständen wie das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

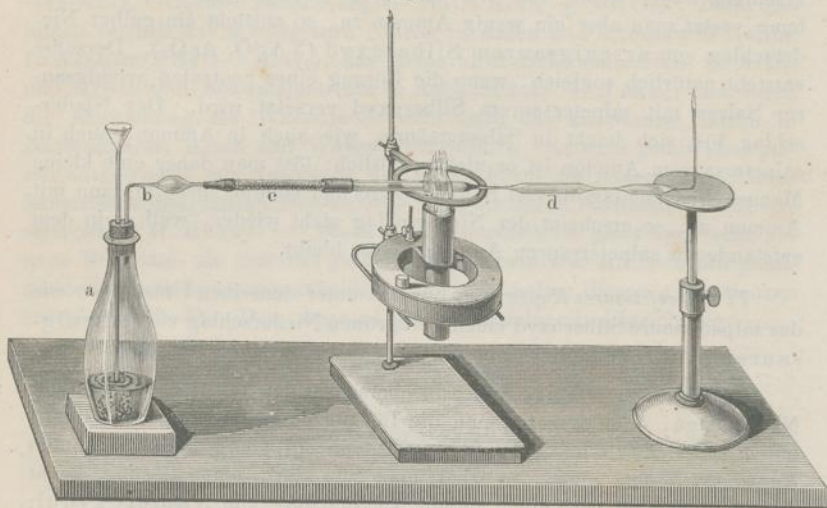
8) Löst man arsenige Säure in überschüssiger kaustischer Kali- oder Natronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis mit *ätzendem Kali* oder *Natron*, fügt alsdann ein wenig einer verdünnten *Kupfertriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung, kocht man, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; in der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction ist, wenn man nicht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der rothe Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht mehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge zugegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man von oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig sie in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, vor Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens geradezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und andere organische Substanzen aus Kupfersalzen auf die nämliche Art Kupferoxydul abscheiden.

9) Erhitzt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure mit einem blanken Kupferstreifen, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein grauer Ueberzug von metallischem Arsen, welcher sich, wenn er dicker wird, in schwarzen Schuppen auflöst (Reinsch).

10) Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder irgend eine Verbindung derselben mit *Zink*, *Wasser* und

Schwefelsäure zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger Arsenwasserstoff (AsH_3), auf welche sich bei Anwesenheit einer Antimonverbindung Antimonwasserstoffgas erzeugt (vergl. §. 130. 9). Diese Reaction ist geeignet, die kleinsten Mengen von Arsen nachzuweisen. Man bedient sich hierbei des in Fig. 23 abgebildeten oder eines ähnlich construirten Apparates*).

Fig. 23.



a ist die Entwickelungsflasche, *b* eine Kugel, in welcher sich mitgerissenes Wasser absetzt, *c* eine mit Baumwolle und Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre zum Trocknen des Gases. Dieselbe ist durch Kautschukröhren mit *b* und *d* verbunden. *d* sei im Lichten etwa 7 Millimeter weit

Fig. 24.



(s. Fig. 24) und bestehe aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase. Bei genaueren Versuchen ziehe man die Röhre so aus, wie es die Figur 23 zeigt. Man entwickle jetzt in *a* aus reinem granulirten Zink und mit 3 Thln. Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat einen gleichförmigen und mässigen Strom Wasserstoffgas. — Sobald man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Röhre *d* ausströmende Gas, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaigen Explosionen vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. — Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und

*) Ich adoptire gern die von Otto in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der Chemie empfohlene sehr zweckmässige Form des Marsh'schen Apparates.

dieses geschieht, indem man eine Schale von ächtem Porzellan wagerecht und in der Art in die Flamme hält, dass sich letztere auf der Fläche ausbreiten muss. Enthält das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, so entstehen bräunliche oder braunschwarze Arsenflecken auf dem Porzellan. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man bei genaueren Versuchen auch noch die in der Figur bezeichnete Stelle des Rohres *d* mit der Berzelius'schen Lampe oder der Gaslampe andauernd zum Glühen und erwartet, ob sich nicht an dem verengten Theile der Röhre ein Arsenanflug zeige. Hat man sich auf diese Weise überzeugt, dass das Wasserstoffgas rein ist, so giesst man durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit und spült dann die Röhre mit Wasser nach. Es ist dringend zu empfehlen, zuerst nur ganz wenig von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einzugiessen, denn enthält dieselbe irgend erhebliche Mengen von Arsen und man giesst etwas viel hinzu, so wird die Gasentwicklung oft so stürmisch, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

Enthält nun die eingegossene Flüssigkeit Arsen, so entwickelt sich alsbald mit dem Wasserstoff Arsenwasserstoff, welcher die Flamme, in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme verbrennenden Arsens, sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, gerade so wie das Antimon (vergl. S. 130. 9), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz, auch lassen sich die Arsenflecken von den Antimonflecken leicht unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron übergiesst (vergl. §. 130. 9), welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d* an der durch die Figur angedeuteten Stelle, so setzt sich hinter derselben, in dem verengten Theile, ein glänzender Arsenspiegel an, welcher dunkler und weniger silberweiss ist als ein Antimonspiegel, auch daran leicht erkannt werden kann, dass er sich im Wasserstoffstrom, ohne zuvor zu schmelzen, sehr leicht fortreiben lässt, und dass dabei das entweichende (unangezündete) Gas den charakteristischen Arsengeruch in hohem Grade annimmt. Entzündet man das Gas, während man den Spiegel in der Röhre erhitzt, so setzt die Flamme an eine hineingehaltene Porzellanschale schon bei ganz schwachem Gasstrom Arsenflecken ab.

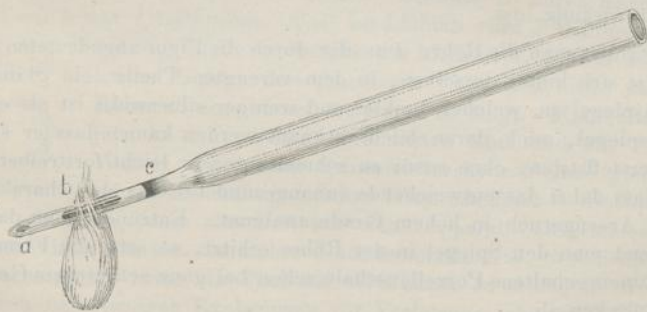
Die angegebenen Mittel genügen vollkommen, um Arsenflecken und Spiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, sie reichen aber oft nicht hin, um Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das Arsenwasserstoff streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen war, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangeröthes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche das Schwefelarsen, Schwefelantimon oder die Mischung beider enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas, ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon oben erwähnt, Alles aus der Röhre, war endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsobald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Salmiakgeist in das Röhren hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von Marsh zuerst angegeben.

11) Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrens (Fig. 25) ein Körnchen arsenige Säure (a), schiebt darüber ein durch

Fig. 25.

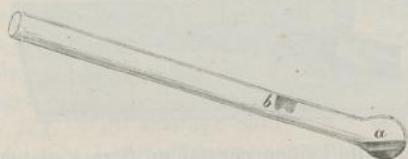


Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlen splitterchen *b* und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die glühende Kohle reducirt werden, bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschnei-

det und die Röhre in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

12) Werden arsenigsaurer Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockner *Soda* und *Cyankalium* zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (Fig. 26) und überschüttet sie mit der sechsfachen

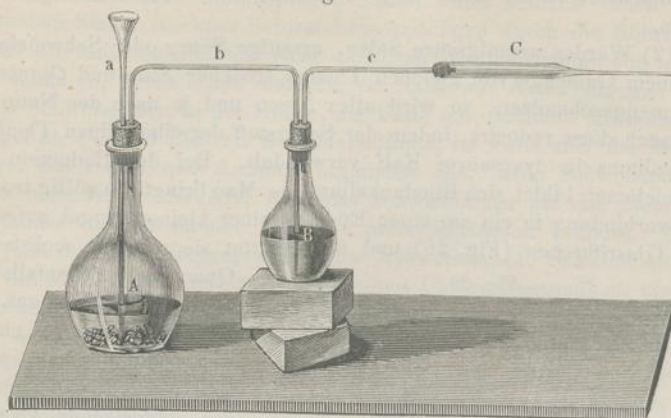
Fig. 26.



Quantität des ebenfalls völlig trocknen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Entweicht bei

gelindem Erhitzen der Mischung noch etwas Wasser, so führt man ein zusammengedrehtes Papierstreifchen in die Röhre, um sie davon völlig zu befreien. Der Versuch gelingt in der That nur dann gut und sicher, wenn man auf das Austreiben des Wassers, das Trocknen und Reinigen der Röhre die grösste Sorgfalt verwendet. Die Reduction erfolgt beim stärkeren Erhitzen mit der Gas- oder Spirituslampe, wobei man nicht zu früh aufhören muss, indem es oft eine kleine Weile dauert, bis sich das Arsen vollständig sublimirt hat. Der Spiegel, welchen man bei *b* erhält, ist von ausgezeichnete Reinheit. Man bekommt einen solchen aus allen den arsenigsaurer Salzen, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultats, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle bisher angegebenen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Die Empfindlichkeit der Reductionsmethode mit Cyankalium lässt sich ausserordentlich steigern, wenn man das Gemenge in einem Strome von trockenem kohlen-sauren Gas erhitzt. — Allen und jeden Anforderungen entsprechende Resultate bekommt man nach eigenen, in Gemeinschaft mit Dr. v. Babo angestellten Versuchen auf folgende Weise mit dem in Fig. 27 und 28 abgebildeten Apparat.

A ist eine geräumige Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalk-
Fig. 27.



stein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre *b* das Gas in den kleineren Kolben *B*, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat getrocknet wird. Die Röhre *c* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 28 in $\frac{1}{3}$ ihrer Länge abgebildet ist und welcher ich eine Weite von 8 Millimetern im Lichten zu geben pflege.

Fig. 28.



Wenn der Apparat zugerüstet ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsäure Salz mit 12 Thln. eines aus 3 Thln. Soda und 1 Thl. Cyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifenchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *de* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an irgend einem anderen Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiessen von Salzsäure einen mässigen Strom von Kohlensäure und trocknet das Gemenge aufs Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirituslampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden,

und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil *c* durch eine Gas- oder Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten Gas- oder grösseren Weingeistlampe das Gemenge, von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirte Arsen schlägt sich bei *h* nieder, während ein kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *c* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dieses geschehen, so schmelzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Man kann auf diesem Wege aus $\frac{1}{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

13) Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf *Kohle* der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichtsdestoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.

§. 132.

e. Arsensäure (AsO_5).

1) Die Arsensäure stellt eine wasserhelle oder weisse, an der Luft allmählig zerfliessende, in Wasser langsam lösliche Masse dar. Bei gelinder Glühhitze schmilzt sie ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sich verflüchtigt. Sie wirkt sehr giftig.

2) Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich. Löslich sind von den sogenannten neutralen Salzen nur die mit alkalischer Basis. Die meisten neutralen und basischen arsensauren Salze ertragen starke Glühhitze, ohne zerlegt zu werden. Die sauren Salze verlieren ihren Säureüberschuss, indem er in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt.

3) *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht, in angesäuerten aber bringt er einen gelben Niederschlag von Arsen-sulfid (AsS_3) hervor. Derselbe entsteht nie sogleich, in verdünnten Lösungen oft erst nach sehr langem Stehen, z. B. nach 24 Stunden. Seine Abscheidung wird durch Erwärmen begünstigt. Das Arsensulfid verhält sich zu den beim arsenigen Sulfid angegebenen Lösungs- und Zer-

setzungs-Mitteln wie dieses. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige Säure oder schwefligsaures Natron und etwas Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen als arseniges Sulfid gefällt.

4) *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Arsensulfid scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich, als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt.

5) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd (3 Ag O, As O_5), welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher ein wenig des Niederschlags in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag nicht wieder.

6) *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angeführten Umständen einen blaugrünlichen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd ($\text{As O}_5, 2 \text{ CuO, HO}$).

7) Zu *Zink* bei Gegenwart von Schwefelsäure, zu *Kupfer*, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthrohr* verhalten sich die arseniksauren Verbindungen wie die der arsenigen Säure. Bewerkstelligt man die Reduction der Arsensäure durch Zink in einem Platinschälchen, so färbt sich das Platin nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

8) Bringt man zu einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und nicht zu wenig Ammon die Lösung von Arsensäure oder die eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesia ($2 \text{ Mg O, NH}_4 \text{ O, As O}_5 + 12 \text{ aq.}$) aus.

§. 133.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Trennung und sichere Erkennung der in die zweite Abtheilung der sechsten Gruppe gehörenden Oxyde habe ich aufs Neue zum Gegenstande sorgfältigen Studiums gemacht und bin hierbei zu Resultaten gelangt, die ich in der That als völlig befriedigende bezeichnen kann. Ich werde im Folgenden zunächst die verschiedenen Wege bezeichnen, welche geeignet sind, Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen oder zu trennen, und sodann die Methoden besprechen, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen jedes einzelnen Metalles ermöglichen.

1) Hat man ein Gemenge von Schwefelzinn, Schwefelantimon und

Schwefelarsen, reibt man einen Theil desselben mit einem Theile trockenem kohlen-sauren Natron und einem Theile salpetersaurem Natron zusammen und trägt diese Mischung portionenweise in einen kleinen Porzellantiegel ein, in welchem man bei nicht zu starker Hitze 2 Theile salpetersaures Natron im Schmelzen erhält, so erfolgt Oxydation der Schwefelmetalle unter schwacher Verpuffung. Die geschmolzene Masse enthält Zinnoxid, arsensaures und antimonsaures Natron neben schwefelsaurem, kohlen-saurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron. Die Hitze darf nicht so sehr gesteigert und das Schmelzen nicht so lange fortgesetzt werden, dass aus dem salpetrigsauren Natron Aetznatron entsteht. — Behandelt man die auf einen Porzellanscherben ausgegossene Masse mit kaltem Wasser bis zum vollständigen Aufweichen derselben, so bleiben beim Abfiltriren Zinnoxid und antimonsaures Natron so gut wie vollständig zurück, während sich das arsensaure Natron mit den übrigen Salzen löst. Versetzt man diese Lösung mit Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction, dann mit einer genügenden Menge salpetersaurer Silberlösung, so entsteht gewöhnlich ein Niederschlag von Chlorsilber (wenn die Reagentien oder der Niederschlag der Schwefelmetalle eine Chlorverbindung enthalten hatten) und etwas salpetrigsaurem Silberoxyd, filtrirt man diesen ab und fügt vorsichtig verdünntes Ammon zu, so entsteht zunächst in der Berührungsschicht, bei vollständiger Neutralisation der freien Säure aber in der ganzen Flüssigkeit, der charakteristische rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Wäscht man das Filter, in dem sich das Zinnoxid und antimonsaure Natron befinden, einmal mit etwas Wasser, dann noch zweimal mit einer Mischung von Wasser und Weingeist zu gleichen Theilen, trocknet es, äschert es ein (was bei kleinen Mengen am besten gelingt, wenn man das zusammengedrehte Filterchen in einen spiralförmig gewundenen Platindraht steckt und dann in die äussere Hülle einer Flamme hält), bringt die Asche in eine unten zugeschmolzene, 5 bis 7^{mm} im Lichten weite, 8 bis 10 Centimeter lange Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, fügt etwa die vierfache Menge Cyankalium zu und erhitzt über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe, so wird das Zinnoxid und die Antimonsäure reducirt, und man erhält eine durch die feinertheilten regulinischen Metalle graue geschmolzene Masse. Taucht man die am unteren Theile noch rothglühende Röhre in ein mit kaltem Wasser gefülltes Proberohr, so springt der die geschmolzene Masse enthaltende Theil ab und sinkt zersplittert in dem Wasser zu Boden. Beim Erwärmen löst sich die Salzmasse leicht, und durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Abgiessen erhält man die Metalle rein. Giesst man jetzt das Wasser ab und erhitzt den Rückstand mit Salzsäure eben zum Kochen, so löst sich das Zinn oder ein Theil desselben unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür auf, welches man in der Lösung mittelst Quecksilberchlorids oder einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid leicht, sicher und auch dann entdecken kann, wenn nur eine Spur zugegen ist. — Er-

wärmt man den im Röhrechen gebliebenen Rückstand noch mehrmals mit Salzsäure, so wird alles oder fast alles Zinn gelöst, und es bleibt das Antimon mit schwarzer Farbe zurück. Erwärmt man letzteres mit Salzsäure unter Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salpetersäure, so löst es sich, und fügt man jetzt Schwefelwasserstoffwasser zu, so erhält man einen orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon. Bei kleinen Spuren ist aber dessen Farbe oft nicht deutlich, weil die Trennung von Zinn keine vollständige ist. Man lässt daher den Niederschlag des unreinen Schwefelantimons absitzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in ein wenig kochender Salzsäure, concentrirt die Lösung etwas und prüft sie dann im Platintiegeldeckel mit Zink, wodurch sogleich jeder Zweifel beseitigt und auch die kleinste Menge des Antimons entdeckt wird.

2) Anstatt das bei dem ersten Verfahren erhaltene Filter, auf welchem man das Zinnoxid und das antimonsaure Natron gesammelt hat, einzuäschern, kann man auch den darauf befindlichen Niederschlag in ein wenig heisser Salzsäure lösen, das Filter mit Wasser auswaschen, die Flüssigkeit etwas concentriren und dann in einem Platinschälchen mit einem Stückchen Zink zusammenbringen. Das Antimon giebt sich sogleich an der Braunschwarzfärbung des Platins zu erkennen, das Zinn findet man, indem man, wenn das Stückchen Zink beinahe ganz gelöst ist, die Flüssigkeit abgiesst, den Rückstand mit etwas Salzsäure erhitzt und die Lösung wie in 1) auf Zinnchlorür prüft.

3) Hat man etwas grössere Mengen von Zinnoxid und antimonsaurem Natron erhalten, so kann man sie auch durch Kochen mit concentrirter Natronlauge trennen, welche das Zinnoxid löst, das antimonsaure Natron aber zurücklässt. Zusatz von etwas Weingeist nach dem Kochen, so dass er dem Volumen nach etwa $\frac{1}{4}$ der ganzen Flüssigkeit beträgt, ist zweckmässig, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. Das Auswaschen des Niederschlages muss aus demselben Grunde mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Weingeist geschehen. Dampft man die alkalische Lösung ein, um den Weingeist zu verjagen, fügt dann Salzsäure und zuletzt Schwefelwasserstoff zu, so wird das Zinn als Schwefelzinn gefällt, während man das Antimon auf gleiche Weise aus der salzsauren Lösung des antimonsauren Natrons niederschlagen kann. —

4) Behandelt man die gemengten Schwefelmetalle mit rauchender Salzsäure, so löst sich das Schwefelantimon und das Schwefelzinn, während das Schwefelarsen fast vollständig ungelöst bleibt. Behandelt man es mit Ammon und verdampft die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlen-saurem Natron, so lässt sich aus dem Rückstande mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom leicht ein Arsenspiegel erhalten. Die das Zinn und Antimon enthaltende Lösung kann man nach 2) behandeln. Bei grossem Antimonüberschuss kann man dieselbe auch mit anderthalb-kohlen-saurem Ammon im Ueberschuss versetzen und kochen. Es löst sich alsdann ein grosser Theil des Antimons, während wenig An-

timonoxyd enthaltendes Zinnoxyd zurückbleibt. In diesem kann nun das Zinn um so leichter nach der in 1) angegebenen Methode nachgewiesen werden (Bloxam).

5) Bei Analyse von Metalllegirungen erhält man öfters Zinnoxyd und Antimonoxyd zusammen als in Salpetersäure unlöslichen Rückstand. — Sind die Mengen bedeutend, so kann man das Antimonoxyd mit Weinsteinsäure ausziehen und in der Lösung durch Schwefelwasserstoff erkennen, das Zinnoxyd aber mittelst Cyankaliums reduciren; sind sie gering, so empfehle ich das in 1) angegebene Verfahren. — Eine vollständige Trennung beider Oxyde wird erzielt, wenn man dieselben im Silbertiegel mit Natronhydrat schmelzt, die Masse mit Wasser aufweicht und (dem Volumen nach) $\frac{1}{3}$ Weingeist zusetzt. Man erhält so das Zinnoxyd als Zinnoxydnatron in Lösung, während das antimonsaure Natron zurückbleibt (H. Rose).

6) Dass man Arsen und Antimon auch durch Behandlung des bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegels mit Schwefelwasserstoff und Trennung der erzeugten Schwefelmetalle mit salzsaurem Gas scheiden und neben einander erkennen kann (§. 131. 10), rufe ich hier ins Gedächtniss, — aber auch auf folgende Art lassen sich Antimon und Arsen, wenn sie als Wasserstoffverbindungen gemengt sind, trennen. Man leitet die mit überschüssigem Wasserstoff gemengten Gase (nachdem man sie, um Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, durch eine Röhre geführt hat, die mit verdünnter Bleizuckerlösung benetzte Glassplitter enthält) in langsamem Strome in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Alles im Gase enthaltene Antimon fällt als schwarzes Antimon-silber nieder, während das Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und in dieser — nach Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure — leicht nachgewiesen werden kann.

Zinnoxydul und Zinnoxyd lassen sich in der Art neben einander erkennen, dass man eine Probe der beide enthaltenden Lösung mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder einer Mischung von Ferridcyanalium und Eisenchlorid auf Oxydul, eine andere aber durch Eingiessen in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron auf Oxyd prüft.

Antimonoxyd lässt sich neben Antimonsäure entdecken, indem man die Lösung beider in Natron- oder Kalilauge, nachdem man einen Ueberschuss letzterer nöthigenfalls mit Salpetersäure theilweise abgestumpft hat, mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Enthält die Flüssigkeit nur Antimonsäure, so besteht der hervorgebrachte Niederschlag aus antimonsaurem Silberoxyd und aus freiem Silberoxyd und löst sich in Ammon vollständig zu einer Flüssigkeit auf, aus der Salpetersäure Antimonsäurehydrat fällt, — enthält dagegen die Flüssigkeit auch Antimonoxyd, so bleibt beim Behandeln des Niederschlages mit Ammon ein tief-schwarzer Rückstand ungelöst (H. Rose).

Arsenige Säure und Arsensäure lassen sich in Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden. Enthält der Nie-

erschlag wenig arsensaures und viel arsenigsaures Silberoxyd, so lässt sich ersteres nur dann erkennen, wenn man vorsichtig höchst verdünnte Salpetersäure tropfenweise zufügt, durch welche zunächst das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gelöst wird.

Besser noch findet man kleine Mengen von Arsensäure neben arseniger Säure mittelst einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon. Den entstehenden Niederschlag kann man in der Art weiter prüfen, dass man ihn in ganz wenig Salpetersäure löst, salpetersaures Silberoxyd und dann ganz vorsichtig verdünntes Ammon zufügt, wodurch braunrothes arsensaures Silberoxyd entstehen muss. — Arsenige Säure lässt sich neben Arsensäure auch an der durch erstere zu bewirkenden Reduction des Kupferoxyds leicht erkennen. — Soll die Schwefelungsstufe eines Schwefelarsens ermittelt werden, so kocht man die kalische Lösung desselben mit Wismuthoxydhydrat, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und prüft nun, ob das Filtrat arsenige Säure oder Arsensäure enthält. Will man diese Prüfung mit Silber vornehmen, so kann man auch das Schwefelarsen in Ammon lösen, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzen, das Schwefelsilber abfiltriren und nun durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure prüfen, ob man einen gelben oder braunrothen oder einen aus beiden gemischten Niederschlag bekommt.

§. 134.

Anhang zur sechsten Gruppe: Molybdänsäure.

Das Molybdän ist silberweiss, das Molybdänoxidul (MoO) schwarz, das Oxyd (MoO_2) dunkelbraun. Alle gehen an der Luft erhitzt oder mit Salpetersäure behandelt in Molybdänsäure (MoO_3) über. — Diese stellt eine weisse, poröse Masse dar, welche sich in Wasser zu feinen Schüppchen zertheilt, sie schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich in geschlossenen Gefässen erst bei sehr hoher Temperatur, an der Luft schon in Rothgluth und sublimirt zu durchsichtigen Blättchen und Nadeln. Die ungeglühte Säure löst sich in Säuren. Die Lösungen sind farblos, färben sich in Berührung mit Zink oder Zinn erst blau, dann grün, endlich unter Fällung von Oxydul schwarz, durch Digestion mit Kupfer (durch Reduction der Säure zu Oxyd) roth. Ferrocyankalium erzeugt einen rothbraunen, Galläpfelaufguss einen grünen Niederschlag. Wenig Schwefelwasserstoff färbt die Lösungen blau, mehr fällt braunschwarz; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint anfangs grün, setzt aber beim Stehen und Erwärmen noch braunschwarzes Dreifach-Schwefelmolybdän (MoS_3) ab. Der Niederschlag löst sich in alkalischen Schwefelmetallen, Säuren schlagen aus den entstandenen Sulfosalzen die Sulfosäure (MoS_3) wieder nieder. Beim Glühen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpetersäure geht das Schwefelmolybdän in Molybdänsäure über.

Die Molybdänsäure wird von den Lösungen reiner und kohlenaurer Alkalien leicht aufgenommen; aus den concentrirteren Lösungen fallen

Schv
grös
Alka
auf
ten

falle
gen
heis
Bes
mit

die
Cha
wel
nah
ters
die
alk
sch
leic
Ver
nen
kali
Ver

übe
ein

I.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure Molybdänsäure, welche sich bei grösserem Säurezusatz wieder löst. Die Lösungen der molybdänsauren Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt und geben dann auf Zusatz von Säuren einen braunschwarzen Niederschlag. — Das Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure und Ammon siehe §. 143. 11.

B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale.

§. 135.

Die Reagentien, welche zur Ausmittlung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende, und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgrenzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der unorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir hier in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit giebt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen beim Glühen in kohlen saure Verbindungen über.

Wie es bei den Basen geschehen ist, so soll auch hier eine Totalübersicht aller in das Buch aufgenommenen Säuren der Betrachtung der einzelnen vorangehen.

§. 136.

Uebersicht der Säuren.

I. Unorganische Säuren:

Erste Gruppe.

- Abtheilung a. Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).
- Abtheilung b. Schwefelsäure (Kieselfluorwasserstoffsäure).
- Abtheilung c. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.
- Abtheilung d. Kohlensäure, Kieselsäure.

Zweite Gruppe:

Chlor und Chlorwasserstoffsäure, Brom und Bromwasserstoffsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Cyanwasserstoffsäure nebst Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoffsäure (salpetrige und unterchlorige Säure).

Dritte Gruppe:

Salpetersäure, Chlorsäure.

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe:

Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure (Traubensäure).

Zweite Gruppe:

Bernsteinsäure, Benzoësäure.

Dritte Gruppe:

Essigsäure, Ameisensäure.

I. Unorganische Säuren.

§. 137.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

- 1) Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Baryen hingewiesen wird, nämlich arsenige Säure, Arseniksäure und Chromsäure (anhangsweise werden aufgeführt: selenige, schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird, sowie Jodsäure).
- 2) Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind. Von den hier in Betracht kommenden Säuren gehört in diese Abtheilung nur die Schwefelsäure (anhangsweise wird aufgeführt: Kieselfluorwasserstoffsäure).
- 3) Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure, scheinbar ohne Zersetzung, löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsäuren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig abgeschieden werden können. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure und Fluorwasserstoffsäure. (Die Oxalsäure wird, wenn

gleich sie auch bei den organischen Säuren betrachtet werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt).

- 4) Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Zersetzung (unter Abscheidung der Säure) löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

Erste Abtheilung

der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

§. 138.

a. Die arsenige Säure und die Arseniksäure werden, wie wir oben gesehen haben, durch Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass die denselben entsprechenden Schwefelungsstufen abgeschieden werden. Sie sind dieses Verhaltens wegen, welches eher eine Verwechslung derselben mit Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, bei den Basen aufgeführt worden (siehe §. 131 und §. 132).

b. Chromsäure (CrO_3).

1) Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse, oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfließt sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothbrauner, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2) Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die mit alkalischen Basen sind feuerbeständig, in Wasser löslich; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der sauren roth. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung eines neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Mineralsäure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothe über.

3) Schwefelwasserstoff reducirt die Chromsäure, leicht wenn sie frei, schwieriger wenn sie gebunden in Lösung ist, in der Art, dass Chromoxyd, Wasser und Schwefelsäure gebildet werden und Schwefel sich abscheidet. Durch Erwärmen wird die Zersetzung begünstigt. Ist keine freie Säure vorhanden, so erhält man einen grünlichgrauen Niederschlag, ein Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel. Bei Anwesenheit von freier Säure aber erhält man einen weit geringeren Niederschlag von reinem Schwefel. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit durch das entstandene Chromoxydsalz grün, weshalb man leicht zu der Meinung kommt, der Niederschlag selbst sei grün.

4) Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer Mittel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, durch Erhitzen mit *Chlorwasserstoffsäure*, besonders bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd entweichen), durch metallisches *Zink*, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Kleesäure* u. s. w. Alle diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben Farbe der Lösung in die grüne des Oxydsalzes sehr deutlich charakterisirt.

5) *Chlorbaryum* erzeugt einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO , CrO_3).

6) *Salpetersaures Silberoxyd* bringt einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure und in Ammon löslichen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd (AgO , CrO_3) oder in sauren Lösungen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd (AgO , 2CrO_3) hervor.

7) *Essigsäures Bleioxyd* fällt chromsaures Bleioxyd (PbO , CrO_3) als gelben, in Kali löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das gelbe neutrale Salz in basisches rothes (2PbO , CrO_3) über.

8) Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem* und *salpetersaurem Natron* geschmolzen, und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure mehr roth wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück, sofern sie nicht in dem aus dem salpetersauren Natron entstehenden Aetznatron löslich sind.

§. 139.

Bemerkungen. Die Chromsäure wird stets bei der Prüfung auf Basen als Chromoxyd gefunden, da sie ja durch Schwefelwasserstoff in dasselbe verwandelt wird. Eine weitere Untersuchung darauf ist häufig der charakteristischen Farbe der Lösung wegen kaum mehr nöthig. Hat man Grund, auf Chromsäure zu schliessen, und sind gleichzeitig Metalloxyde in Lösung, so zieht man die Reduction der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol, oder mit schwefliger Säure der mit Schwefelwasserstoff vor. Die Reactionen mit Silber- und Bleisalzen geben in wässrigen Lösungen sichere Bestätigung.

§. 140.

Anhang zur ersten Abtheilung.

a. *Selenige Säure* (SeO_2). Die sublimirte wasserfreie Säure stellt weisse vierseitige Nadeln, das Hydrat dem Salpeter ähnliche Krystalle dar, beide lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit. — Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Was-

ser lös
nur da
legt di
In der
fel wa
gelben
dersch
freie S
löslich
rür oc
dersch
hitzt,
einen

b
loses,
res G
den C
der L
Salze
sis in
mane
Alle
schw
Chlor
schla
es bi
Entw
Spur
sche,
stoff.
derl
schw
saur
amy
u. s.
einig

Zust
Lös
fligs
mar
Salz
—
den
sch
Fr

ser löslich; alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure leicht, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. Salzsäure, selbst kochende, zerlegt die selenigsauren Salze nicht, Schwefelsäure in der Hitze leicht. — In der Lösung der selenigen Säure oder ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart freier Salzsäure) einen in der Kälte gelben, beim Erwärmen rothgelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelselen, — Chlorbaryum (wenn vorhandene freie Säure abgestumpft wird) einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, — Zinnchlorür oder schweflige Säure einen rothen, in der Wärme grauen Niederschlag von Selen. — Auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, entwickeln die selenigsauren Salze Selen und verbreiten dabei einen charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

b. Schweflige Säure (SO_2). Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, schweflige Säure, Chlorwasser löst die meisten zu schwefelsauren Salzen. Chlorbaryum fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. Schwefelwasserstoff zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Entwickelt man Wasserstoffgas aus Zink und Salzsäure und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff, daher färbt und fällt das Gas eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlags versetzte Bleizuckerlösung schwarz. — Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel, sie reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilberchlorid (zu Chlorür), entfärbt Jodamylum, fällt eine Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid blau u. s. w. — Mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür entsteht nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür.

c. Unterschweiflige Säure (S_2O_2). Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschweifligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. — Setzt man Schwefelsäure oder Salzsäure zur Lösung eines unterschweifligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trüb, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. Erwärmen begünstigt diese Zersetzung. —

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unerschweifigsauren Salzes löslichen Niederschlag von unerschweifigsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unerschweifigsaures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag.

d. Jodsäure (JO_5). Weisse, sechsseitige Tafeln, zerfällt bei mässiger Hitze in Joddampf und Sauerstoff, in Wasser leicht löslich. Die Salze werden beim Glühen zersetzt und zerfallen entweder in Sauerstoff und Jodmetall, oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd, nur die mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser. *Chlorbaryum* fällt aus der Lösung der jodsauren Alkalien weissen, in Salpetersäure löslichen jodsauren Baryt, *salpetersaures Silberoxyd* weisses, körnig-krystallinisches jodsaures Silberoxyd, welches sich in Ammon leicht, in Salpetersäure wenig löst, *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Jodsäure und ihrer Salze zuerst Jod, welches sich dann in Jodwasserstoffsäure löst; bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit unter Schwefelabscheidung, indem das Jod in Jodwasserstoff übergeht. — *Schweflige Säure* fällt Jod, welches bei Ueberschuss der schwefligen Säure in Jodwasserstoff übergeht.

Zweite Abtheilung

der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

§. 141.

Schwefelsäure (SO_3).

1) Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine weisse, federartig krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse; das Schwefelsäurehydrat eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit. Beide verkohlen organische Substanzen. Mit Wasser vereinigen sie sich unter bedeutender Temperaturerhöhung — die wasserfreie Säure mit Zischen — in allen Verhältnissen.

2) Die schwefelsauren Salze sind grösstentheils in Wasser löslich, die unlöslichen sind meistens weiss, die löslichen im krystallisirten Zustande meist farblos. Die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden werden beim Glühen nicht zersetzt.

3) *Chlorbaryum* erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze bis zu ausserordentlicher Verdünnung einen feinpulverigen, schweren, weissen, in Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO , SO_3). Aus sehr verdünnten Flüssigkeiten schlägt er sich erst bei längerem Stehen nieder.

4) *Essigsäures Bleioxyd* fällt schwefelsaures Bleioxyd (PbO ,

SO₂) als schweren, weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in heisser concentrirter Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag.

5) Die in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen der Schwefelsäure mit alkalischen Erden werden beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* in kohlensaure Salze, schwefelsaures Bleioxyd hingegen wird in reines Oxyd verwandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. — Auch beim Kochen mit concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien zerlegen sich die schwefelsauren alkalischen Erden und das schwefelsaure Bleioxyd in unlösliche kohlensaure Salze und lösliches schwefelsaures Alkali.

6) Schmelzt man schwefelsaure Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Löhthohrflamme, so wird die Schwefelsäure reducirt und Schwefelnatrium gebildet, welches an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die Probe sammt dem Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, befeuchtet und etwas Säure zusetzt. Nimmt man dieses Befeuchten auf einem blanken Silberbleche (einer gescheuerten Münze) vor, so entsteht alsobald ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure ist durch die charakteristische und äusserst empfindliche Reaction mit Barytsalzen fast von allen Säuren am leichtesten zu erkennen. Man hat sich nur zu hüten, dass man nicht Niederschläge von Chlorbaryum, besonders aber von salpetersaurem Baryt, welche entstehen, wenn wässrige Lösungen dieser Salze mit Flüssigkeiten, die viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, vermischt werden, für schwefelsauren Baryt hält. Diese Niederschläge verschwinden sogleich beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser und sind daher von schwefelsaurem Baryt überaus leicht zu unterscheiden. — Freie Schwefelsäure entdeckt man neben gebundener, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit ganz wenig Rohrzucker versetzt und in einem Porzellanschälchen bei 100° C. eintrocknet. War freie Schwefelsäure zugegen, so bleibt ein schwarzer oder bei höchst geringen Mengen schwarzgrüner Rückstand. Andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker nicht in dieser Weise (Runge).

§. 142.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Stark saure Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin sich ganz — als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff — verflüchtigend, beim Abdampfen in Glas dies ätzend, mit Basen Wasser und Kieselfluormetalle bildend, welche grossentheils in Wasser löslich sind, Lackmus röthen und beim Glühen in Fluormetalle und Fluorkiesel zerfallen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch *Chlorbaryum*

krystallinisch (§. 94. 6), durch Chlorstrontium und essigsäures Bleioxyd nicht gefällt, *Kalisalze* fallen durchscheinend gelatinöses Kieselfluorkalium, *Ammon* im Ueberschuss fällt Kieselsäurehydrat unter Bildung von Fluorammonium. Erwärmt man Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure in einem mit Glas bedeckten Platingefäss, so wird das Glas geätzt (§. 147. 5).

Dritte Abtheilung

der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

§. 143.

a. Phosphorsäure (PO_5).

1) Der Phosphor ist ein farbloser, fettglänzender, durchscheinender, fester Körper, von 2,089 specif. Gewicht. Er wirkt innerlich genommen sehr giftig, schmilzt bei 45°C . und siedet bei 290°C . Durch Einwirkung des Lichtes wird der unter Wasser aufbewahrte Phosphor erst gelb, dann roth, endlich überzieht er sich mit einer weissen Rinde. — Kommt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung, so riecht er knoblauchartig, leuchtet im Dunkeln und stösst Dämpfe von phosphoriger Säure aus, in welche er allmähig gänzlich übergeht. — Der Phosphor entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, welche sich grösstentheils als weisser Rauch in die Luft verbreitet. — Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen ziemlich leicht auf. Die Lösungen enthalten anfangs neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Salzsäure löst den Phosphor nicht. Kocht man ihn mit Kali- oder Natronlauge oder mit Kalkmilch, so entstehen unterphosphorigsaure und phosphorsaure Salze, während selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht.

2) Die Phosphorsäure stellt im wasserfreien Zustande eine weisse, dem Schnee ähnliche, an der Luft rasch zerfliessende, mit Wasser zischende und sich darin lösende Masse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verbindungen und zwar folgende: Mit drei Aequivalenten Wasser oder Basis gewöhnliches Phosphorsäurehydrat oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, mit 2 Aeq. Wasser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder metaphosphorsaure Salze. Da in der Natur und bei Analysen nur dreibasisch phosphorsaure Verbindungen vorzukommen pflegen, so besprechen wir diese allein ausführlich und behandeln die zwei- und einbasische Phosphorsäure in einem Anhang in kürzerer Fassung.

3) Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure ($\text{PO}_5, 3 \text{HO}$) stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupdicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es, je nachdem 1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- oder Meta-Phos-

phorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen Platinschale verflüchtigt sich das gewöhnliche Phosphorsäurehydrat, wenn es rein ist, zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4) Die dreibasisch phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden beim Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisches Wasser oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten, in metaphosphorsaure Salze verwandelt. — Von den dreibasisch phosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base im neutralen Zustande in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmelzt man pyro- oder metaphosphorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse die Phosphorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5) *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der neutralen oder basischen phosphorsauren Salze, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen, in Chlorammonium schwer löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt [$2 \text{BaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ oder $3 \text{BaO}, \text{PO}_5$ ¹⁾].

6) *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ($2 \text{CaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ oder $3 \text{CaO}, \text{PO}_5$) hervor, der von Säuren, selbst von Essigsäure, leicht, von Salmiak schwierig gelöst wird.

7) *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in concentrirten neutralen Lösungen, oft erst nach längerer Zeit einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia ($2 \text{MgO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 14 \text{aq.}$), kocht man, so entsteht sofort ein Niederschlag von basischem Salze ($3 \text{MgO}, \text{PO}_5 + 5 \text{aq.}$). Letzterer bildet sich auch bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der Lösung eines basisch phosphorsauren Alkalis. — Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein Alkali gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt, dann Ammon im Ueberschuss, so bildet sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Talkerde ($2 \text{MgO}, \text{NH}_4 \text{O}, \text{PO}_5 + 12 \text{aq.}$), der in Ammon nicht, in Chlorammonium nur höchst wenig löslich ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht aufgenommen wird. Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Umrühren begünstigt seine Abscheidung (siehe oben §. 97. 7).

8) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silberoxyd ($3 \text{AgO}, \text{PO}_5$) als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leicht löslichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphor-

¹⁾ Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die Lösung ein phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer, wenn sie eins mit 3 Aeq. fixer Basis oder Ammon enthält.

saures Salz enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, weil die Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phosphorsäure abgiebt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letztere ihre sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

9) *Essigsäures Bleioxyd* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in Salpetersäure leicht, in Essigsäure fast nicht löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd ($3 \text{PbO}, \text{PO}_5$). Dasselbe schmilzt vor dem Löthrohre; die erstarrte Perle zeigt glänzende Facetten.

10) Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche Salz- oder Salpetersäure in möglichst geringem Ueberschuss enthält, essigsäures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisenchlorid*, so entsteht ein gelblichweisser, flockiggelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{PO}_5 + 4 \text{aq.}$). — Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, weil dadurch essigsäures Eisenoxyd (roth von Farbe) entsteht, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Reaction ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphorsäure zu entdecken; soll letztere völlig abgeschieden werden, so fügt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles Eisenoxyd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsäures ausgefällt wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alkalischen Erden als Chlormetalle. Soll mit Hilfe dieser Reaction die Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduction des Chlorids zu Chlorür), setzt kohlenstoffsaures Natron zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, sodann essigsäures Natron, endlich 1 Tropfen Eisenchlorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsäures Eisenoxydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

11) Bringt man in ein Proberöhrchen etwas *molybdänsaures Ammon*, dann so viel Salzsäure oder Salpetersäure, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, und fügt alsdann ein wenig einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und nach einiger Zeit scheidet sich aus derselben ein gelber, bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in Säuren unlöslicher Niederschlag ab, welcher Molybdänsäure, Ammon und ein wenig Phosphorsäure enthält. Erhitzen beschleunigt das Eintreten der Reaction in hohem Grade. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man mit Hilfe derselben fast in allen Salzen und den meisten Mineralien Phosphorsäure entdecken kann. Da die gelbe Verbindung durch freie Phosphorsäure zersetzt wird, muss ein Ueberschuss der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit sorgfältig vermieden werden. — Der gelbe Niederschlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkel gefärbten Flüssigkeiten erkennen (Svanberg und Struve). — Wäscht man

ihn mit einer mit Salzsäure übersättigten Lösung von molybdänsaurem Ammon aus, löst ihn in Ammon und fügt eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon zu, so erhält man phosphorsaure Ammonmagnesia.

12) Schmelzt man eine fein zerriebene, Phosphorsäure (oder auch ein Phosphormetall) enthaltende Substanz mit 5 Thln. eines aus 3 Thln. kohlen-saurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure bestehenden Flusses im Platinlöffel oder Tiegel zusammen, nachdem man die Substanzen zuvor innig gemischt hat, kocht mit Wasser aus, giesst die Lösung ab, setzt kohlen-saures Ammon zu, kocht wieder und filtrirt die hierdurch gefällte Kieselsäure ab, so hat man nunmehr phosphorsaures Alkali in Lösung und kann in derselben die Phosphorsäure nach 11 oder auch auf andere Art nachweisen.

13) Eiweiss wird weder durch die Lösung des dreibasischen Phosphorsäurehydrates noch durch die mit Essigsäure versetzte Lösung der dreibasisch phosphorsauren Salze gefällt.

§. 144.

Anhang.

α. Zweibasische Phosphorsäure. Die Lösung des Hydrates PO_5 , 2 HO geht beim Kochen in die des Hydrates PO_5 , 3 HO über. Die Lösungen der Salze lassen sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, kocht man sie aber mit starken Säuren, so geht die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand über. Schmelzt man die Salze mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, so erhält man dreibasisch phosphorsaures Salz. — Von den neutralen pyrophosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, die sauren Salze (z. B. NaO , HO, PO_5) gehen beim Glühen in metaphosphorsaure Salze (NaO , PO_5) über. — *Chlorbaryum* fällt die freie Säure nicht, aus den Salzlösungen weissen, in Salzsäure löslichen pyrophosphorsauren Baryt (2BaO , PO_5). — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der Lösung des Hydrates, namentlich bei Zusatz eines Alkalis, pyrophosphorsaures Silberoxyd (2AgO , PO_5) als weissen, erdigen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag. — *Schwefelsaure Magnesia* fällt pyrophosphorsaure Magnesia (2MgO , PO_5). Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des phosphorsauren Salzes wie in dem der schwefelsauren Magnesia. Ammon fällt ihn nicht aus diesen Lösungen. Beim Kochen derselben scheidet er sich aus. — *Eiweiss* wird weder durch die Lösung des Hydrates noch durch die der mit Essigsäure versetzten Salze gefällt. — *Molybdänsaures Ammon*, unter Zusatz von Salzsäure, fällt nicht.

β. Einbasische Phosphorsäure. Man kennt bis jetzt 5 Arten einbasisch phosphorsaurer Salze und hat auch die denselben entsprechenden Hydrate grösserentheils dargestellt. Die die einzelnen unterscheidenden Reactionen lasse ich hier unerwähnt und bemerke nur, dass sich

die einbasischen Phosphorsäuren von der zwei- und dreibasischen Phosphorsäure dadurch unterscheiden, dass die Lösungen der Hydrate *Eiweiss* geradezu, die Lösungen der Salze aber nach Zusatz von Essigsäure fällen. — Diejenigen Hydrate und Salze, welche durch *salpetersaures Silberoxyd* gefällt werden, erzeugen damit einen weissen Niederschlag. — Durch *schwefelsaure Magnesia*, Chlorammonium und Ammon entsteht entweder kein oder ein in Chlorammonium löslicher Niederschlag. — Alle einbasisch phosphorsauren Salze liefern, mit überschüssigem kohlen-sauren Natron geschmolzen, dreibasisch phosphorsaures Natron.

§. 145.

b. Borsäure (BO_3).

1) Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze schmelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat ($2\text{BO}_3, 3\text{HO}$) eine poröse, weisse Masse, — krystallisirt ($2\text{BO}_3, 3\text{HO} + 3\text{aq.}$) schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen Lackmus, färben Curcumapapier schwach — beim Eintrocknen stark — braunroth. Die borsaurigen Salze werden beim Glühen nicht zersetzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Die Lösungen sind farblos und zeigen alle, selbst die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2) *Chlorbaryum* giebt in nicht zu verdünnten Lösungen borsauriger Salze einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen Niederschlag von borsaurem Baryt, dessen Formel bei Fällung neutraler borsauriger Salze $\text{BaO}, \text{BO}_3 + \text{aq.}$, bei Fällung saurer borsauriger Salze $3\text{BaO}, 5\text{BO}_3 + 6\text{aq.}$ ist (H. Rose).

3) *Salpetersaures Silberoxyd* mit concentrirten Lösungen neutraler borsauriger Alkalien vermischt, liefert einen weissen, von freiem Silberoxyd etwas gelblichen Niederschlag ($\text{AgO}, \text{BO}_3 + \text{HO}$), während es aus concentrirten Lösungen saurer borsauriger Alkalien $3\text{AgO}, 4\text{BO}_3$ als weissen Niederschlag fällt. — Verdünnte Lösungen borsauriger Salze geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen graubraunen Niederschlag von Silberoxyd (H. Rose). Alle diese Niederschläge lösen sich in Salpetersäure und in Ammon.

4) Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen borsauriger Alkalien *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim Erkalten die *Borsäure* in glänzenden Krystallblättchen aus.

5) Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaurige Salze mit *Alkohol* und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die Borsäure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten Alkohols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampfende, in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt. Am empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welches die

Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit brennen lässt, ausbläst und wieder anzündet. Beim ersten Aufflackern der Flamme erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung der Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsäure und nicht zu wenig zu nehmen. Da Kupfersalze die Weingeistflamme auch grün färben, so muss etwa vorhandenes Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch die Gegenwart von Chlormetallen können Täuschungen eintreten, da das dann entstehende Chloräthyl die Flamme grünlich säumt.

6) Versetzt man die Auflösung eines borsäuren Salzes mit Salzsäure, bis sie schwach, aber deutlich, sauer reagirt, taucht ein Curcumapapierstreifen halb ein und trocknet es (auf einem Uhrglase) bei 100° , so erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth (H. Rose).

Diese Reaction ist sehr empfindlich. Man hüte sich, die charakteristische braunrothe Färbung nicht mit der schwärzlich-braunen zu verwechseln, welche Curcumapapier annimmt, welches man mit ziemlich concentrirter Salzsäure befeuchtet und dann trocknet.

7) Mengt man eine borsäurehaltige Substanz im fein gepulverten Zustande unter Zusatz von einem Tropfen Wasser mit 3 Thln. eines Flusses, der aus $4\frac{1}{2}$ Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali und 1 Thl. fein gepulvertem, borsäurefreiem Flussspath besteht, und setzt den Teig auf dem Oehr eines Platindrahtes der Spitze der inneren Löthrohrflamme aus, so entweicht Fluorbor, welches die Flamme — aber nur einige Augenblicke — gelbgrün färbt (Turner).

§. 146.

c. Oxalsäure ($C_2O_3 = \bar{O}$).

1) Das Oxalsäurehydrat (C_2O_3, HO) ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_3, HO + 2aq.$) bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefäßen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es grösstentheils unzersetzt.

2) Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; die mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis, in Wasser löslich.

3) *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($\text{BaO}, \bar{\text{O}} + \text{aq.}$), der in Ammonsalzen weniger löslich ist, als der borsaure Baryt.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in gleichbeschaffenen Lösungen einen weissen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd ($\text{AgO}, \bar{\text{O}}$) hervor.

5) *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch *Gypssolution*, erzeugen in den Lösungen der freien und gebundenen Oxalsäure, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind, weisse, feinpulverige Niederschläge von oxalsaurem Kalk ($\text{CaO}, \bar{\text{O}}$), die in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Oxalsäure und Essigsäure fast nicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihre Entstehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünstigt die Fällung der freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6) Wird Oxalsäurehydrat (oder ein oxalsaures Salz) in trockenem Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so entzieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen ($\text{C}_2\text{O}_3 = \text{CO} + \text{CO}_2$). War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt mit blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction dunkel, so enthielt die Oxalsäure eine organische Substanz beigemengt.

7) Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas feingepulvertem Braunstein (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein Paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure. ($\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 = \text{MnO}, \text{SO}_3 + 2\text{CO}_2$)

8) Kocht man oxalsaurer Kalk oder andere unlösliche oxalsaurer Salze mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz oder Oxyd.

§. 147.

d. Fluorwasserstoffsäure (FH).

1) Die Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft rauchende, stechend riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit. Sie unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, krystallisirte Kieselsäure, sowie die in Salzsäure unlöslichen kieselsauren Salze aufzulösen. Bei der Auflösung entsteht Fluorsilicium, während gleichzeitig Wasser gebildet wird ($\text{SiO}_2 + 2\text{FH}$

= $\text{SiFl}_2 + 2\text{HO}$). In gleicher Art setzt sich die Fluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden um, es entstehen Fluormetalle und Wasser.

2) Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alkalischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist leicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind die meisten in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink; viele andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Eisenfluorid, Zinnfluorid, Quecksilberfluorid u. a. m. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen sind manche in freier Flusssäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

3) *Chlorbaryum* fällt die freie Flusssäure unvollständig, bei Zusatz von Ammon entsteht aber sogleich ein starker, weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Fluorbaryum (BaFl), der auch in Salmiak nicht unlöslich ist.

4) Setzt man der wässrigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium (CaFl) in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man von Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich etwas mehr. In der Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist er kaum löslicher, als in Wasser; in alkalischen Flüssigkeiten ist er unlöslich.

5) Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit *concentrirter Schwefelsäure*, bedeckt denselben mit einem Uhrglase, dessen erhabene Seite mit einem Wachsüberzuge versehen ist, in den man mit einer feinen Holzspitze einen Schriftzug eingezeichnet hat, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und erwärmt den Tiegel gelinde, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Flusssäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen, das Wasser zu verdichten, die Zeichnungen wieder sichtbar.

Die in 5 angegebene Reaction gelingt nicht, wenn zu viel Kieselsäure vorhanden ist, oder wenn die Substanz durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird. In diesen Fällen wendet man, je nach Umständen, eine der beiden folgenden Methoden an.

6) Hat man eine durch Schwefelsäure zerlegbare Fluorverbindung, gemengt mit viel Kieselsäure, so lässt sich darin das Fluor entdecken, wenn man das Gemenge in einem Proberöhrchen mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt. Es entweicht nämlich in dem Falle Kieselfluorgas, welches an feuchter Luft starke, weisse Nebel bildet. Leitet man das Gas mittelst einer innen befeuchteten Schenkelröhre in Wasser, so wird zunächst die Röhre durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe, bei grösseren Mengen scheidet sich auch in dem Wasser Kieselsäurehydrat aus, während die Flüssigkeit durch Kieselfluorwasserstoffsäure sauer wird. — Um kleinere Fluor-Mengen auf diesem Wege nachzuweisen, kocht man die Substanz, der man (um eine fortdauernde geringe Gasentwicklung herzustellen) einige gröbere Marmorstückchen zufügt, mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, leitet die sich entwickelnden Gase in Ammonflüssigkeit, erhitzt, filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5. — Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, ebenfalls unter Zusatz von etwas Marmor, andauernd zum Schmelzen.

7) Soll eine durch Schwefelsäure nicht zerlegbare Verbindung auf Fluor geprüft werden, so ist es nothwendig, sie zuvor aufzuschliessen. Es geschieht dies, indem man sie mit 4 Thln. kohlen saurem Natronkali schmelzt. Man weicht alsdann die Masse mit Wasser auf, filtrirt, engt durch Abdampfen ein, lässt erkalten, bringt in ein Platin- oder Silbergefäss, setzt Salzsäure zu bis schwach sauer und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Man übersättigt jetzt mit Ammon, erhitzt, filtrirt in eine Flasche, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalcium, verschliesst und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so sammelt man denselben auf einem Filter, trocknet ihn und prüft ihn nach der in 5 angegebenen Methode (H. Rose).

8) Auch mittelst des *Löthrohrs* lassen sich kleine Mengen von Fluormetallen in Mineralien, Schlacken etc. leicht entdecken. Man schiebt zu dem Ende einen kleinen Canal von dünnem Platinblech so in eine Glasröhre, wie es Fig. 29 zeigt, legt in diesen die fein zerriebene

Fig. 29.



Substanz, gemengt mit gepulvertem, auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz, und richtet die Löthrohrflamme so, dass die Verbrennungsproducte in die Röhre streichen. Fluormetalle liefern hierbei Fluorwasserstoffgas, an seinem stechenden Geruch, dem Mattwerden der Glasröhre, sowie daran kenntlich, dass ein mit der ausströmenden sauren Luft in Berührung kommendes feuchtes Fernambuk-

papi
halte
gese
lage
wase
Was
wirk
ohne
nen

Säur
setzu
tralis
Bary
säure
müss
salze
Oxal
ist an
noch
gross
der l
säure
der
hau
lässt
imme
dem
saure
säure
sie b
falls
tigt.
§. 14
säur
rig,
netst
schw

1) I
z

papier ¹⁾ gelb wird (Berzelius, Smithson). — Bei Fluormetalle enthaltenden Silicaten tritt Kieselfluorgas auf, welches ein in die Röhre eingeschobenes feuchtes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt und eine Ablagerung von Kieselsäure in der Röhre veranlasst. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Röhre erscheint dieselbe hie und da matt. — Wasserhaltige Mineralien mit geringerem Gehalte an Fluormetallen bewirken in der Regel, in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre ohne Zusatz erhitzt, schon Gelbfärbung eines in die Röhre eingeschobenen feuchten Fernambukpapiers (Berzelius).

§. 148.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Barytverbindungen der Säuren der dritten Abtheilung werden von Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst, Alkalien scheiden sie daher, indem sie die Salzsäure neutralisiren, unverändert wieder ab. Ein gleiches Verhalten zeigen die Barytverbindungen der arsenigen Säure, der Arsensäure und der Chromsäure, welche Säuren daher, wenn sie zugegen sind, entfernt werden müssen, bevor man aus einer solchen Wiederausscheidung eines Barytsalzes einen Schluss auf die Anwesenheit der Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Flusssäure machen kann. Aber auch abgesehen davon, ist auf diese Reaction nicht einmal zur Erkennung der genannten Säuren, noch weit weniger aber zu ihrer Abscheidung von anderen Säuren, ein grosser Werth zu legen, da die in Rede stehenden Barytsalze, besonders der borsäure Baryt und das Fluorbaryum, aus ihren Lösungen in Salzsäure durch Ammon nicht wieder präcipitirt werden, wenn die Menge der vorhandenen freien Säure irgend bedeutend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge zugegen ist. — Die Borsäure lässt sich durch die Färbung, welche sie der Alkoholflamme mittheilt, immer erkennen, wenn man nur Sorge trägt, dass die Lösungen vor dem Zusatze des Alkohols gehörig eingeengt und, im Falle man ein borsäures Salz hat, mit einer genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt werden. War die Borsäure frei vorhanden, so muss man sie bei dem Eindampfen ihrer Auflösung an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Kleine Spuren von Borsäure findet man sicherer nach der in §. 145. 6. angegebenen Methode. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia bietet hierzu das geeignetste Mittel. Die Entdeckung in unlöslichen Verbindungen ist etwas schwieriger, doch haben wir auch für diese Fälle an der Reaction mit

¹⁾ Durch Tränken feinen Druckpapiers mit einer Abkochung von Fernambukholz zu bereiten.

Eisenchlorid und essigsaurem Natron und namentlich an der mit molybdänsaurem Ammon jetzt sehr gute Erkennungsmittel. In Bezug auf die erstere Reaction mache ich wiederholt darauf aufmerksam, dass man in einer durch essigsaures Eisenoxyd roth gefärbten Flüssigkeit eine empfindliche Reaction nicht erwarten darf, indem das essigsaure Eisenoxyd (wie auch die essigsaure Thonerde) das phosphorsaure Eisenoxyd löst, daher man sich genau an das oben beschriebene Verfahren binden muss, — in Betreff der Reaction mit molybdänsaurem Ammon dagegen will ich zu bemerken nicht unterlassen, dass sie wegen ihrer aussergewöhnlichen Empfindlichkeit nur bei ganz behutsamer Anwendung zuverlässige Resultate liefert; es ist dies so zu verstehen: die gelbe Farbe der Lösung oder der Niederschlag rührt wohl immer oder doch in den meisten Fällen (Arsensäure zeigt dasselbe Verhalten) von Phosphorsäure her, aber die Phosphorsäure gehört nicht immer dem untersuchten Körper an, sondern war häufig schon in den angewendeten Reagentien in durch dieses empfindliche Reagens entdeckbarer Menge vorhanden. Man kann daher in der Prüfung derselben nicht vorsichtig genug sein. — Man darf ferner nie vergessen, dass die Reaction nur bei Ueberschuss von Molybdänsäure eintritt. Lässt man diesen Punkt ausser Acht, so übersieht man die Phosphorsäure gerade dann am leichtesten, wenn sie in grösster Menge vorhanden ist. — Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässrige Lösungen hat. Der entstehende feinpulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction giebt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsaure Kalk durch blosses Glühen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Nicht minder bietet das Verhalten der oxalsauren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit kohlenaurer Natronlösung zersetzt. — Schliesslich will ich erwähnen, dass es lösliche oxalsaure Salze giebt, welche durch Kalksalze nicht gefällt werden, namentlich das oxalsaure Chromoxyd und das oxalsaure Eisenoxyd. Es beruht dies darauf, dass diese Salze mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze bilden. — Die Flussssäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man ins Auge fassen, dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt, daher muss bei kieselsäurereichen Verbindungen neben der in 5 genannten Reaction stets auch die in 6 angegebene angestellt werden, wenn man sicher gehen will. — In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7 angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

per.
und
lief
Kob
sich
und
vert
schv
schv

wöh
Luft
kam
röth
Tro
sie

vori
sein
wird
zum
erse
Zus
star
alka
Basi

lich
was
ruch
entv
alka
Zus
lens
dies
dam

Vierte Abtheilung

der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

§. 149.

a. Kohlensäure (CO_2).

1) Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphit undurchsichtig, schwarzgrau, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2) Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure hat fast keinen Geruch, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorbt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3) Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, färbt Lackmustinctur weinroth, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, nicht minder beim Erhitzen. Die kohlensauen Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagiren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

3) Die kohlensauen Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen Säuren, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, wobei die Kohlensäure als farbloses, fast geruchloses, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen entweicht. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatze einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, übergiesse man zuerst mit Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann.

— Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so taucht man ein Glasstäbchen unten in Barytwasser und schiebt es so ins Proberohr, dass sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das am Stabe befindliche Barytwasser, denn

4) *Kalk- und Baryt-Wasser* geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauren Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensauren Kalk (CaO , CO_2) oder Baryt (BaO , CO_2). Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauren alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen und werden, nach vollständiger Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht wieder gefällt.

5) *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppelt-kohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen, Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

§. 150.

b. Kieselsäure (SiO_2).

1) Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt in zwei Modificationen (richtiger wohl: krystallinisch und amorph) vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässerigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. — Wird diese oder jene mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch kieselsaures Alkali, aus welchem Säuren Kieselsäurehydrat abscheiden. Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2) Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen Säuren zersetzt. Fügt man, selbst zu concentrirten Lösungen, viel Salzsäure auf einmal, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst, tröpfelt man dagegen die Salzsäure unter Umrühren allmähig zu, so scheidet sie sich grösstentheils als gallertartiges Hydrat aus. Je verdünnter die Flüssigkeiten sind, um so mehr bleibt gelöst, in sehr verdünnten entsteht kein Niederschlag. — Dampft man aber irgend eine mit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschuss versetzte Lösung eines kieselsauren Alkalis zur Trockne ab, so scheidet sich in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Was-

ser behandelt wird, in freiem Zustande (oder als Hydrat, $4 \text{ Si O}_2, \text{HO}$, wenn nur bei 100° getrocknet wurde) als unlösliches weisses Pulver zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (bei stärkerer Concentration) Fällungen von Kieselsäurehydrat.

3) Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um dieselbe ganz abzuschneiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt ihn bei einer die Siedhitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab.

4) Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermassen angegriffen.

5) Schmelzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. *kohlensauren Natronkalis*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und kocht die Masse mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die reinen Erden und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben. — Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis zur stark sauren Reaction, und behandelt die Flüssigkeit nach 3), so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während sich die Basen lösen. — Schmelzt man mit 4 Thln. Barythydrat, digerirt die Masse mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure und behandelt die saure Lösung nach 3), so wird ebenfalls die Kieselsäure abgeschieden. In dem Filtrate können alsdann die Basen, namentlich auch die Alkalien, gefunden werden.

6) Lässt man Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung oder als Gas auf fein zerriebene kieselsaure Salze wirken, so entweicht Kieselfluorgas und die Basen verwandeln sich in Kieselfluormetalle, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat, unter Entbindung von Kieselfluorgas, in schwefelsaure Salze übergehen. — Mengt man das Silicat mit 5 Thln. Flussspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zum Brei an und erhitzt (am besten im Freien), bis keine Dämpfe mehr entweichen, so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Kieselfluorgas. Im Rückstande hat man die vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze, gemengt mit schwefelsaurem Kalk.

7) Schmelzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit Soda am Ohr des Platindrahtes, so entsteht in der schmelzenden Perle ein

Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Die Perle des kiesel-sauren Natrons bleibt, wenn nicht zuviel Soda genommen wurde, auch beim Erkalten klar.

8) Schmelzendes *Phosphorsalz* löst die Kieselsäure fast nicht auf. Schmelzt man daher Kieselsäure oder ein kiesel-saures Salz, am besten in kleinen Stückchen oder Splintern, mit Phosphorsalz am Platindraht, so scheidet sich, während sich die Basen lösen, die Kieselsäure aus und schwimmt in der klaren Perle als mehr oder weniger durchscheinende Masse von der Gestalt des angewandten Stückchens, als sogenanntes Kiesel-skelett, herum.

§. 151.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die freie Kohlensäure erkennt man leicht durch ihr Verhalten zu Kalkwasser, die kohlensuren Salze aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, fast geruchloses Gas entwickeln. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig andere Gase entwickeln, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Baryt-Wasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Salze Verhalten gegen Phosphorsalz leicht erkennen. Sie unterscheidet sich ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wird, durch ihre Unauflöslichkeit in Säuren (mit Ausnahme der Flusssäure) und ihre Löslichkeit in den kochenden Laugen reiner und kohlensaurer Alkalien von allen anderen Körpern.

Zweite Gruppe der unorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpe-ter-saurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure Cyanwasserstoffsäure, (Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure), Schwefelwasserstoffsäure.

§. 152.

Die den genannten Säuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Die Säuren dieser Gruppe setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Salz-bildern entstehen, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

a. Chlorwasserstoffsäure (ClH).

1) Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus-, Indigo-Blau u. s. w.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehem, erstickendem Geruch und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Respirationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper unterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn u. s. w. entzünden sich darin und verbrennen zu

Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelbgrünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich bei Lichteinwirkung (§. 25), verliert seinen Geruch beim Schütteln mit Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall übergeht. — Kleine Mengen freies Chlor lassen sich in einer Flüssigkeit leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium versetzten reinen Eisenoxydullösung setzt, welche durch die Einwirkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, — oder auch — bei Abwesenheit von Salpetersäure — wenn man sie zu einer verdünnten, mit Stärkekleister versetzten Jodkaliumlösung fügt (siehe §. 154. 9).

2) Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel bildendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lösliches Gas. — Die concentrirtere wässrige Lösung (die rauchende Salzsäure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3) Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorbleies, Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich; die meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der Hitze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, manche sind feuerbeständig.

4) Freie Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung weisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in Salpetersäure nicht, in Ammon wie auch in Cyankalium mit Leichtigkeit lösliche, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber (AgCl). Vergl. §. 114. 7.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsäures Bleioxyd* bewirken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, Niederschläge von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) und Chlorblei (PbCl). Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 115. 6. u. §. 116. 7.

6) Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit Braunstein, oder Chlormetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe und seinem Geruche leicht erkannt wird.

7) Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergiesst das Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tiefbraunrothes Gas (chromsaures Chromsuperchlorid, $CrCl_3, 2CrO_3$) in reichlicher Menge, welches sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit verdichtet und in die Vorlage übergeht. Vermischt man dieses chromsaure Chromsuperchlorid mit überschüssigem Ammon, so erhält man eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8) In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit kohlen-saurem Natronkali schmelzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlen-sauren Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

9) Löst man am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme in einer *Phosphorsalzperle* so viel Kupferoxyd auf, dass dieselbe beinahe undurchsichtig wird, befestigt an der noch geschmolzenen eine Spur einer Chlor enthaltenden Substanz und erhitzt in der Reductionsflamme, so umgiebt sich die Perle mit einer schön blauen, ins Purpurrothe ziehenden Flamme, so lange Chlor vorhanden ist (Berzelius).

§. 153.

b. Bromwasserstoffsäure (BrH).

1) Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit. Sie riecht sehr unangenehm, chlorähnlich, siedet bei 47° C., verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth. Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth.

2) Das Bromwasserstoffgas, die wässerige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblichweissen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von Bromsilber (AgBr), der in Salpetersäure unlöslich, in Ammon etwas schwer löslich, in Cyankalium leicht löslich ist.

4) *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind, sogleich, — bei grösserer Verdünnung, nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür (PdBr).

5) *Salpetersäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, dieselbe rothgelb; im Falle aber das Brommetall in fester Form vorhanden war, entweichen braunrothe, wenn verdünnt, gelbrothe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrens zu kleinen Tropfen verdichten. — In der Kälte setzt Salpetersäure, selbst rothe rauchende, das in verdünnterer Lösung von Brommetallen enthaltene Brom nicht in Freiheit.

6) *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen sofort frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Schüt-

telt man eine solche Lösung mit etwas *Aether*, so wird sie, im Falle sie gelb war, farblos; alles Brom hat man in dem *Aether* gelöst, welcher auch bei sehr kleinen Spuren von Brom noch deutlich gelb erscheint. Schüttelt man die ätherische Bromlösung mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und bromsaures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7) weiter geprüft werden. — Man vermeide bei obigem Versuche einen grossen Ueberschuss an Chlor, denn concentrirteres Chlorwasser, mit *Aether* geschüttelt, färbt diesen immer schwach gelb.

7) Werden Brommetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäurehydrat* erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe der Dämpfe nicht sichtbar. Man nimmt alsdann den Versuch in einer kleinen Retorte vor und leitet die übergehenden Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas in kleine Probeylinder, in welchen etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthalten ist; denn kommt

8) feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, gleichgültig ob es gelöst ist oder Gasform hat, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die Proberöhrchen, in welchen die mit der zu prüfenden Flüssigkeit übergossene Stärke enthalten ist, vor der Lampe zuschmelzt und umstürzt, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Die geringste Spur Brom bewirkt alsdann, dass das Amylum nach zwölf oder vierundzwanzig Stunden gelb wird. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder.

9) Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergehende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird.

10) Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

11) Eine mit *Kupferoxyd* gesättigte *Phosphorsalzperle*, mit einer Brom enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme blau, ins Grüne ziehend, vorzüglich an den Kanten (Berzelius).

§. 154.

c. Jodwasserstoffsäure (JH).

1) Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel krystallinische, schwarze, glänzende Blättchen darstellender, eigenthümlich unangenehm riechender Körper. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in schön veilchenblauen Joddampf,

der sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alkohol und Aether (die Lösungen sind dunkelrothbraun). Das Jod zerstört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet mit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe bildet sich immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthaltende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien, sowie durch Chlor und Brom zersetzt.

2) Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die farblose wässrige Hydrojodsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bilden.

3) Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele zeigen eigenthümliche Färbungen.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblichweisse, am Lichte sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber (AgJ), welche in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon sehr schwierig, in Cyankalium leicht auflöslich sind.

5) *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6) Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theilen *Eisenvitriol* fällt aus den wässrigen, neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür (Cu_2J) in Gestalt eines schmutzigweissen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Brom-Verbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen.

7) Reine, von salpetriger Säure freie *Salpetersäure* zersetzt Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle nur, wenn sie in concentrirtem Zustande, namentlich in der Hitze einwirkt. *Salpetrige Säure* oder *Untersalpetersäure* dagegen zersetzen die genannten Jodverbindungen überaus leicht, selbst wenn dieselben in den verdünntesten Lösungen enthalten sind. Farblose Lösungen von Jodmetallen färben sich daher sofort braunroth, wenn man etwas rothe rauchende Salpetersäure, oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder besser eine Auflösung von *Untersalpetersäure* in Schwefelsäurehydrat, oder salpetrigsaures Kali und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zufügt. Sind die Lösungen irgend concentrirt, so scheidet sich das Jod in schwarzen Blättchen ab, während Joddampf und Stickoxyd entweichen.

Verd
so ste
die
Stärk
säure
7) g
säure
gebra
daher
sehr
zuges
bring
nicht
auch
mit
saure
ten L
färbt
schus
beein
in he
keiten
die I

gen
farbl
metal
Chlor
Chlor
schw
Chlor

Chlor
Aeth
(Jod
mit
derse
ler r
liche

Schw
so se
gen
Papi

8) Da die blaue Färbung der Jodstärke noch bei weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die gelbe der Lösung des Jods in Wasser, so steigert sich die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend, wenn man die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit erst mit etwas dünnem klaren Stärkekleister versetzt, dann einen oder zwei Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit sauer wird und endlich eines der in 7) genannten Präparate zufügt. Von der Auflösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure bedarf es nur eines mit einem Glasstabe hinzugebrachten Tropfens, um die Reaction aufs Deutlichste hervorzurufen, daher ich dieses Reagens mit Otto, der es zuerst vorgeschlagen hat, sehr empfehlen kann; von rother rauchender Salpetersäure muss mehr zugesetzt werden, um die Reaction zum höchsten Grad der Intensität zu bringen, daher sie für die Nachweisung höchst geringer Jodmengen sich nicht gut eignet. — Eine ausgezeichnet empfindliche Reaction gewährt auch das salpetrige Kali. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure, bis zur entschieden sauren Reaction und fügt dann einen oder zwei Tropfen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali zu. — Bei sehr geringen Jodmengen färbt sich die Flüssigkeit nicht blau, sondern röthlich. — Ein Ueberschuss der salpetrige oder Untersalpeter-Säure enthaltenden Flüssigkeiten beeinträchtigt die Reaction nicht wesentlich. — Da sich die Jodstärke in heissem Wasser zur farblosen Flüssigkeit löst, so müssen die Flüssigkeiten nothwendig kalt sein. Je kälter sie sind, um so empfindlicher ist die Reaction.

9) *Chlorgas* und *Chlorwasser* machen das Jod in seinen Verbindungen ebenfalls frei, ein Ueberschuss von Chlor aber bindet es wieder zu farblosem Chlorjod. Daher färbt sich eine verdünnte Lösung eines Jodmetalles, welcher man Stärkekleister zugefügt hat, auf Zusatz von wenig Chlorwasser sofort blau, entfärbt sich aber wieder, wenn man mehr Chlorwasser zufügt. Da es somit, namentlich bei kleinen Jodmengen, schwierig ist, die Grenze nicht zu überschreiten, so empfiehlt sich das Chlorwasser zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen nicht.

10) Schüttelt man eine Lösung, in welcher durch salpetrige Säure, Chlor u. s. w. Jod in Freiheit gesetzt worden ist, mit *Aether*, so nimmt der Aether das frei gewordene Jod auf und färbt sich rothbraun oder gelb (Jod färbt viel intensiver als eine gleiche Menge Brom). Schüttelt man mit etwas *Chloroform* oder *Schwefelkohlenstoff*, so dass ein Paar Tropfen derselben ungelöst bleiben, so scheiden sich dieselben heller oder dunkler roth gefärbt, am Grunde der Flüssigkeit, ab. (Ebenfalls sehr empfindliche Reaction.)

11) Erhitzt man Jodmetalle mit *concentrirter Schwefelsäure*, mit *Schwefelsäure* und *Braunstein* oder mit *Schwefelsäure* und *chromsaurer Kali*, so scheidet sich Jod ab, an der Farbe seines Dampfes, bei kleinen Mengen auch durch dessen Einwirkung auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papierstreifen, zu erkennen.

12) Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali verhalten sich die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Jodmetalle wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

13) Eine mit *Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle*, mit einer Jod enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme ge-
glüht, färbt die Flamme intensiv grün.

§. 155.

d. Cyanwasserstoffsäure (CyH).

1) Das Cyan ist ein farbloses, eigenthümlich und durchdringend riechendes, mit carmoisinrother Flamme brennendes, in Wasser ziemlich lösliches Gas.

2) Die Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, flüchtige, brennbare, den bitteren Mandeln entfernt ähnlich riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, im reinen Zustande sich bald zersetzende, höchst giftige Flüssigkeit.

3) Von den Cyanmetallen sind die mit alkalischem und alkalisch erdigem Radical in Wasser löslich; die Lösungen riechen nach Blausäure. Sie werden von Säuren, selbst von Kohlensäure, leicht, durch Glühen beim Abschluss der Luft nicht zerlegt. Beim Schmelzen mit Blei-, Kupfer-, Antimon-, Zinn-Oxyd und vielen anderen Oxyden reduciren sie dieselben und gehen selbst in cyansaure Salze über. Von den Cyanverbindungen, welche schwere Metalle enthalten, sind nur wenige in Wasser löslich; alle werden beim Glühen zersetzt. Sie zerfallen dabei entweder, wie die Cyanverbindungen der edlen Metalle, in Cyangas und Metall, oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickgas und Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht, von concentrirter Salpetersäure schwierig zersetzt. Salzsäure und Schwefelwasserstoff aber zerlegen die meisten leicht und vollständig.

4) Die Cyanmetalle haben grosse Neigung, sich mit einander zu verbinden, daher lösen sich die meisten Cyanverbindungen der schweren Metalle in Cyankalium auf. Die so entstehenden Verbindungen sind entweder:

- a) wirkliche Doppelsalze, Verbindungen zweiter Ordnung, z. B. $K\text{Cy} + \text{NiCy}$. Aus deren Lösungen scheiden Säuren, indem sie das Cyankalium zersetzen, die damit verbunden gewesenen Cyanmetalle ab. — Oder sie sind
- b) einfache Haloidsalze, Verbindungen erster Ordnung, in denen ein Metall, z. B. Kalium, verbunden ist mit einem aus Cyan und einem anderen Metall (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom) bestehenden zusammengesetzten Radical. Verbindungen dieser Art sind das gelbe und rothe Blutlaugensalz, $K_2\text{Cy}_3\text{Fe}$ oder $K_2\text{Cfy}$ und $K_3\text{Cy}_6\text{Fe}_2$ oder $K_3\text{Cfdy}$, das Kobaltidecyankalium, $K_3\text{Cy}_6\text{Co}_2$, u. s. w. Ver-

dünnte Säuren scheiden aus ihren Lösungen in der Kälte keine Cyanmetalle ab. Ersetzt man das Kalium durch Wasserstoff, so entstehen eigene, mit der Cyanwasserstoffsäure nicht zu verwechselnde Wasserstoffsäuren.

Im Folgenden sollen zuerst die Reactionen der Cyanwasserstoffsäure und der einfachen Cyanverbindungen, sodann die der Ferro- und Ferrieyanwasserstoffsäure besprochen werden.

5) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der freien Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, in Ammon etwas schwierig, in Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge von Cyansilber (Ag Cy), welche beim Glühen zerlegt werden und metallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen.

6) Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitriol-lösung*, die einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen *Kali-* oder *Natronlauge* zu, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau ($\text{Fe}_4 \text{Cy}_3$) und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt — am besten nach vorhergegangenem Erwärmen — Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn Eisenvitriol zur Lösung eines Cyanalkalimetalls gesetzt wird.

7) Vermischt man eine geringe Menge Blausäure oder Cyankalium enthaltende Flüssigkeit mit einer kleinen Menge (1 bis 2 Tropfen) gelben Schwefelammoniums und einer Spur Ammon und erwärmt in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth (Liebig). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanammonium: $\text{NH}_4, \text{S}_5 + 2(\text{NH}_4, \text{O}) + 2 \text{CyH} = 2(\text{CyS}_2, \text{NH}_4) + \text{NH}_4, \text{S} + 2\text{HO}$. Ist ein essigsaureres Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von mehr Salzsäure ein.

8) In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher angegebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, versetzt man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch einen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blausäure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn man es in einer Glasröhre erhitzt (vergl. 3).

Anhang zur Cyanwasserstoffsäure.

a) *Ferrocyanwasserstoffsäure* ($\text{Cy}_6, 2 \text{H}$). Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser löslich. In dieser Lösung oder in der der

löslichen Ferrocyanmetalle erzeugt *Eisenchlorid* einen blauen Niederschlag von Eisenferrocyanid ($\text{Fe}_4 \text{Cfy}_3$), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen braunrothen von Kupferferrocyanid ($\text{Cu}_2 \text{Cfy}$), *salpetersaures Silberoxyd* fällt Silberferrocyanid ($\text{Ag}_2 \text{Cfy}$), als weissen, in Salpetersäure und in Ammon nicht löslichen, in Cyankalium löslichen Niederschlag. — Unlösliche Ferrocyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung der Oxyde und Bildung von Ferrocyanatrium zerlegt. — Mit 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammon erhitzt, liefern sie die schwefelsauren Salze der in ihnen enthaltenen Metalle, indem alles Cyan in Form von Cyanammonium und von dessen Zersetzungsproducten verflüchtigt wird (Bolley).

b) Ferridecyanwasserstoffsäure. In den wässerigen Lösungen der Ferridecyanwasserstoffsäure und ihrer Salze bewirkt *Eisenchlorid* keinen blauen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* dagegen einen blauen von Eisenferridecyanür ($3 \text{Fe}, \text{Cfdy}$), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen gelbgrünen, in Salzsäure unlöslichen von Kupferferridecyanid ($3 \text{Cu}, \text{Cfdy}$), *salpetersaures Silberoxyd* einen orangefarbenen, in Salpetersäure nicht, in Ammon und in Cyankalium leicht löslichen von Silberferridecyanid ($3 \text{Ag}, \text{Cfdy}$). Die unlöslichen Ferridecyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge zerlegt. In der von den abgetrennten Metalloxyden abfiltrirten Flüssigkeit findet man entweder nur Ferrocyanatrium, oder ein Gemenge von Ferro- mit Ferridecyanatrium. Beim Erhitzen mit schwefelsaurem und salpetersaurem Ammon werden die Ferridecyanmetalle ebenso zerlegt wie die Ferrocyanmetalle.

§. 156.

e. Schwefelwasserstoffsäure (HS).

1) Der Schwefel ist ein fester, spröder, zerreiblicher, geschmackloser, in Wasser unlöslicher Körper. Er stellt bald gelbe oder bräunliche Krystalle oder so gefärbte krystallinische Massen, bald ein gelbes oder auch gelb- oder graulich-weisses Pulver dar. Bei mässigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verwandelt er sich in braungelben Dampf, welcher sich in kalter Luft zu gelbem Pulver, an den Gefässwänden zu Tropfen verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulicher Flamme zu schwefeliger Säure, die sich durch ihren erstickenden Geruch sogleich zu erkennen giebt. Concentrirte Salpetersäure, Königswasser und eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure lösen den Schwefel bei mässigem Erhitzen allmählig, indem sie ihn zu Schwefelsäure oxydiren, kochende Natronlauge löst ihn zu einer gelben, Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit, in Ammon ist er unlöslich.

2) Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses, brennbares, durch seinen Geruch nach faulen Eiern leicht erkennbares, in Wasser lösliches, Lackmus vorübergehend röthendes Gas.

3) Von den Schwefelmetallen sind nur die alkalischen und alkalisch erdigen in Wasser löslich. Dieselben werden, ebenso wie auch Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink, von verdünnten Mineralsäuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruche und an seiner Wirkung auf Bleilösung (siehe 4.) leicht erkannt wird, zersetzt. War die Schwefelverbindung eine höhere, so scheidet sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen von anderen Niederschlägen leicht unterscheiden lässt. Die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe werden zum Theil von kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zum Theil nicht von Salzsäure, wohl aber von concentrirter kochender Salpetersäure gelöst. Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber widerstehen beiden Säuren, lösen sich aber leicht in Königswasser. Bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Salpetersäure und Königswasser wird Schwefelsäure gebildet, und meistens ausserdem Schwefel, welcher an Farbe und Verhalten beim Erhitzen leicht erkannt wird, abgeschieden. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefern manche Schwefelmetalle — namentlich höher geschwefelte — einen Sublimat von Schwefel.

4) Kommt Schwefelwasserstoff in Lösung oder in Gasform mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsäurem Bleioxyd* zusammen, so entstehen schwarze Niederschläge von Schwefelsilber oder Schwefelblei, (siehe oben §. 114 u. §. 116). Genügt daher der Geruch nicht zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs, so kann man sich durch diese Reagentien aufs Sicherste von seiner Anwesenheit überzeugen. Ist er in Gasform, so bringt man in die zu prüfende Luft ein mit Bleizuckerlösung und ein wenig Ammon befeuchtetes Papierstreifchen, welches die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu erkennen giebt, indem es sich mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei bedeckt. — Soll eine Spur Schwefelalkalimetall neben freiem oder kohlen-saurem Alkali nachgewiesen werden, so mischt man die Flüssigkeit am besten mit einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, welche man bereitet, indem man Bleizuckerlösung mit Natronlauge versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat.

5) Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge, dann mit Nitroprussidnatrium ¹⁾, so färbt sich die Flüssigkeit schön rothviolett. — Die Reaction ist sehr empfindlich, wird aber hierin von einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge doch noch übertroffen.

6) Werden Schwefelmetalle in der äusseren *Löthrohrflamme* erhitzt, so verbrennt der Schwefel darin mit blauer Flamme und unter Verbreitung des bekannten Geruches der schwefligen Säure. Erhitzt man sie in

¹⁾ Ich habe das Nitroprussidnatrium nicht unter den Reagentien aufgeführt, da es entbehrt werden kann.

einer an beiden Seiten offenen, schief gehaltenen Glasröhre, in deren oberen Theil man ein blaues Lackmuspapier geschoben hat, so wird dies durch die entweichende schweflige Säure geröthet.

7) Kocht man ein fein geriebenes Schwefelmetall in einem Porzellanschälchen mit Kalilauge und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kalihydrats, oder schmelzt man die Probe mit Kalihydrat im Platintüpfel, löst dann in wenig Wasser auf, bringt ein Stückchen blankes Silber (eine glatt geschleuerte Münze) hinein und erwärmt, so wird diese (durch Schwefelsilber) braunschwarz. Das Silber kann man durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk wieder blank machen (v. Kobell).

§. 157.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Säuren der ersten Gruppe werden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe bilden, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn die Hydrothionsäure in freiem Zustande zugegen ist, durch blosses Aufkochen, wenn sie an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Jod- und Cyanwasserstoffsäure können, auch bei Anwesenheit der Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure, durch die ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen mit Amylum, unter Zusatz einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, und mit Eisenoxyduloxylösung erkannt werden. — Die Erkennung des Chlors und Broms aber ist bei Anwesenheit von Jod und Cyan mehr oder minder schwierig. Es müssen daher diese letzteren, wenn sie zugegen sind, abgeschieden oder unschädlich gemacht werden, bevor man auf Chlor und Brom prüfen kann. Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmelzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlen-saurem Natronkali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetall in Lösung.

Um Brom neben Jod und Chlor zu entdecken, kann man nach von mir neu angestellten Versuchen einfach also operiren. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, dann mit Stärkekleister und fügt ein wenig rothe rauchende Salpetersäure, besser noch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. Die Jodreaction tritt sofort ein. Man fügt nun tropfenweise Chlorwasser zu, bis sie eben wieder verschwunden ist, dann noch ein wenig mehr, um

auch das Brom in Freiheit zu setzen, welches nun durch Aether abgetrennt und erkannt wird. — Man kann das in Freiheit gesetzte Jod auch erst mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wirklich entfernen und dann mittelst Chlorwasser und Aether auf Brom prüfen.

Von Chlor und Brom lässt sich das Jod auch durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung als Kupferjodür trennen. Von Brom allein scheidet man es am genauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von Chlor scheidet man dagegen das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul. — Chlormetall entdeckt man neben Brommetall durch die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

§. 158.

Anhang zur zweiten Gruppe der Säuren.

1) Salpetrige Säure (NO_3). Dieselbe stellt im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas dar. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfällt es in sich lösende Salpetersäure und ungelöst bleibendes Stickoxydgas ($3\text{NO}_3 = \text{NO}_5 + 2\text{NO}_2$). Die salpetrigsauren Salze werden beim Glühen zersetzt, sie sind grossentheils in Wasser löslich. Behandelt man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht salpetrigsaures Gas, sondern Stickoxydgas, indem gleichzeitig Salpetersäure entsteht. — In den Lösungen salpetrigsaurer Alkalien erzeugt *salpetersaures Silberoxyd* einen weissen, in sehr viel Wasser, besonders beim Erwärmen löslichen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* bei Zusatz von etwas Säure, eine durch die Auflösung des Stickoxyds in der Eisenvitriollösung bedingte dunkel schwarzbraune Färbung, *Schwefelwasserstoff* bewirkt in neutralen wie sauren Auflösungen reichliche Schwefelausscheidung, indem gleichzeitig salpetersaures Ammon entsteht, mit Stärkekleister versetzte *Jodkaliumlösung* wird durch salpetrigsaure Salze, bei Zusatz von Salzsäure, sofort blau. Das Verhalten salpetrigsaurer Salze zu Kobaltlösungen ist aus §. 108. 10. bekannt.

2) Unterchlorige Säure (ClO). Dieselbe stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein tief gelbgrünes Gas dar von unangenehm, reizendem, dem Chlor ähnlichem Geruche. Sie löst sich in Wasser, die verdünnte Lösung lässt sich destilliren. Die unterchlorigsauren Salze kommen in der Regel vereinigt mit Chlormetallen vor, so im Chlorkalk, der Javelle'schen Lauge u. s. w. — Die Lösungen derselben verändern sich beim Kochen. Aus dem unterchlorigsauren Salze entstehen — bei verdünnten Lösungen ohne, bei concentrirten unter Sauerstoffentwicklung — Chlormetall und chlorsaures Salz. — Vermischt man die Lösung des Chlorkalks u. s. w. mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so verbindet sich Chlor, während bei Zusatz von wenig Salpetersäure unter-

chlorige Säure frei wird. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus Chlorkalklösung Chlorsilber, *salpetersaures Bleioxyd* bewirkt einen anfangs weissen, allmählig orangeröthen, endlich — durch Hyperoxydbildung — braunen Niederschlag, *Manganoxydulsalze* geben braunschwarze Niederschläge von Hyperoxydhydrat u. s. w. — *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden schon von den alkalischen Lösungen, energischer aber bei Zusatz einer Säure entfärbt.

Dritte Gruppe der unorganischen Säuren.

Säuren, welche weder von Baryt-, noch von Silbersalzen gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 159.

a. Salpetersäure (NO_5).

1) Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Sie schmilzt bei $29,5^\circ$ und kocht ungefähr bei 45°C . (Deville). Ihr Hydrat ist eine farblose, wenn es salpetrige Säure enthält, rothe, sehr ätzende, organische Substanzen rasch zerstörende, stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2) Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern anfangs Sauerstoffgas und gehen in salpetrigsäure Salze über, später Sauerstoffgas und Stickgas, die anderen Sauerstoff und salpetrige oder Untersalpetersäure.

3) Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst, die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4) Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine lebhaft, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Diese Reaction lässt selbst sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

5) Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und Untersalpetersäure freier Schwefelsäure, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so färbt sich diese in der Berührungsschicht braun oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickstoffoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht

höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst.

6) Fügt man zur Auflösung eines salpetersauren Salzes etwas Schwefelsäure und so viel *schwefelsaure Indigolösung*, dass die Flüssigkeit schwach hellblau erscheint, und erhitzt die Mischung zum Kochen, so verschwindet die blaue Farbe, indem sich der Indigo auf Kosten des Sauerstoffs der durch die Schwefelsäure frei gemachten Salpetersäure oxydirt; die Flüssigkeit wird schwach gelblich oder farblos. Einige andere Substanzen, namentlich freies Chlor, bewirken ebenfalls Entfärbung, worauf man besondere Rücksicht zu nehmen hat.

7) Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen gelbroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickstoffoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu salpetriger Säure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

8) Löst man etwas *Brucein* in concentrirter Schwefelsäure und fügt ein wenig einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Lösung sofort prächtig roth. Diese Reaction ist ungemein empfindlich.

9) Sehr kleine Mengen Salpetersäure lassen sich auch in der Art finden, dass man die zu prüfende Substanz mit kohlensaurem Natronkali bei mässiger Hitze schmelzt, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, das Filtrat zu einer mit Stärkekleister versetzten Jodkaliumlösung setzt und dann Salzsäure zufügt. (Vor dem Versuche ist zu prüfen, ob sich die Jodkaliumlösung mit der Salzsäure ohne Bläuung mischen lässt. Bei einem Gehalt des Jodkaliums an Jodsäure oder der Salzsäure an Chlor würde dies nicht der Fall sein.)

§. 160.

b. Chlorsäure (ClO_5).

1) Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lösung eine gelbe, ölarartige Flüssigkeit von einem der Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und bleicht es sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2) Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Beim Glühen derselben entweicht ihr gesammter Sauerstoff, Chlormetalle bleiben zurück.

3) Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verpuffen die chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren.

4) Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen Mengen

mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung. Man mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5) Freie Chlorsäure oxydirt und entfärbt den *Indigo* gerade wie Salpetersäure; mischt man daher die Lösung eines chlorsauren Salzes mit Schwefelsäure und Indigolösung und erhitzt, so treten die bei der Salpetersäure angeführten Erscheinungen ein.

6) Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und tropft alsdann vorsichtig eine Auflösung von schwefligsaurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigos sogleich. — Die Ursache dieser eben so empfindlichen als charakteristischen Reaction ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzieht und somit Chlor oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben in Freiheit setzt, welche alsdann den Indigo entfärben.

7) Erwärmt man chlorsaure Salze mit *Salzsäure*, so setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Säuren um, es bildet sich Wasser, Chlor und zweifach-chlorsaure chlorige Säure (2ClO_5 , ClO_3). Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vornimmt, füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb.

8) Wird ein chlorsaures Salz mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen, so werden zwei Drittel des Metalloxyds in schwefelsaures, ein Drittel in überchlorsaures Salz verwandelt; chlorsaure chlorige Säure wird frei und färbt die Schwefelsäure hochgelb. Ausserdem giebt sie sich auch durch ihren Geruch und die grünliche Farbe des Gases zu erkennen [$3(\text{KO}, \text{ClO}_5) + 4\text{SO}_3 = 2(\text{KO}, 2\text{SO}_3) + \text{KO}, \text{ClO}_7 + (\text{ClO}_5, \text{ClO}_3)$]. Bei diesem Versuch muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht.

§. 161.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure, die mit Kupferfeile und Schwefelsäure, die mit Brucin und auch die auf der Ueberführung in salpetrigsaures Salz beruhenden die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung erfolgt ja, wie angegeben worden, auch bei Anwesenheit von chlorsauren Verbindungen. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Freie Salpetersäure erkennt man in einer Flüssigkeit, indem man sie in einem Porzellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem man einige Federkielspäne hineingeworfen hat. Gelbfärbung derselben zeigt die Salpetersäure an (Runge). Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich am sichersten, wenn man die Probe glüht und ihre Lösung alsdann mit

salpetersaurem Silberoxyd prüft. War ein chlorsaures Salz zugegen gewesen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden, und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Ist dies der Fall, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, unter Zusatz reinen kohlen-sauren Natrons abgedampft und geglüht werden. In der Regel ist es jedoch nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Indigo und schwefliger Säure, die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit darthun lassen.

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe.

Säuren, welche unter irgend einer Bedingung durch Chlorcalcium gefällt werden: Oxalsäure, Weinsteinsäure, (Traubensäure), Citronensäure, Aepfelsäure.

§. 162.

a. Oxalsäure.

Ihre Reactionen sind schon oben §. 146 angegeben worden.

b. Weinsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

1) Das Weinsteinsäurehydrat stellt farblose, luftbeständige, angenehm sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle dar. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verkohlt dann unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, höchst charakteristischen Geruches, welcher dem des gebrannten Zuckers ähnlich ist.

2) Von den weinsteinsäuren Salzen lösen sich die mit alkalischer Basis, sowie die, welche Metalloxyde der dritten und vierten Gruppe enthalten, in Wasser. Alle in Wasser nicht löslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure aufgenommen. Beim Glühen werden die weinsteinsäuren Salze unter Abscheidung von Kohle zerlegt und verbreiten dabei denselben Geruch wie die freie Säure.

3) Setzt man zu einer Auflösung von Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsäuren Salzes *Eisenoxyd*-, *Manganoxydul*- oder *Thonerde*-Lösung und dann Ammon oder Kali, so tritt keine Fällung von Eisenoxyd, Manganoxydul oder Thonerde ein, da die gebildeten weinsteinsäuren Doppelsalze von Alkalien keine Zersetzung erleiden. Auch die Fällung mehrerer anderer Oxyde durch Alkalien wird von Weinsteinsäure verhindert.

4) Freie Weinsteinsäure giebt, mit einem *Kalisalz*, am besten mit essigsaurem Kali, vermischt, einen schwer löslichen Niederschlag von

saurem weinsteinsäuren Kali. Dasselbe findet statt, wenn man zu einem neutralen weinsteinsäuren Salz essigsäures Kali und freie Essigsäure setzt. Das saure weinsteinsäure Kali löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren; Weinsteinsäure und Essigsäure befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht. Die Abscheidung des Weisteinniederschlag wird durch Umschütteln oder Reiben der Gefässwände ausserordentlich befördert.

5) *Chlorcalcium* fällt aus der Lösung neutraler weinsteinsäurer Salze weinsteinsäuren Kalk ($2 \text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10} + 8 \text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht er erst nach einiger (oft erst nach längerer) Zeit; Schütteln oder Reiben der Gefässwände beschleunigt seine Abscheidung. Der Niederschlag ist oder wird wenigstens immer nach einiger Zeit krystallinisch, er löst sich in kalter, von Kohlensäure ziemlich freier und nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe aber gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsteinsäure Kalk in Gestalt eines gelatinösen Niederschlag aus. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

6) *Kalkwasser* erzeugt in den Lösungen neutraler weinsteinsäurer Salze, oder auch in der Lösung freier Weinsteinsäure, wenn es bis zur alkalischen Reaction zugesetzt wird, weisse, anfangs flockige, später krystallinisch werdende Niederschläge, welche, so lange sie noch flockig sind, sowohl von Weinsteinsäure, als auch von Salmiaklösung, leicht und schnell aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen scheidet sich der weinsteinsäure Kalk nach mehreren Stunden wieder in Form kleiner Krystalle an den Wänden des Gefässes ab.

7) Gypslösung erzeugt in einer Auflösung von Weinsteinsäure keinen Niederschlag, in der eines neutralen weinsteinsäuren Salzes nach längerer Zeit einen geringen.

8) Uebergiesst man eine, wenn auch sehr geringe, Menge von weinsaurem Kalk mit Ammon, fügt ein kleines Stückchen krystallisirtes *salpetersaures Silberoxyd* hinzu und erhitzt langsam und allmähig, so überziehen sich die Wände des Röhrchens mit einem spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber. Bei rascherem Erhitzen oder bei Anwendung von gelöstem salpetersauren Silberoxyd scheidet sich das reducirte Silber pulverig aus (Arthur Casselmann).

9) *Essigsäures Bleioxyd* fällt die Auflösung der Weinsteinsäure und ihrer Salze weiss. Der Niederschlag ($2 \text{PbO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und Ammon.

10) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt die freie Säure nicht, die neutralen Salze weiss. Der Niederschlag ($2 \text{AgO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammon; beim Kochen wird er durch reducirtes Silber schwarz.

11) Erhitzt man Weinsteinsäurehydrat oder ein weinsteinsäures Salz

mit Schwefelsäurehydrat, so tritt fast gleichzeitig mit der Gasentwicklung Bräunung der Schwefelsäure ein.

§. 163.

c. Citronensäure (3HO , $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$).

1) Die krystallisirte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel: 3HO , $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 2\text{aq}$. Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist, verwittert langsam an der Luft, verliert bei 100°C . ihr Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinssäure leicht zu unterscheiden ist.

2) Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen, als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich, ebenso die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd. Die citronensauren Salze verhindern, ebenso und aus demselben Grunde wie die weinsteinsäuren, die Fällung des Eisenoxyds, Manganoxyduls, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3) *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so, noch beim Kochen, einen Niederschlag. Sättigt man aber die concentrirte und mit überschüssigem Chlorcalcium versetzte Lösung der Citronensäure mit Kali oder Natron, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensauren Kalk (3CaO , $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 4\text{aq}$), der in Kali unlöslich ist, von Salmiaklösung aber leicht aufgenommen wird. Wird diese Salmiak enthaltende Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer, nunmehr aber in Salmiak nicht mehr löslicher Niederschlag ab. — Sättigt man eine mit Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielständigem Stehen ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab. — Erhitzt man citronensauren Kalk mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, so erfolgt keine Reduction des Silbersalzes.

4) *Kalkwasser* bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5) Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsäures Bleioxyd* im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd (3PbO , $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$), der sich — nach dem Auswaschen — in Ammon leicht löst.

6) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler citronensaurer Alkalien citronensaures Silberoxyd ($3 \text{AgO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$) als weissen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt.

7) Erhitzt man Citronensäure oder eins ihrer Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas und Kohlensäure ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach längerem Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige Säure.

§. 164.

d. Aepfelsäure ($2 \text{HO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_8$).

1) Das Aepfelsäurehydrat krystallisirt schwierig in krystallinischen Krusten, welche an der Luft zerfliessen und von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden. — Beim Erhitzen auf 180° zerfällt es in Wasser, Maleinsäure ($2 \text{HO}, \text{C}_8 \text{H}_2 \text{O}_6$) und Fumarsäure ($2 \text{HO}, \text{C}_8 \text{H}_2 \text{O}_6$), welche letztere bei weiterem Erhitzen auch noch in die erstere übergeht. Dieses Verhalten ist höchst charakteristisch. Nimmt man den Versuch in einem Löffelchen vor, so entwickeln sich unter Aufschäumen stechend saure Dämpfe von Maleinsäure; nimmt man ihn in einem Röhrchen vor, so verdichten sie sich im kälteren Theile zu Krystallen.

2) Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer löslich. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinsäure, die Fällung des Eisenoxyds u. s. w. durch Alkalien.

3) *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag. Auch nach dem Sättigen mit Ammon oder Natron entsteht kein solcher. Kocht man aber, so scheidet er sich, wenn die Lösung concentrirt ist, aus. Löst man den niedergefallenen äpfelsauren Kalk ($2 \text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_8 + 6 \text{aq.}$) in ganz wenig Salzsäure, setzt Ammon zu und kocht, so scheidet er sich wieder aus; löst man ihn aber in etwas mehr Salzsäure, so scheidet er sich, nach Zusatz von überschüssigem Ammon, auch bei längerem Kochen nicht aus. Alkohol fällt ihn aus einer solchen Lösung sogleich. Mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, bewirkt der äpfelsaure Kalk keine Abscheidung von Silber.

4) *Kalkwasser* schlägt weder die freie, noch die gebundene Aepfelsäure nieder.

5) *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd ($2 \text{PbO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_8 + 6 \text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure, wie auch in Ammon

etwas löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil, der Rest schmilzt und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat; ist es mit anderen Bleisalzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

6) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien äpfelsaures Silberoxyd als weissen, beim Kochen ein wenig grau werdenden Niederschlag.

7) Wird Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwicklung von schwefeliger Säure.

§. 165.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure dadurch charakterisirt, dass ihr Kalksalz aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon und auch durch essigsäures Natron gefällt wird, sowie dadurch, dass Gypslösung die freie Säure sogleich fällt. Die Weinsäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge, das Verhalten desselben zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Die Citronensäure wird am besten durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt. Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindern. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleinsäure zu verwandeln, doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. Von der Citronensäure unterscheidet sich die Aepfelsäure auch dadurch, dass ihr Bleisalz in Ammon schwer löslich ist, während sich das citronensaure Bleioxyd mit grösster Leichtigkeit löst. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser leicht gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; der durch Weinsäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von Salmiak, der oxalsäure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren zusammen in Lösung, so fällt man erst durch Chlorcalcium und Ammon bei Gegen-

wart von Salmiak, Oxalsäure und Weinsteinssäure (der weinsteinsaure Kalk fällt unter diesen Verhältnissen erst nach längerer Zeit vollständig nieder, er lässt sich von oxalsaurem durch Behandlung mit Natronlange trennen), sodann durch Kochen den citronensauren Kalk, endlich durch Weingeist den äpfelsauren. (Der durch Weingeist entstandene Kalkniederschlag kann niemals ohne Weiteres als äpfelsaurer Kalk betrachtet werden, denn auch schwefelsaurer Kalk und andere Kalksalze werden unter denselben Verhältnissen von Weingeist gefällt. Will man sich gegen Irrthum sicher stellen, so muss aus dem Kalksalz das Säurehydrat dargestellt werden. Man vollbringt dies, indem man den Kalkniederschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat fällt man mit essigsauerm Bleioxyd, neutralisirt mit Ammon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.)

§. 166.

Anhang: Traubensäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

Die krystallisirte Traubensäure ist $2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{aq}$. Das Krystallwasser entweicht an der Luft langsam, bei 100° rasch (Unterschied von Weinsteinssäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traubensäure wie die Weinsäure. — Die traubensauren Salze zeigen ebenfalls ein dem der weinsteinsauren sehr ähnliches Verhalten. In Wassergehalt, Form und Löslichkeit weichen jedoch manche von den entsprechenden weinsteinsauren Salzen ab. *Chlorcalcium* fällt aus den Lösungen der freien Säure wie ihrer Salze traubensauren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{aq}$) als weisses krystallinisches Pulver. Der Niederschlag wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon sogleich oder doch sehr bald niedergeschlagen (Unterschied von Weinsäure). Er löst sich in Kali- und Natronlange und fällt beim Kochen nieder (Unterschied von Oxalsäure). *Kalkwasser* im Ueberschuss erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak löst (Unterschied von Weinsteinssäure). — *Gypslösung* bringt in einer Auflösung von Traubensäure sogleich keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Oxalsäure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensaurer Kalk aus (Unterschied von Weinsteinssäure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich. — Zu *Kalialsalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinssäure.

Säur
vsäulen
Aethe
ruchl
wenig
Säure
steins
daher
nes E
ren e
Wass
Säure
blaualkali
dung
zen ssaure
von l
Dritte
in Lö
leicht
sehr
schaff
als boWass
und i
stein
mit Abaryu
weiss

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Säuren, welche von Chlorcalcium unter keiner Bedingung, von Eisenchlorid aber aus neutraler Lösung gefällt werden: Bernsteinsäure, Benzoësäure.

§. 167.

a. Bernsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

1) Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder auch tafelförmigen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Krystallen, welche geruchlos, von schwach saurem Geschmack und unter Zurücklassung von wenig Kohle flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel riechende Säure hinterlässt einen etwas stärkeren kohligen Rückstand. Die Bernsteinsäure wird nicht zerstört, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa vorhandenes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann. Beim Sublimiren erhält man seideglänzende Nadeln. Das Hydrat verliert dabei Wasser, so dass man nach mehrmaliger Sublimation zuletzt wasserfreie Säure erhält. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit blauer, nicht russender Flamme.

2) Die bernsteinsäuren Salze werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohleabscheidung in kohlen-säure Verbindungen über. Von den bernsteinsäuren Salzen sind die meisten in Wasser löslich.

3) *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernsteinsäuren Alkali einen bräunlich blassrothen, voluminösen Niederschlag von bernsteinsäurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), während ein Drittel der Bernsteinsäure frei wird und einen Theil des Niederschlages in Lösung hält, wenn man warm abfiltrirt. Der Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches bernsteinsäures Eisenoxyd von minder voluminöser Beschaffenheit abscheidet, während der grösste Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsäures Ammon gelöst wird.

4) *Essigsäures Bleioxyd* erzeugt mit Bernsteinsäure einen weissen, in Wasser, Essigsäure und Bernsteinsäure sehr wenig, in Bleizuckerlösung und in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von neutralem bernsteinsäuren Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), welcher beim Behandeln mit Ammon in ein basisches Salz ($6\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$) übergeht.

5) Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsäurem Baryt ($2\text{BaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

6) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *salpetersaures Silberoxyd* schlagen die bernsteinsauren Salze ebenfalls nieder; die Niederschläge haben jedoch nichts Charakteristisches.

§. 168.

b. Benzoësäure ($\text{HO}, \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3$).

1) Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann vollständig, seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu glänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuchtender russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchich getrübt.

2) Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine starke Säure, so wird die Benzoësäure ausgetrieben und scheidet sich als Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ab. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3) *Eisenchlorid* fällt die Lösung freier Benzoësäure unvollständig, die eines neutralen benzoësauren Alkalis vollständig. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd ($2 \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 (\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3) + 15 \text{aq.}$), ist voluminös, fleischfarben, in Wasser unlöslich, wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisenoxyd, unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst.

4) *Essigsäures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammon nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

5) Bringt man zu einer Mischung von Weingeist, Ammon und Chlorbaryumlösung freie oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

§. 169.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Bernstein- und Benzoësäure sind durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid und ihre Sublimirbarkeit von allen anderen Säuren verschieden. Von einander unterscheiden sie sich durch die Farbe ihrer Eisenoxydsalze, hauptsächlich aber dadurch, dass die Bernsteinsäure in Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen schwer löslich ist, sowie auch durch ihr Verhalten zu Chlorbaryum und Alkohol. Die Bernsteinsäure ist meistens nicht vollkommen rein, daher sich ihre Anwesenheit oft durch den Geruch nach Bernsteinöl verräth.

Ein Erkennen beider Säuren neben einander wird, falls noch andere Säuren zugegen sind, bewerkstelligt, indem man mit Eisenchlorid fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon erwärmt, filtrirt, die Lösung einengt und theils mit Salzsäure, theils mit Chlorbaryum und Alkohol versetzt.

Die Bernstein- und Benzoësäure verhindern die Ausfällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien nicht.

Dritte Gruppe der organischen Säuren.

Säuren, welche weder von Chlorcalcium noch von Eisenchlorid gefällt werden: Essigsäure, Ameisensäure.

§. 170.

a. Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$).

1) Das Hydrat der Essigsäure stellt durchsichtige, blättrige Krystalle dar, welche bei $+ 17^\circ \text{C}$. zu einer farblosen, eigenthümlich durchdringend riechenden, höchst sauer schmeckenden Flüssigkeit schmelzen. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig in stechend riechenden, entzündbaren, mit blauer Flamme brennenden Dämpfen. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Solche Mischungen sind es, die man schlechthin Essigsäure nennt. Das Essigsäurehydrat löst sich auch in Weingeist.

2) Die essigsauren Salze werden beim Glühen zerlegt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich meistens Essigsäurehydrat, fast immer Aceton ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$). Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlen saure Salze. Von denen mit metallischer Basis lassen manche Metall, andere Oxyd zurück. Die Rückstände sind meist kohlehaltig. Fast alle essigsauren Salze werden von Wasser und Weingeist aufgenommen; die meisten sind in Wasser leicht löslich, schwer löslich sind nur einige wenige. — Erhitzt man essigsaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure in einem Destillirapparat, so erhält man die freie Essigsäure im Destillat.

3) Setzt man zu Essigsäure *Eisenchlorid* und sättigt die Säure fast

mit Ammon, oder mischt man ein neutrales essigsäures Salz mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit von dem entstandenen essigsäuren Eisenoxyd eine tief dunkelrothe Färbung an. Beim Kochen wird sie, wenn überschüssiges essigsäures Salz vorhanden ist, farblos, indem sich alles Eisenoxyd als überbasisch essigsäures Salz in Gestalt braugelber Flocken niederschlägt. — Ammon fällt aus der Lösung des essigsäuren Eisenoxyds alles Eisenoxyd als Hydrat. — Bei Zusatz von Salzsäure wird eine durch essigsäures Eisenoxyd rothe Flüssigkeit gelb (Unterschied von Eisenrhodanid).

4) Neutrale essigsäure Salze, nicht aber freie Essigsäure, geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge von essigsäurem Silberoxyd ($\text{AgO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$). In heissem Wasser löst sich dasselbe leichter, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in Gestalt sehr feiner Krystalle aus. Ammon nimmt es leicht auf, freie Essigsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in Essigsäure, leichter noch in essigsäuren Salzen, in Wasser und Essigsäure in der Kälte schwer lösliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, weisse, schuppig krystallinische Niederschläge von essigsäurem Quecksilberoxydul ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$). Beim Erhitzen mit Wasser werden sie gelöst, beim Erkalten scheiden sie sich wieder in Form kleiner Krystalle aus. Das essigsäure Quecksilberoxydul wird jedoch dabei theilweise zersetzt, Quecksilber scheidet sich metallisch aus und ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung. Kocht man anstatt mit Wasser mit verdünnter Essigsäure, so ist die Menge des sich abscheidenden metallischen Quecksilbers höchst gering.

6) Erwärmt man essigsäure Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäurehydrat, welches an seinem stechenden Geruche zu erkennen ist. Erhitzt man die Salze aber mit einem Gemenge von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter *Schwefelsäure* und *Alkohol*, so entwickelt sich Essigäther ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$), dessen höchst charakteristischer lieblicher Geruch, der besonders beim Umschütteln der schon etwas erkalteten Mischung hervortritt, kaum und jedenfalls weit weniger als der stechende Geruch der freien Säure eine Verwechslung zulässt.

7) Destillirt man essigsäure Salze mit verdünnter Schwefelsäure und digerirt das Destillat mit überschüssigem Bleioxyd, so löst sich ein Theil desselben zu basisch essigsäurem Bleioxyd auf, welches sich an seiner alkalischen Reaction leicht erkennen lässt.

§. 171.

b. Ameisensäure ($\text{HO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$).

1) Das Hydrat der Ameisensäure stellt eine farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche. Es krystallisirt unter 0° in blätterigen, farblosen

Krysta
mischb
lassen
2
sprech
Oxyde
stoff,
Ameis
manch

3
4
sensau
schwei
Silbe
sches
schon

Nieder
oxyds
verdün
Ameis
schüss
dung
dem S
weich

5
keiner
schwe
oxyd
geschi
Kälte.
det si
folgt,
dünnt
wenn

6
Queck
Quec
Metal

7
Schwe
keit i
zünde
entzie
Wass
(C_2H

Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig. Die Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2) Die ameisensauren Salze hinterlassen beim Glühen, wie die entsprechenden essigsuren Salze, entweder kohlen saure Verbindungen, Oxyde oder Metalle; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindungen der Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimmt nur manche auf.

3) Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisen saure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse, schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von ameisen saurem Silberoxyd ($\text{AgO}, \text{C}_2\text{HO}_3$) wird sehr bald dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Reduction schon in der Kälte vollständig, erhitzt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisen sauren Salzes so verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte. Sie erfolgt aber nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammon. Die Ameisensäure, welche man als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser betrachten kann, entzieht hierbei dem Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entweicht, und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisen saurer Alkalien einen weissen, schwer löslichen Niederschlag von ameisen saurem Quecksilberoxydul ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{C}_2\text{HO}_3$). Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgeschiedenem Quecksilber grau, nach längerem Stehen tritt schon in der Kälte, sogleich aber beim Erhitzen, vollständige Reduction ein. Es bildet sich hierbei ebenfalls Kohlensäure und Wasser. Die Reduction erfolgt, wie bei dem Silberoxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass das ameisen saure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, oder wenn man freie Ameisensäure hat.

6) Erwärmt man Ameisensäure oder ein ameisen saures Alkali mit *Quecksilberchlorid* auf 60 bis 70°, so erhält man einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Bei der Kochhitze des Wassers wird zugleich Metall abgeschieden.

7) Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sich erstere ohne Schwärzung der Flüssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelsäure entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen notwendige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer Elemente ($\text{C}_2\text{HO}_3 = 2\text{CO} + \text{HO}$). Erhitzt man in einem Destillirapparat amei-

sensaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Ameisensäure, welche meist schon an ihrem Geruch erkannt werden kann, im Destillat; erwärmt man mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümlichen, an den des Arraks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

8) Erwärmt man verdünnte Ameisensäure mit Bleioxyd, so löst sich dies auf. Beim Erkalten der, nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten, Lösung scheidet sich das ameisensaure Bleioxyd ($\text{PbO}, \text{C}_2\text{HO}_3$) in glänzenden Säulchen oder Nadeln aus.

§. 172.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Essigsäure und Ameisensäure unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch leicht, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können, mit Eisenoxyd lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erwärmt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

qu

[S. 17]

e freie
werden
elsäure
eigen-
ist.
st sich
oncen-
(HO_3)

isen-
durch
noxyd
Farbe
heiden
durch
auch
on der
roxyd
oxyde,
n ver-

Zweite Abtheilung.

Systematischer Gang
der
qualitativen chemischen Analyse.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

de

Wenn
kennt
fache
ihre
fache
spath
halten
nisse
Subst
also z
delt e
ten K
einer
liefer
vorha
tiven
und z
dig c
sellen
mittel
wohl
zeugt
zu er
Gang
komm

Ueber
den Gang einer qualitativen Analyse
im Allgemeinen
und über
den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung
insbesondere.

Wenn man die Reagentien und das Verhalten der Körper zu denselben kennt, so ist man im Stande, sogleich zu entscheiden, ob irgend eine einfache Verbindung, deren physikalische Eigenschaften einen Schluss auf ihre Natur gestatten, das wirklich ist, wofür man sie hält. Einige einfache Reactionen lehren uns z. B., dass ein Körper, den wir für Kalkspath halten, in der That kohlenaurer Kalk, einer den wir für Gyps halten, wirklich schwefelsaurer Kalk sei. Ebenso genügen diese Kenntnisse gewöhnlich, um zu ermitteln, ob in irgend einer zusammengesetzten Substanz ein gewisser Körper vorhanden oder nicht vorhanden ist, ob also z. B. ein weisses Pulver Quecksilberchlorür enthält oder nicht. Handelt es sich aber darum, die chemische Natur eines uns völlig unbekanntem Körpers darzuthun, sollen alle Bestandtheile eines Gemenges oder einer chemischen Verbindung aufgefunden werden, will man den Beweis liefern, dass ausser den aufgefundenen Stoffen durchaus keine weiteren vorhanden sein können, ist demnach von einer vollständigen qualitativen Analyse die Rede, so muss sich zu der Kenntniss der Reagentien und zu der des Verhaltens der einzelnen Körper zu denselben nothwendig die eines bestimmten systematischen Verfahrens bei der Analyse gesellen; das heisst, wir müssen wissen, in welcher Reihenfolge wir Lösungsmittel, allgemeine und besondere Reagentien anzuwenden haben, um sowohl von der Abwesenheit aller nicht zugegebenen Körper schnell überzeugt zu werden, als auch um die wirklich vorhandenen bald und sicher zu erkennen. — Fehlt uns die Kenntniss eines solchen systematischen Ganges, oder sagen wir uns, in der Hoffnung, schneller zum Ziele zu kommen, bei Untersuchungen von jeder Methode los, so wird das Analy-

siren, wenigstens in der Hand des Anfängers, ein Herumrathen, und die erhaltenen Resultate sind nicht mehr Ergebnisse wissenschaftlicher Berechnung, sondern Sache des bald günstigen, bald ungünstigen Zufalls.

Eine bestimmte Methode muss demnach jeder Analyse zu Grunde liegen; es ist aber keineswegs nöthig, dass diese immer eine und dieselbe sei. Im Gegentheile, Uebung, Nachdenken und Betrachtung der Umstände führen uns in verschiedenen Fällen meist zu verschiedenen Methoden. Alle aber kommen darin überein, dass die vorhandenen oder vorauszusetzenden Stoffe erst in gewisse Gruppen getheilt und die in die verschiedenen Gruppen gehörenden Körper alsdann weiter unterschieden und zuletzt einzeln erkannt werden müssen. — Die Verschiedenheit der Methoden aber ist theils in der Reihenfolge, in welcher die Reagentien angewendet werden, theils in ihrer Auswahl begründet.

Um nun zu dem Standpunkte zu gelangen, selbstständige Methoden zur Analyse entwerfen zu können, muss man sich zuvor mit einem, durch die Erfahrung geprüften, allen irgend möglichen Fällen angepassten Gange ganz und gar vertraut machen, damit man in der Folge bei erlangter Uebung durch eigene Ueberlegung zu finden vermag, in welchen Fällen diese oder jene Modification der allgemeinen Methode etwa schneller oder leichter zum Ziele führe.

Die Darlegung eines solchen allen Fällen angepassten, möglichst sicheren und einfachen, durch die Erfahrung erprobten und bewährten Ganges ist der Gegenstand des ersten Abschnittes dieser zweiten Abtheilung.

Die Elemente und Verbindungen, welche darin umfasst werden, sind dieselben, welche in dem propädeutischen Theile aufgeführt worden sind (mit Ausnahme der daselbst nur anhangsweise abgehandelten).

Die Darstellungsweise ist eine zur praktischen Untersuchung unmittelbar anleitende, so zwar, dass jeder richtig Beobachtende den vorgezeichneten Weg nicht verfehlen kann, sondern — auf demselben fortschreitend — rasch und sicher zum Ziele gelangen muss.

Dieser erste Abschnitt zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

- 1) Einleitende Prüfung,
- 2) Auflösung,
- 3) Eigentliche Untersuchung.

Diese letztere aber zerfällt wieder in die Untersuchung von Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure vorausgesetzt wird, und in die von Gemengen oder Verbindungen, in welchen alle hier in Betracht kommenden Körper als gegenwärtig angenommen werden. In Bezug auf die letztere muss bemerkt werden, dass man, wenn die einleitende Prüfung nicht von der Abwesenheit bestimmter Körpergruppen die gewisseste Ueberzeugung gegeben hat, ohne Gefahr, einen oder mehrere Stoffe zu übersehen, keinen Paragraph, auf welchen in Folge der sich zeigenden Erscheinungen hingewiesen wird, übergehen darf. — Will man eine Verbindung oder ein Gemenge nicht auf alle Bestandtheile, sondern

Ueb

nur au
dann i

I

sicht a

dass d

in alle

fremde

durch

werde

V

ist, da

so ist

der, c

handlu

den lä

organi

Fälle

schni

mende

fahren

ersehe

Kreis

nehme

I

lich i

worau

stets l

suchu

det w

eine l

Verfal

gegeb

und z

gründ

rung

am b

Einsc

prakti

Fr

nur auf gewisse Stoffe prüfen, so findet man leicht, welche Nummern alsdann in Betracht zu ziehen sind.

Da zur Aufstellung eines solchen systematischen Verfahrens Voraussicht aller möglichen Umstände nothwendig ist, so ergibt sich von selbst, dass die in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommenen Körper zwar in allen beliebigen Mischungen und Gemengen unter sich, aber frei von fremdartigen organischen Stoffen angenommen werden mussten, indem durch solche viele Reactionen verdeckt, andere mannigfach modificirt werden.

Wenngleich nun der allgemeine analytische Gang so eingerichtet ist, dass er mit sehr wenigen Ausnahmen auf alle möglichen Fälle passt, so ist es doch in manchen speciellen Fällen zweckmässiger oder fördernder, denselben abzuändern. Zuweilen wird auch eine vorbereitende Behandlung der Substanz erfordert, ehe sich der allgemeine Gang anwenden lässt; wie dies namentlich bei Anwesenheit färbender, schleimiger organischer Materien der Fall ist. — Um nun auch für diese besonderen Fälle nicht ohne Anleitung zu lassen, habe ich im zweiten Abschnitte der zweiten Abtheilung einige wichtige und häufig vorkommende Beispiele aufgeführt und das bei ihrer Analyse einzuhaltende Verfahren ausführlich beschrieben. Man wird an mehreren derselben leicht ersehen können, wie sich der allgemeine Gang vereinfacht, wenn der Kreis der Körper enger wird, auf welche bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist.

Da endlich ein erfolgreiches und verständiges Analysiren nur möglich ist, wenn der Arbeitende eine genaue Kenntniss der Gründe hat, worauf die Scheidung und Erkennung der Körper beruht, und sich daher stets Rechenschaft zu geben weiss, warum bei dem Gange der Untersuchung dies oder jenes Reagens in der oder jener Reihenfolge angewendet wird, so habe ich im dritten Abschnitt der zweiten Abtheilung eine Erklärung und Auseinandersetzung des allgemeinen analytischen Verfahrens, sowie auch mancherlei Zusätze zum praktischen Verfahren gegeben. — Da dieser Abschnitt demnach der Schlüssel zu dem ersten und zweiten ist, so empfehle ich dringend, sich mit demselben bald und gründlich bekannt zu machen. — Ich habe dieser theoretischen Erläuterung einen besonderen Abschnitt gewidmet, weil sie im Zusammenhang am besten verstanden wird; auch würde durch zu häufige erklärende Einschaltungen und Zusätze die Uebersichtlichkeit der Darstellung des praktischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigt worden sein.

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren,

allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung ¹⁾.

§. 173.

Man beobachtet vor Allem die äusseren, sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz: Farbe, Form, Härte, Schwere, Geruch u. s. w., da sich daraus oft mancher Schluss ziehen lässt. Ehe man weiter verfährt, ist wohl zu berücksichtigen, wie viel des zu untersuchenden Körpers zu Gebote steht, weil man schon jetzt die Quantitäten, welche man zur einleitenden Prüfung verwenden darf, darnach beurtheilen muss. Sparsamkeit ohne Uebertreibung ist, auch wenn man den Körper in Pfunden hätte, zur Gewöhnung anzurathen; Gesetz aber muss es sein, stets nur einen Theil der Substanz zur Untersuchung zu verwenden, einen anderen aber, wenn auch kleineren, für unvorhergesehene Fälle und zu bestätigenden Versuchen aufzubewahren.

A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

I. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung.

§. 174.

1) Ist die Substanz pulverförmig oder kleinkrystallisirt, so ist sie zur Untersuchung geeignet, ist sie in grösseren Krystallen oder in festen Stücken, so muss vorher ein Theil derselben, wenn es möglich ist, fein zerrieben werden. Es kann dies bei weicheren Körpern in einem Porzellanmörser geschehen; härtere dagegen zerschlägt man zuerst

¹⁾ Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

²⁾ Diese am Rande stehenden Zahlen haben den Zweck bei Hinweisungen von einem Ort des Ganges zum anderen das Nachschlagen zu erleichtern.

in
ch
2) M
5
ar
de
di
m
no
ss
zu
a)
b)
c)
d)

in einem Stahlmörser oder auf einem Stahlamboss in kleinere Stückchen und zerreibt diese alsdann in einem Achatmörser.

2) Man erhitzt etwas des Pulvers in einem etwa 6 Centimeter langen, 3 5 Millimeter weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen, anfangs mässig über der Weingeist- oder Gaslampe, später stark in der Löthrohrflamme. Die stattfindenden Erscheinungen lassen über die Natur des Körpers Manches mit Sicherheit schliessen, Anderes mit Wahrscheinlichkeit folgern. Diejenigen, auf welche man vornehmlich zu achten hat, fasse ich unter folgenden Ueberschriften zusammen, von denen bei einem und demselben Körper öfters mehrere zu beachten sind.

a) Der Körper bleibt unverändert: keine organischen Substanzen, keine wasserhaltigen Salze, keine leicht schmelzbaren Stoffe, keine flüchtigen Körper. 4

b) Der Körper ändert, ohne in mässiger Hitze zu schmelzen, 5 seine Farbe. Aus Weiss in Gelb, beim Erkalten wieder weiss werdend, deutet auf Zinkoxyd, — aus Weiss in Gelbbraun, beim Erkalten schmutzig hellgelb werdend, deutet auf Zinnoxid, — aus Weiss in Braunroth, beim Erkalten gelb bleibend, in Rothglühhitze schmelzbar, deutet auf Bleioxyd, — aus Weiss in Pomeranzengelb bis Rothbraun, erkaltet blassgelb, in starker Rothglühhitze schmelzend, deutet auf Wismuthoxyd, — aus Roth in Schwarz, beim Erkalten wieder roth, deutet auf Eisenoxyd etc.

c) Der Körper schmilzt ohne Ausstossung von Wasser- 6 dämpfen. Entwickelt sich bei starkem Erhitzen ein Gas (Sauerstoff) und verbrennt ein hineingeworfenes Kohlensplitterchen mit Heftigkeit, so werden dadurch salpetersaure oder chlorsaure Salze angedeutet.

d) Es entweicht Wasser, welches sich im kälteren Theile des 7 Röhrchens verdichtet, deutet α) auf Krystallwasser enthaltende Körper (in dem Falle schmelzen dieselben in der Regel leicht und werden nach dem Entweichen des Wassers wieder fest; manche schwellen, indem sie ihr Wasser abgeben, bedeutend auf, z. B. Borax, Alaun), oder β) auf zersetzbare Hydrate (die Körper schmelzen dann öfters nicht), oder γ) auf wasserfreie Salze, welche zwischen ihren Lamellen Wasser mechanisch eingeschlossen haben (die Körper decrepitiren alsdann), oder δ) auf Körper, denen Feuchtigkeit äusserlich anhaftet.

Die im Röhrchen verdichteten Wassertropfen untersucht man auf ihre Reaction. Ist dieselbe alkalisch, so wird dadurch Ammon, ist sie sauer, eine flüchtige Säure (Schwefelsäure, schweflige Säure, Fluorwasserstoffsäure, Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure etc.) angezeigt.

- e) Es entweichen Gase oder Dämpfe. Man beachtet, ob sie eine 8
Farbe, Geruch, saure oder alkalische Reaction haben, ob sie brenn-
bar sind etc.
- aa) Sauerstoff, deutet auf Hyperoxyde, chlorsaure, salpeter-
saure etc. Salze. Ein glimmendes Spänchen entzündet sich
im Gasstrom.
 - bb) Schweflige Säure. Dieselbe entsteht öfters durch Zer-
setzung von schwefelsauren Salzen; sie ist am Geruch und
der sauren Reaction erkennbar.
 - cc) Untersalpetersäure, aus der Zersetzung salpetersaurer
Salze, namentlich solcher mit schweren Metalloxyden, her-
stammend, an der braunrothen Farbe der Dämpfe kenntlich.
 - dd) Kohlensäure, deutet auf in der Hitze zersetzbare kohlen-
saure Salze. Das Gas ist farb- und geruchlos, nicht brenn-
bar. Ein an einem Uhrglase haftender Tropfen Kalkwasser,
dem Gasstrom ausgesetzt, trübt sich.
 - ee) Kohlenoxydgas, deutet auf oxalsaure, wenn zugleich wirk-
liche Verkohlung eintritt, auch auf ameisensaure Salze. Das
Gas brennt blau.
 - ff) Cyan, deutet auf in der Hitze zersetzbare Cyanverbindungen.
Das Gas ist an seinem Geruche und daran kenntlich, dass es
mit carmoisinrother Flamme brennt.
 - gg) Schwefelwasserstoff, deutet auf wasserhaltige Schwefel-
verbindungen, am Geruche leicht erkennbar.
 - hh) Ammoniak, aus der Zersetzung von Ammonsalzen oder
auch von Cyanverbindungen oder stickstoffhaltigen organi-
schen Materien hervorgehend, in welch' letzteren Fällen
Bräunung oder Verkohlung eintritt, und mit dem Ammoniak
entweder Cyan oder stinkende brenzliche Oele entweichen.
- f) Es bildet sich ein Sublimat, Anwesenheit flüchtiger Körper. 9
Folgende sind es, denen man häufiger begegnen wird.
- aa) Schwefel. Aus Gemengen oder manchen Schwefelmetallen
entbunden. — Sublimirt in rothbraunen Tropfen, welche er-
kaltet fest und gelb oder gelbbraun werden.
 - bb) Ammonsalze bilden weisse Sublimate, entwickeln, mit etwas
Soda und einem Tropfen Wasser auf dem Platinblech erwärmt,
Ammoniak.
 - cc) Quecksilber und Verbindungen desselben. — Das me-
tallische Quecksilber bildet Kügelchen, das Schwefel-
quecksilber ist schwarz, gerieben roth, das Quecksilber-
chlorid schmilzt, ehe es sich verflüchtigt, das Quecksil-
berchlorür sublimirt ohne zuvor zu schmelzen, der Sub-
limat ist heiss von gelber Farbe, erkaltet weiss, — das rothe
Quecksilberjodid giebt einen gelben Sublimat.

- dd) Arsen und Verbindungen desselben. Das metallische Arsen bildet den bekannten Spiegel, die arsenige Säure glänzende Kryställchen, die Schwefelverbindungen des Arsens bilden heiss rothgelbe, erkaltet gelbe Sublimat.
- ee) Antimonoxyd schmilzt zur gelben Flüssigkeit, bevor es sublimirt. Der Sublimat besteht aus glänzenden Nadeln.
- ff) Benzoesäure und Bernsteinsäure, am Geruch der Dämpfe erkenntlich.
- gg) Oxalsäurehydrat, weisser krystallinischer Sublimat, dicke Dämpfe im Röhrchen. Eine kleine Probe auf Platinblech mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bewirkt reichliche Gasentwicklung.
- g) Es tritt Verkohlung ein: organische Substanzen. Es entwickeln sich dann immer auch Gase, bei essigsäuren Salzen Aceton, und Wasser, welches letztere sauer oder alkalisch reagirt. Braust der Rückstand mit Säuren übergossen, während der ursprüngliche Körper diese Erscheinung nicht zeigt, so deutet dies auf, an Alkalien oder alkalische Erden gebundene, organische Säuren. 10

3) Man bringt einen kleinen Theil des Körpers in ein Kohlengrübchen und richtet die innere Löthrohrflamme darauf. 11

Da sich hierbei die Vorgänge grösstentheils wiederholen, welche man beim Erhitzen in der Glasröhre bereits wahrgenommen hat, so werden nur die dieser Behandlung eigenthümlichen hier aufgeführt.

Folgende Erscheinungen sind es, aus denen man einigermaassen sichere Schlüsse ziehen kann:

- a) Der Körper schmilzt und zieht sich in die Kohle oder bildet eine Perle im Grübchen: deutet vorzugsweise auf Salze der Alkalien. 12
- b) Es bleibt ein unschmelzbarer weisser Rückstand auf der Kohle, entweder sogleich oder nach vorhergegangenem Schmelzen im Krystallwasser; deutet besonders auf Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd (erscheint heiss gelb) und Kieselsäure. — Von diesen zeichnen sich Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme aus. Man bringt auf die geglühte weisse Masse ein Tröpfchen salpetersaure Kobaltdlösung und erhitzt wieder stark. Schön blaue Färbung zeigt Alaunerde, röthliche Magnesia, grüne Zinkoxyd. Bei Gegenwart von Kieselsäure entsteht auch eine schwach bläuliche Färbung, welche man nicht mit der von Alaunerde herrührenden verwechseln darf. 13
- c) Es bleibt ein unschmelzbarer Rückstand von anderer Farbe, oder es erfolgt eine Metallreduction mit oder ohne Beschlag. Man mengt etwas des Pulvers mit Soda, erhitzt 14

- auf Kohle in der Reductionsflamme und beachtet sowohl den Rück- 15
stand im Grübchen als den Beschlag an der Kohle.
- α) Man erhält nach gutem Blasen ein Metallkorn, ohne dass sich
die Kohle beschlägt: deutet auf Gold, Silber, Kupfer. —
Platin-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Oxyde werden zwar gleich-
falls reducirt, liefern aber keine Metallkörner.
- β) Es bildet sich zugleich mit einem Metallkorn oder auch ohne 16
ein solches ein Beschlag auf der Kohle.
- aa) Ein *weisser*, entfernt von der Probe, sehr leicht zu verflüch-
tigen unter Verbreitung knoblauchartigen Geruchs: Arsen.
- bb) Ein *weisser*, weniger entfernt von der Probe, lässt sich von
einer Stelle zur anderen treiben: Antimon. Gewöhnlich be-
merkt man gleichzeitig Metallkörner, welche, wenn man mit
dem Blasen aufhört, noch lange weissen Rauch entwickeln
und sich beim Erkalten mit Krystallen von Antimonoxyd um-
geben; sie sind spröde.
- cc) Ein in der Hitze *gelber*, erkaltet weisser, ziemlich nahe an
der Probe, lässt sich schwer verflüchtigen: Zink.
- dd) Ein in der Hitze *schwach gelber*, erkaltet weisser, sich un-
mittelbar um die Probe anlegender, der sich mit keiner
Flamme verflüchtigen lässt: Zinn. Die gleichzeitig ent-
stehenden Metallkügelchen sind blank, leicht schmelzbar,
dehnbar.
- ee) Ein in der Wärme *citrongelber*, erkaltet schwefelgelber, ver-
lässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle mit
blauem Scheine: Blei. Gleichzeitig bemerkt man leicht
schmelzbare, dehnbare Metallkügelchen.
- ff) Ein in der Wärme *dunkel orangegelber*, erkaltet citrongelber,
verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle ohne
blauen Schein: Wismuth. Die gleichzeitig entstehenden
Metallkügelchen sind leicht schmelzbar, spröde.
- gg) Ein rothbrauner, in dünnen Lagen orangegelber, ohne far-
bigen Schein sich verflüchtigt: Cadmium.
- 4) Man schmelzt eine kleine Probe mit einer Phosphorsalzperle zusam- 17
men und setzt eine Zeit lang der äusseren Löthrohrflamme aus.
- a) Der Körper wird leicht und in grösserer Menge gelöst
zu einer in der Hitze klaren Perle.
- α) *Die heisse Perle ist gefärbt:* 18
- blau, bei Kerzenlicht mehr violett: Kobalt;
grün, beim Erkalten blau, in der Reductionsflamme, nach der
Abkühlung, roth: Kupfer;
grün, besonders schön beim Erkalten, in der Reductionsflamme
unverändert: Chrom;

Rück- 15

braunroth, beim Abkühlen hellgelb oder farblos, in der Reductionsflamme heiss roth, unter der Abkühlung gelb, dann grünlich: Eisen;

dunkelgelb bis röthlich, beim Abkühlen heller bis farblos, in der Reductionsflamme unverändert: Nickel;

gelbbraun, beim Erkalten hellgelb bis farblos, in der Reductionsflamme (vornehmlich nach Berührung mit etwas Zinn) fast farblos, beim Erkalten schwarzgrau: Wismuth;

hellgelblich bis opalfarben, kalt etwas trüb, in der Reductionsflamme weissgrau: Silber;

amethystroth, besonders nach dem Erkalten, in der äusseren Flamme beständig kochend, in der Reductionsflamme farblos, nicht ganz klar: Mangan.

β) Die heisse Perle ist nicht gefärbt: 19

sie bleibt beim Erkalten klar: Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia (die fünf letzteren werden bei grösserem Zusatz emailweiss, die Bleioxydperle ist gesättigt gelblich);

sie wird, schon bei geringerem Zusatz, erkaltend emailweiss: Baryt, Strontian;

b) Der Körper löst sich träge und nur in geringer Menge: 20

α) die Perle ist farblos und bleibt auch bei der Abkühlung klar. Das Ungelöste erscheint halbdurchsichtig; bei Zusatz von etwas Eisenoxyd nimmt das Glas die Farbe der Eisenperle an: Kieselsäure;

β) die Perle ist farblos und bleibt so auch nach Zusatz von etwas Eisenoxyd: Zinn.

c) Der Körper löst sich gar nicht und schwimmt (als Metall) 21
in der Perle: Gold, Platin.

Da ein zu untersuchender Körper aus den verschiedenartigsten Stoffen gemengt sein kann, so ist bei diesen Prüfungen die Aufstellung ganz scharf begrenzter Fälle nicht möglich, wenn sie zugleich allgemein sein sollen. Treten daher bei den Versuchen Erscheinungen ein, welche von der Vereinigung zweier oder mehrerer Fälle herrühren, so sind natürlicher Weise auch die zu ziehenden Schlüsse darnach einzurichten.

§. 175.

II. Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

1) Man übergiesst und erhitzt eine Probe mit Wasser, dem man etwas 22
Essigsäure zugesetzt hat.

a) Es entwickelt sich Wasserstoffgas: deutet auf ein Leichtmetall (möglichenfalls auch auf regulinisches Mangan). Es muss alsdann bei der eigentlichen Untersuchung auch auf Alkalien und alkalische Erden Rücksicht genommen werden.

- b) Es entwickelt sich kein Wasserstoffgas: zeigt die Abwesenheit eines Leichtmetalls an. Im Verlaufe der Untersuchung brauchen Alkalien und alkalische Erden nicht berücksichtigt zu werden.
- 2) Man erhitzt eine Probe im Kohlengrübchen mit der inneren Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt, ob sich ein Beschlag bildet, ein Geruch entwickelt u. s. w.
- a) Die Probe bleibt unverändert: zeigt die Abwesenheit des Antimons, Zinks, Bleies, Wismuths, Cadmiums, Zinns, Quecksilbers und Arsens mit ziemlicher Bestimmtheit, die des Goldes, Silbers und Kupfers mit Wahrscheinlichkeit an, deutet auf Platin, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt hin.
- b) Die Probe schmilzt ohne gleichzeitigen Beschlag und ohne dass sich ein Geruch verbreitet: zeigt die Abwesenheit des Antimons, Zinks, Bleies, Wismuths, Cadmiums und Arsens an, deutet auf Gold, Silber, Kupfer.
- c) Die Probe schmilzt, es bildet sich ein Beschlag, es verbreitet sich kein Geruch: zeigt die Abwesenheit des Arsens an, deutet auf Antimon, Zink, Wismuth, Blei, Cadmium, vergleiche §. 174. 3. c. β (16). Zinn liefert einen geringen weissen Beschlag.
- d) Es verbreitet sich ein knoblauchartiger Geruch: Arsen. Je nach den im Uebrigen eintretenden Erscheinungen ist a., b. oder c. zu berücksichtigen.
- 3) Man erhitzt eine Probe in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre vor dem Löthrohre. 24
- a) Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein Anflug: Abwesenheit des Quecksilbers.
- b) Es bildet sich ein Anflug: Quecksilber, Cadmium oder Arsen. Der Anflug des ersteren, der aus lauter kleinen Kügelchen besteht, kann mit dem Cadmium- oder Arsen-Anflug nicht leicht verwechselt werden.

§. 176.

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

- 1) Man verdampft eine Probe in einem Platin-Schälchen oder in einem kleinen Porzellantiegel und sieht, ob überhaupt etwas aufgelöst war und (nach §. 174) von welcher Natur der Rückstand ist. 25
- 2) Man prüft mit Lackmuspapieren. 26
- a) Blaues wird geröthet. Diese Reaction kann sowohl von einer freien Säure oder einem sauren Salze, als auch von einem in Wasser

löslichen Metallsalze herrühren. Um diese beiden Fälle zu unterscheiden, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und stellt ein nur mit der äussersten Spitze in verdünnte kohlen saure Natronlösung getauchtes Stäbchen hinein; bleibt die Flüssigkeit klar, oder löst sich ein entstandener Niederschlag beim Umrühren wieder auf, so ist das erstere, entsteht eine bleibende Trübung, das letztere, wenigstens im Durchschnitt, der Fall. Dass man bei Gegenwart einer freien Säure oder eines sauren Salzes die Lösung nicht als eine bloss wässerige betrachten dürfe, sondern bei der Untersuchung zugleich das für Körper, die in Wasser unlöslich und nur in Säuren löslich sind, Geltende zu beachten habe, versteht sich von selbst.

- b) Geröthetes wird blau; deutet auf freies oder kohlen saures Alkali, auf freie alkalische Erden, alkalische Schwefelverbindungen, wie auch auf eine Reihe von sonstigen Salzen, welchen diese Reaction eigenthümlich ist. Bei Gegenwart eines freien Alkalis kann ein in der Flüssigkeit aufgelöster Körper ebenso gut zu den in Wasser löslichen, wie zu den darin unlöslichen gehören. Wie man dies erfährt und was man bei den alkalischen Lösungen besonders zu berücksichtigen habe, wird in der Folge §. 187. I 2 (104) gezeigt.
- 3) Man prüft durch den Geruch, oder im Falle man damit nicht zu sichereren Resultaten gelangt, durch eine Destillation, ob das vorhandene einfache Lösungsmittel Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. ist. Findet man, dass dasselbe nicht Wasser ist, so verdampft man die Lösung zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande nach §. 174.
- 4) Im Falle die Lösung eine wässerige ist und im Falle sie saure Reaction zeigt, verdünnt man ein Theilchen derselben mit viel Wasser. Wird sie dadurch milchig getrübt, so deutet diese Erscheinung auf Antimon, Wismuth (möglichenfalls auch auf Zinn). Verschwindet der Niederschlag bei Zusatz von Weinsäure, so hat man Ursache, auf Antimon, verschwindet er nicht durch Weinsäure, wohl aber durch Salpetersäure, auf Wismuth zu schliessen. Man verfährt mit der ursprünglichen Flüssigkeit, je nachdem man sie als die Lösung einer einfachen oder zusammengesetzten (gemengten) Substanz zu betrachten Grund hat, nach §. 180 oder nach §. 187.

die Ab- 23
uchung
tigt zu

throhr-
eschlag

es An-
silbers
Silbers
Eisen,

und
senheit
ns an,

ver-
Arsens
ium,
eissen

rsen.
oder

zenen 24

flug;

r Ar-
elchen
leicht

it.

inem 25
war

26
einer
asser

II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln¹⁾.

§. 177.

Die Lösungsmittel, deren wir uns bedienen, um einfache Körper 30 oder Verbindungen einzutheilen und Gemenge zu scheiden, sind Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure und Königswasser; der Classen aber, in welche die Körper nach ihrem Verhalten zu denselben zerfallen, sind drei.

Erste Classe. In Wasser lösliche Körper.

Zweite Classe. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser hingegen lösliche Körper.

Dritte Classe. In Wasser, wie in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Da Metallegirungen zweckmässiger auf eine etwas abweichende Art aufgelöst werden, soll für sie eine besondere Methode aufgestellt werden (§. 179).

Um die Auflösung vorzunehmen oder zu versuchen, verfährt man nun folgendermaassen:

A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metallegirung.

§. 178.

1) Man übergiesst etwa 1 Grm. (16 Gran) des zu untersuchenden Kör- 31 pers in Pulverform mit der zehn- bis zwölffachen Menge destillirten Wassers in einem Kölbchen oder Proberöhrchen und erhitzt über einer Spiritus- oder Gaslampe zum Kochen.

a) Er löst sich ganz. In dem Falle ist er, unter Berücksichtigung 32 des in der einleitenden Prüfung §. 176. 2 (26) in Bezug auf Reaction Gesagten, in die erste Classe zu rechnen. Man verfährt mit der Lösung, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 180 oder nach §. 187.

b) Es bleibt auch nach längerem Kochen ein Rückstand. 33 Man lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit ab, wo möglich so, dass man das Ungelöste im Röhrchen behält. Dann verdampft man

¹⁾ Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

einige Tropfen des klaren Filtrats auf blankem Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so war die Substanz in Wasser unlöslich, man verfährt nach §. 178. 2 (34). Bleibt ein Rückstand, so ist die Verbindung wenigstens theilweise löslich. Man kocht nochmals mit Wasser aus und filtrirt zu der ersten Lösung. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man sodann, je nach den Umständen, nach §. 180 oder nach §. 187. Den Rückstand aber wäscht man mit Wasser aus und verfährt damit nach §. 178. 2 (34).

- 2) Von dem so mit Wasser ausgekochten Rückstand übergießt man eine Probe mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich nicht, so erhitzt man zum Kochen, findet auch dadurch keine vollständige Auflösung statt, so gießt man die Flüssigkeit in ein anderes Röhrchen ab, kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und vereinigt, wenn dadurch die Auflösung bewirkt wird, diese mit der erst abgossenen Flüssigkeit.

Die Erscheinungen, welche bei der Behandlung mit Salzsäure stattfinden können und wohl beachtet werden müssen, sind α) Aufbrausen, deutet auf Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff; β) Entwicklung von Chlor, weist auf Hyperoxyde, chromsaure Salze u. s. w. hin. γ) Entwicklung von Blausäuregeruch, deutet auf unlösliche Cyanmetalle. Da letztere zweckmäßiger auf eine abweichende Art zerlegt werden, so ist ihnen ein eigener Abschnitt gewidmet (siehe §. 202).

- a) Es erfolgt durch die Behandlung mit Salzsäure vollständige Lösung (oder es scheidet sich nur Schwefel [an Farbe und specifischem Gewicht zu erkennen und nach längerem Kochen durch Filtration leicht abzuschneiden], oder gallertartiges Kieselsäurehydrat aus): man verfährt, je nach Umständen, nach §. 183 oder nach §. 188, nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat. Der Körper gehört zur zweiten Classe. Der abfiltrirte Schwefel oder das abfiltrirte Kieselsäurehydrat wird, um deren Natur sicher festzustellen, nach §. 186 oder nach §. 201 weiter geprüft.

- b) Es bleibt ein anderweitiger Rückstand. In diesem Falle stellt man das Röhrchen, in welchem sich die mit Salzsäure gekochte Probe befindet, einstweilen bei Seite und versucht eine andere Probe des in Wasser unlöslichen Körpers durch Kochen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz von Wasser zu lösen.

- α) Sie löst sich dadurch ganz, oder es bleibt nur ausgeschiedener Schwefel oder gallertartiges Kieselsäurehydrat ungelöst: alsdann gehört der Körper gleichfalls zur zweiten Classe, und man wählt diese Lösung zur weiteren Untersuchung auf Basen und verfährt im Uebrigen wie in 2. a (35).

- β) *Es bleibt beim Kochen mit Salpetersäure ein anderweitiger Rückstand.* In diesem Falle geht man zu 3 über.
- 3) Löste sich der in Wasser unlösliche Rückstand weder in Salzsäure noch in Salpetersäure vollständig auf, so versucht man durch Königswasser eine totale Lösung desselben zu erzielen. Man mischt zu dem Ende den Inhalt des Röhrchens, in welchem man die Lösung mit Salpetersäure versucht hat, mit dem Inhalt dessen, in dem man die Lösung mit concentrirter Salzsäure versucht hat, erhitzt zum Sieden, giesst, wenn vollständige Lösung nicht erfolgte, die klare Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand mit concentrirtem Königswasser einige Zeit und fügt nun sowohl die erst abgegossene verdünntere Königswasserlösung, als auch die Lösung in verdünnter Salzsäure zu, welche man in §. 178. 2 (34) abgegossen hat. Nachdem man das Ganze nochmals zum Sieden erhitzt hat, beobachtet man, ob vollständige Lösung eingetreten ist, oder ob auch bei der Einwirkung des Königswassers ein darin unlöslicher Rückstand blieb. — Im letzteren Falle filtrirt man die Lösung, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Wasser¹⁾, ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate nach §. 183 oder nach §. 188, — im ersteren verfährt man auf dieselbe Weise mit der klaren Lösung²⁾.
- 4) Hat kochendes Königswasser einen Rückstand gelassen, so verfährt man mit demselben, nachdem er mit Wasser vollständig ausgewaschen worden ist, nach §. 186 oder nach §. 201.

B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metallegirung.

§. 179.

Regulinische Metalle theilt man am besten nach ihrem Verhalten zu Salpetersäure ein.

I. Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden: Gold, Platin.

II. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt werden, deren Oxyde sich aber weder im Säureüberschuss noch in Wasser lösen: Antimon, Zinn.

- ¹⁾ Trübung hierbei deutet auf Wismuth oder Antimon und ist durch Zusatz von Salzsäure zu beseitigen.
- ²⁾ Scheiden sich aus der sauren Lösung beim Erkalten spiessige Kryställchen aus, so sind diese in der Regel Chlorblei. Es ist dann oft zweckmässig, die Lösung von den Krystallen abzugliessen und jene wie diese für sich zu untersuchen.

III. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt und in salpetersaure Salze übergeführt werden, die sich in der überschüssigen Säure oder in Wasser auflösen: alle übrigen.

Demzufolge übergiesst man ein Theilchen des Körpers mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und erhitzt.

1) Es erfolgt vollständige Lösung oder es lässt sich eine solche durch Zusatz von Wasser bewirken: zeigt die Abwesenheit von Platin¹⁾, Gold, Antimon²⁾ und Zinn. Man verfährt, je nach Umständen, nach §. 183 oder §. 187. III (109).

2) Es bleibt ein Rückstand;

a) *ein metallischer*. Man filtrirt ab und verfährt mit der Lösung, nachdem man geprüft hat, ob überhaupt etwas aufgelöst worden, nach §. 187. III.; den Rückstand aber befreit man durch Abspülen von allen gelösten Metallen, löst in Königswasser und setzt zu einer Probe Chlorkalium und Weingeist, zu einer anderen schwefelsaures Eisenoxydul. Ein gelber Niederschlag in der ersten Probe zeigt Platin, ein schwarzer in der zweiten Gold an.

b) *ein weisser, pulveriger*: deutet auf Antimon und Zinn. Man filtrirt ab, prüft, ob etwas aufgelöst worden sei, und verfährt mit dem Filtrat nach §. 187. III. Den Rückstand wäscht man sorgfältig aus und erhitzt mit einer heiss gesättigten Lösung von saurem weinsteinsauren Kali, oder mit einer Lösung von Weinsteinsäure.

α) Es erfolgt vollständige Lösung: bloss Antimonoxyd, man setzt etwas Salzsäure zu und prüft sie mit Schwefelwasserstoffwasser.

β) Es bleibt auch nach dem Kochen mit einer neuen Portion Weinstein- oder Weinsteinsäure-Lösung ein weisser Rückstand: wahrscheinlich Zinn. Man filtrirt ab und versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit Schwefelwasserstoffwasser. Erfolgt ein orangerother Niederschlag, so ist Antimonoxyd vorhanden. Von der Anwesenheit des Zinnoxys muss man sich überzeugen, indem man den fraglichen Rückstand glüht, in einem Röhrchen mit Cyankalium schmilzt, das reducirte Metall mit Wasser auskocht, dann mit Salzsäure erhitzt und die Lösung mit Quecksilberchlorid prüft (§. 133).

1) Legirungen von Silber und Platin mit geringem Platingehalte lösen sich in Salpetersäure.

2) Sehr kleine Spuren von Antimon jedoch gehen oft vollständig in die Lösung über.

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen¹⁾.

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base²⁾.

§. 180.

- 1) Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung etwas Salz- 46
säure.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf
die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, mit Wahr-
scheinlichkeit auf die des Bleies. Man geht zu §. 180. 2 (50)
über.
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man theilt die Flüssigkeit, in 47
der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen Ammon
im Ueberschuss.
- α) *Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar.* Er ist
alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des Sil-
bers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lö-
sung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff (siehe
§. 114 4. und 138. b. 6).
- β) *Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksilber- 48
chlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberoxydul ver-
wandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit des
Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die ur-
sprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem Kup-
fer (siehe §. 115).
- γ) *Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorblei, 49
welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt daraus
die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von seiner
Anwesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der
Flüssigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte
Niederschlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und
erhitzt. Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirk-
lich Chlorblei ist; zweitens durch Zusatz von verdünnter Schwe-
felsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 116. 8).

¹⁾ Diesen Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für solche
Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall
und ein Nichtmetall vorausgesetzt wird.

²⁾ Bei diesem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren und auf Kieselsäure Rück-
sicht genommen, da ihre Ausmittlung im Wege liegt.

- 2) Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, und erwärmt.
- a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 180. 3 (56) über, denn Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.
- b) Man erhält einen Niederschlag.
- a) Derselbe ist weiss. Er rührt alsdann von ausgeschiedenem Schwefel her und deutet auf Eisenoxyd (§. 110. 3.). Man muss sich jedoch, da die Abscheidung des Schwefels auch von anderen Substanzen bewirkt worden sein könnte, von der Gegenwart des Eisenoxyds jedenfalls durch Ammon und durch Ferrocyankalium in der ursprünglichen Lösung überzeugen (§. 110. 5 u. 6).
- β) Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefelcadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxid hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt.
- aa) *Er verschwindet nicht:* Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 121. 8).
- bb) *Er verschwindet:* Zinnoxid oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.
- αα) *Es entsteht ein weisser Niederschlag:* Zinnoxid. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 129. 8).
- ββ) *Es entsteht kein Niederschlag:* Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und ferner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 131. 12. u. 13). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergleiche §. 133.
- γ) Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann Antimonsulfür und deutet Antimonoxyd an. Man überzeugt sich durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zink im Platinschälchen (§. 130. 8).
- δ) Der Niederschlag ist braun. Er ist alsdann Zinnsulfür und deutet Zinnoxidul an. Zur Ueberzeugung prüft man ein

Salz- 46

t auf
Vahr-
(50)it, in 47
amonr ist
Sil-
e Lö-
sieheüber- 48
ver-
t des
e ur-
Ku-rblei, 49
araus
einer
e der
achte
und
wirk-
hwe-solche
Metall

Rück-

- Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchlorid lösung (§. 128. 8.).
- ε) Der Niederschlag ist braunschwarz oder schwarz. Er 55 kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung.
- aa) Zu einem Theilchen setzt man verdünnte Schwefelsäure. Weisser Niederschlag: Blei. Ueberzeugung durch chromsaures Kali (§. 116).
- bb) Zu einem Theilchen setzt man Natronlauge. Gelber Niederschlag: Quecksilberoxyd. Ueberzeugung mit Zinnchlorür und metallischem Kupfer (§. 118).
- Die Anwesenheit des Quecksilberoxyds giebt sich in der Regel schon dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag, der durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht, nicht gleich von Anfang schwarz erscheint, sondern erst bei Zusatz von überschüssigem Fällungsmittel durch Weiss, Gelb und Orange in diese Farbe übergeht (§. 118. 3).
- cc) Zu einem Theilchen setzt man Ammon im Ueberschuss. Bläulicher Niederschlag, sich im Ammonüberschuss mit lasurblauer Farbe lösend: Kupfer. Ueberzeugung mit Ferrocyankalium (§. 119).
- dd) War der durch Ammon entstandene Niederschlag weiss, im Ammonüberschuss unlöslich, so filtrirt man ihn ab, löst ihn nach dem Auswaschen auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Wasser und fügt dann mehr Wasser zu. Entsteht eine milchige Trübung, so rührt sie von basischem Chlorwismuth her und lässt also Wismuth erkennen. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 120).
- ee) Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Eisenvitriollösung. Entsteht ein feiner, schwarzer Niederschlag von regulinischem Gold, so ist dieses Metall zugegen. Ueberzeugung durch Behandeln dieses Niederschlages vor dem Löthrohre oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür (§. 125).
- ff) Zu einem Theilchen der Lösung setzt man Chlorkalium und Weingeist. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Platin zugegen. Ueberzeugung durch Glühen dieses Niederschlages (§. 126).
- 3) Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Salmiak, 56 sodann Ammon bis zur alkalischen Reaction, endlich, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, ein wenig

Schwefelammonium und erwärmt, wenn in der Kälte noch kein Niederschlag entstanden ist.

- Er 55
muth,
Man
e mit
säure.
rom-
Nie-
Zinn-
der
hlag,
steht,
t bei
Gelb
Bläu-
asur-
erro-
im
t ihn
Tro-
fügt
s, so
Wis-
120).
man
eder-
nge-
ages
chen
und
hlag,
ieses
niak, 56
g ob
enig
- a) Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu §. 180. 4 (62). über, denn Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chrom, Thonerde und Kieselsäure sind nicht vorhanden.
- b) Es entsteht ein Niederschlag.
- α) *Er ist schwarz*: Eisenoxydul, Nickel oder Kobalt. Man ver- 57
setzt ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Kali- oder Natronlauge.
- aa) Man erhält einen schmutzig grünlichweissen Niederschlag, der an der Luft sehr bald rothbraun wird, Eisenoxydul. Man überzeugt sich durch Ferridecyankalium (§. 109).
- bb) Man erhält einen hellgrünlichen Niederschlag, der seine Farbe nicht ändert, Nickel. Ueberzeugung durch Ammon und Zusatz von Kali oder Natron (§. 107).
- cc) Man erhält einen himmelblauen, beim Kochen hellroth oder auch missfarbig und dunkel werdenden Niederschlag, Kobalt. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 108).
- β) *Er ist nicht schwarz.* 58
- aa) Ist er deutlich fleischroth, so ist er Schwefelmangan und deutet Manganoxydul an. Man überzeugt sich durch Zusatz von Natron zur ursprünglichen Lösung oder durch das Löthrohr (§. 106).
- bb) Ist er bläulich grün, so ist er Chromoxydhydrat und deutet also auf Chromoxyd. Man überzeugt sich, indem man die ursprüngliche Lösung mit Natron prüft und vor dem Löthrohre (§. 101).
- cc) Ist er weiss, so kann er Thonerdehydrat, Kieselsäurehydrat 59
oder Schwefelzink sein, also entweder Thonerde oder Zinkoxyd oder Kieselsäure anzeigen, welche letztere dann in der Regel in Form eines kieselsauren Alkalis in der ursprünglichen Lösung enthalten ist. — Man setzt zur weiteren Unterscheidung zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung vorsichtig Natronlauge, erwartet, ob dadurch ein Niederschlag entsteht, und fügt sodann mehr Natronlauge zu, bis sich derselbe wieder gelöst hat.
- αα) Entstand durch Natronlauge kein Niederschlag, so hat 60
man Grund, auf Kieselsäure zu prüfen: Man verdampft alsdann eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf (§. 150. 2.), wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das in Lösung übergehende Alkali bestimmt man sodann nach §. 180. 6. b (66).
- ββ) Entstand durch Natronlauge ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder löst, so fügt man zu einer Probe die-

ser alkalischen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Weisser Niederschlag: Zink. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 105). Entstand durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so fügt man zum Reste der alkalischen Flüssigkeit Chlorammonium und erhitzt. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung durch Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 100).

Bemerkung zu §. 180. 3. b. β (58).

Da sehr geringe Verunreinigungen die Farben der sub §. 180. 3. b. β (58) betrachteten Niederschläge un deutlich machen können, so ist, im Falle dieses stattzufinden scheint, zur Entdeckung des Mangans, Chroms, Zinks, der Thonerde und der Kieselsäure folgender Weg einzuschlagen.

Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Natronlauge erst in geringer Menge, dann im Ueberschuss.

- aa) *Es entsteht kein Niederschlag*, deutet auf Kieselsäure. Man 61
verfährt nach §. 180. 3. b. β . $\alpha\alpha$. (60).
- bb) *Es entsteht ein weisslicher Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst und an der Luft bald braunschwarz wird: Mangan. Man überzeugt sich durch das Löthrohr (§. 106).
- cc) *Es entsteht ein Niederschlag*, der sich im Ueberschuss des Natrons löst: Chromoxyd, Thonerde, Zinkoxyd.
- $\alpha\alpha$) Man setzt zu einer Probe der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser. Weisser Niederschlag: Zink.
- $\beta\beta$) Im Falle die ursprüngliche oder die alkalische Lösung grün erscheint, und im Falle der durch Natron erzeugte, im Ueberschuss sich wieder lösende Niederschlag bläulich war, ist Chromoxyd zugegen. Ueberzeugung durch Kochen der alkalischen Lösung und durch das Löthrohr (§. 101).
- $\gamma\gamma$) Man setzt der alkalischen Lösung Chlorammonium zu. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung wie oben (60).
- 4) Man fügt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Chloram- 62
monium und kohlsaures Ammon, dem etwas Aetzammon zugesetzt ist, und erwärmt gelinde.
- a) *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk. Man geht zu §. 180. 5 (64) über.
- b) *Es entsteht ein Niederschlag*: Anwesenheit von Baryt, Stron- 63
tian oder Kalk.

Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen Lösung Gypssolution in ziemlicher Menge.

- a) *Es entsteht auch nach 5 bis 10 Minuten keine Trübung:* Kalk. Ueberzeugung durch oxalsaures Ammon (§. 96).
- β) *Es entsteht von Anfang keine Trübung, wohl aber nach einiger Zeit:* Strontian. Man überzeugt sich durch die Alkoholflamme (§. 95).
- γ) *Es entsteht sogleich ein Niederschlag:* Baryt. Man überzeugt sich mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§. 94).

5) Zu der Probe von 4, in welcher man durch kohlen-saures Ammon 64 nach Salmiakzusatz keinen Niederschlag erhalten hat, setzt man phosphorsaures Natron, fügt noch etwas Ammon zu und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstabe.

- a) *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit der Magnesia. Man geht zu §. 180. 6 (65) über.
- b) *Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag:* Magnesia.

6) Man verdampft einen Tropfen der ursprünglichen Lösung auf ganz 65 blankem Platinblech möglichst langsam und glüht zuletzt gelinde.

- a) *Es bleibt kein fixer Rückstand.* Man prüft alsdann auf Ammon, indem man zur ursprünglichen Lösung Kalkhydrat setzt und den Geruch, die Nebel mit Essigsäure und die Reaction des entweichenden Gases prüft (§. 90).
- b) *Es bleibt ein fixer Rückstand, Kali oder Natron.* Man setzt 66 zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung (welche, sofern sie verdünnt sein sollte, erst durch Abdampfen zu concentriren ist) Platinchlorid und schüttelt etwas um.
- α) *Kein Niederschlag, auch nicht nach 10 bis 15 Minuten:* Natron. Ueberzeugung durch die Löthrohr- und Weingeistflamme oder auch durch antimonsaures Kali (§. 89).
- β) *Gelber krystallinischer Niederschlag:* Kali. Ueberzeugung durch Weinsteinsäure, durch die Löthrohr- und Weingeistflamme (§. 88).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

I. Einer unorganischen.

§. 181.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vergl. Anhang IV.), und nimmt bei der folgenden Prüfung darauf Rücksicht.

- 1) Die arsenige und die Arseniksäure erkennt man schon beim 67
Aufsuchen der Basen; man unterscheidet sie durch ihr Verhalten zu
salpetersaurem Silberoxyd, oder zu Kali und Kupfervitriol (siehe
§. 133).
- 2) Auf die Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure und Chrom- 68
säure wird man ebenfalls schon bei dem Aufsuchen der Base nach
dem vorgeschriebenen Gange hingewiesen. Die beiden ersten geben
sich durch Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu erkennen; man
unterscheidet dieselben durch den Geruch und überzeugt sich nöthi-
genfalls von der Anwesenheit der Kohlensäure durch Kalkwasser
(siehe §. 149), von der des Schwefelwasserstoffs durch Bleizucker-
lösung (§. 156). Auf die Chromsäure wird man in allen Fällen durch
die gelbe oder rothe Farbe der Lösung, sowie durch den Farben-
wechsel derselben und die Schwefelabscheidung beim Zusatz des
Schwefelwasserstoffwassers hingewiesen. Man überzeugt sich von
ihrer Anwesenheit durch Blei- und Silbersolution (§. 138).
- 3) Man setzt zu einer Probe der Lösung etwas Chlorbaryum, dann — 69
sofern die Flüssigkeit klar geblieben ist und sauer reagirt — Ammon
bis zu schwach alkalischer Reaction.
- a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 181. 4 (71)
über; es wird dadurch die Abwesenheit der Schwefelsäure, Phos-
phorsäure und Kieselsäure mit Gewissheit, die der Oxalsäure und
Borsäure mit Wahrscheinlichkeit angedeutet. (Die Barytverbin-
dungen dieser beiden letzteren Säuren werden nämlich durch Am-
monsalze in Auflösung erhalten, und der borsaure Baryt scheidet
sich aus verdünnten Lösungen überhaupt nicht aus.)
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt verdünnte Salz- 70
säure im mässigen Ueberschuss zu.
- a) *Er löst sich auf*: keine Schwefelsäure. Man geht zu 4 (71)
über.
- β) *Er bleibt ungelöst* und wird auch von vielem Wasser nicht auf-
genommen: Schwefelsäure.
- 4) Man setzt zu einer neuen Probe, nachdem sie bei saurer Reaction 71
mit Ammon neutral oder schwach alkalisch gemacht worden ist,
Gypssolution und zuvor, im Falle in der Lösung sich noch kein
Ammonsalz befindet, etwas Salmiak.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Phosphor- 6) |
säure, Kieselsäure, Oxalsäure und des Fluors. Man geht zu 5
(73) über.
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt Essigsäure im 72
Ueberschuss zu.
- a) *Er löst sich leicht auf*: Phosphorsäure oder Kieselsäure. 7) |
Von der Anwesenheit der ersteren überzeugt man sich mit Mo-
lybdänsäure (§. 143), von der der letzteren durch Abdampfen

- der mit Salzsäure angesäuerten Lösung zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure.
- β) *Er löst sich schwer oder nicht auf:* Oxalsäure oder Fluor. Der oxalsäure Kalk ist pulverig, das Fluorcalcium flockig gelatinös. Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Oxalsäure durch Behandlung der ursprünglichen Substanz mit Branntstein und Schwefelsäure (§. 146), von der des Fluors durch Glasätzung (§. 147).
- 5) Man macht eine neue Probe mit Salpetersäure sauer und setzt alsdann 73 salpetersaure Silberoxydlösung zu.
- a) Die Flüssigkeit bleibt klar: sichere Abwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Ferro- und Ferridcyan, wahrscheinliche von Cyan (in einfachen Cyanmetallen).
(Von den löslichen Cyanmetallen wird nämlich das Quecksilbercyanid durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; ob man auf dieses Rücksicht zu nehmen hat, ersieht man aus der gefundenen Base; wie man in demselben das Cyan nachweist, siehe §. 155. 8. Man geht zu §. 181. 6 (76) über.
- b) Es entsteht ein Niederschlag.
- α) *Ein orangefarbener:* Ferridcyan. Ueberzeugung mit Eisenvitriol 74 (§. 155. Anhang).
- β) *Ein weisser oder gelblichweisser.* Man setzt Ammon im Ueber-
schuss zu.
- αα) *Er löst sich nicht: Jod oder Ferrocyan.* Im ersteren Falle ist der Niederschlag blassgelb, im zweiten weiss gelatinös. Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Jods durch Stärkemehl und Untersalpetersäure (§. 154), von der des Ferrocyan durch Eisenchlorid (§. 155. Anhang).
- ββ) *Er löst sich: Chlor, Brom oder Cyan.* War Cyan zu- 75
gegen, so riecht die ursprüngliche Substanz nach Blausäure und der Silberniederschlag löst sich etwas schwieriger in Ammon. Ueberzeugung durch Zusatz von Eisenvitriol, Natronlauge und dann von Salzsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 155). — War Brom zugegen, so färbt sich die ursprüngliche Lösung mit Chlorwasser gelb, bei kleinen Mengen nimmt man Aether zu Hülfe (§. 153). — War Brom und Cyan nicht zugegen, so rührt der Silberniederschlag von Chlor her.
- 6) Man setzt zu einer kleinen Probe der wässerigen Lösung vorsichtig 76 Salzsäure, bis eben deutlich sauer, taucht ein Streifen Curcumpapier ein und trocknet dasselbe. Erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth, so ist Borsäure zugegen. Ueberzeugung durch Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist und Entzünden des letzteren (§. 145).
- 7) Auf Salpetersäure und Chlorsäure wird man in der Regel schon bei 77 der vorläufigen Prüfung hingeführt (§. 174. 2. c. (6)). Man überzeugt sich von der Anwesenheit der ersteren mit Schwefelsäure und Eisenvitriol

(§. 159), von der der letzteren durch Prüfung des festen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure (§. 160).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 182.

- 1) Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung Ammon bis zur 78
 schwach alkalischen Reaction, dann Chlorcalcium. Im Falle die Lösung
 neutral oder nur schwach sauer war, fügt man vor dem Zusatze
 des Chlorcalciums Chlorammonium zu.
 - a) Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach dem Um-
 schütteln und nach Verlauf einiger Minuten: Abwesenheit
 der Oxalsäure und Weinsteinsäure. Man geht zu §. 182. 2 (80) über.
 - b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt zu einer neuen Probe 79
 Kalkwasser im Ueberschuss und fügt alsdann zu dem entstandenen
 Niederschlage Salmiaklösung.
 - a) *Der Niederschlag verschwindet:* Weinsteinsäure. Ueberzeugung
 durch essigsäures Kali, sicherer aber durch das Verhalten des
 durch Chlorcalcium entstandenen ausgewaschenen Niederschlages
 zu Aetznatron oder zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd (§. 162).
 - β) *Der Niederschlag verschwindet nicht:* Oxalsäure. Ueberzeugung
 durch concentrirte Schwefelsäure (§. 146).
- 2) Die Flüssigkeit von 1. a erhitzt man zum Kochen, erhält sie darin 80
 eine Zeit lang und setzt der kochenden Flüssigkeit noch etwas
 Ammon zu.
 - a) Sie bleibt klar: keine Citronensäure. Man geht zu §. 182. 3 (81)
 über.
 - b) Sie trübt sich und setzt einen Niederschlag ab: Citronen-
 säure. Man überzeugt sich, indem man das Bleisalz der Säure
 darstellt und das Verhalten des ausgewaschenen zu Ammon (worin
 es leicht löslich sein muss) prüft (§. 163).
- 3) Die Flüssigkeit von 2. a vermischt man mit Alkohol. 81
 - a) Sie bleibt klar: keine Aepfelsäure. Man geht zu §. 182. 4 (82)
 über.
 - b) Sie wird gefällt: Aepfelsäure. Man überzeugt sich unter
 allen Umständen von ihrer Anwesenheit durch Darstellung des
 Bleisalzes und Prüfung seines Verhaltens zu Ammon (worin es
 schwer löslich sein muss) und beim Erhitzen (§. 164).
- 4) Man macht eine Probe der ursprünglichen Lösung, im Falle sie es 82
 nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure ganz neutral und setzt
 Eisenchloridlösung zu.
 - a) Es entsteht ein zimmtbrauner, oder schmutziggelber volu-

minöser Niederschlag. Man wäscht denselben aus, erwärmt ihn mit Ammon, filtrirt, engt ein, theilt in zwei Theile und setzt zum einen etwas Salzsäure, zum anderen Alkohol und Chlorbaryum. Entsteht durch erstere ein Niederschlag, so ist Benzoësäure dagegen. Ein Niederschlag mit Chlorbaryum lässt Bernsteinsäure erkennen. Vergl. §. 167 und 168.

- b) Es entsteht eine ziemlich intensive tiefrothe Färbung der Flüssigkeit, und bei längerem Kochen scheidet sich ein hellrothbrauner Niederschlag ab: Essigsäure oder Ameisensäure. 83

Man erwärmt ein Theilchen des zu untersuchenden festen Salzes oder des durch Abdampfen der Flüssigkeit (wenn sie sauer ist, muss zuvor Natron bis zur Neutralität zugesetzt werden) erhaltenen Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol (§. 170). Geruch nach Essigäther giebt Essigsäure zu erkennen.

Von der Anwesenheit der Ameisensäure, auf welche man schliessen muss, wenn man keine Essigsäure gefunden hat, überzeugt man sich durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid (§. 171).

Einfache Verbindungen.

- B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Base ¹⁾.

§. 183.

Einen Theil der Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser verdünnt man mit Wasser ²⁾ und verfährt sodann zur Auffindung der Base nach §. 180, indem man, im Falle die Auflösung eine salpetersaure ist, bei 1 (46) im Falle sie aber schon Salzsäure enthält, bei 2 (50) beginnt. Dabei ist Folgendes wohl zu beachten: Hat man einen in Wasser löslichen Körper und man bekommt im Laufe der Untersuchung bei Zusatz von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, so kann dieser nur Schwefelzink, Thonerde- oder Kieselsäure-Hydrat sein, wie wir oben §. 180. 3. b. β. cc (59) gesehen haben. Anders verhält es sich, wenn der Körper in Wasser nicht löslich war, von Salzsäure aber aufgenommen wurde. Es kann nämlich alsdann ein solcher durch Ammon bei Gegenwart von Salmiak hervorgebrachter weisser Niederschlag auch von phosphorsauren, borsaauren, oxalsauren, kieselaauren alkalischen 84

¹⁾ Bei diesem Gange ist zugleich auf einige Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, da man geradezu auf dieselben hingeführt wird.

²⁾ Entsteht beim Zusatz des Wassers eine weisse Trübung oder Fällung, so deutet dieselbe auf Antimon oder Wismuth. Vergl. §. 176. 4 (29). Man erwärmt mit Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden, und geht alsdann zu §. 180. 2 (50) über.

Erden oder von Fluorverbindungen ihrer Metalle herrühren, da diese alle in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich sind und sich somit beim Abstumpfen derselben (da sie auch in Salmiaklösung wenig löslich sind) ausscheiden. Bekommt man demnach bei Untersuchung einer sauren Lösung unter den angeführten Umständen bei Befolgung des Ganges nach §. 180 bei 3. b. β . cc (59) einen weissen Niederschlag, so verfährt man also:

- 1) Man erinnert sich, ob die vorläufige Prüfung auf Kieselsäure hat 85 schliessen lassen (§. 174. 4. b. α (20). Ist dies der Fall, so verdampft man eine Probe der salzsauren Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und fügt Wasser zu. Ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie ungelöst. In der Lösung bestimmt man die Base nach §. 180. 3 (56) oder 4 (62).
- 2) Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung etwas 86 Weinsteinsäure, dann Ammon im Ueberschuss.
 - a) *Es entsteht kein bleibender Niederschlag:* Abwesenheit der oben weiter genannten alkalisch erdigen Salze. — Man versetzt eine neue Probe der ursprünglichen Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss und fügt zu der einen Hälfte der klaren Lösung Chlorammonium, zur anderen Schwefelwasserstoffwasser. Ein Niederschlag durch jenes zeigt Thonerde, durch dieses Zink an. — Ob die Thonerde an Phosphorsäure gebunden war, erfährt man, wenn man eine Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung mit molybdänsaurem Ammon prüft (§. 143).
 - b) *Es entsteht ein bleibender Niederschlag:* Anwesenheit eines alkalisch erdigen Salzes.
 - α) War dasselbe ein oxalsaures, so entwickelte sich beim Glühen in 87 der Röhre unter gelinder Schwärzung Kohlenoxyd und Kohlensäure. Man glüht eine Probe der ursprünglichen Substanz gelinde, löst den Rückstand in Salzsäure (Aufbrausen bestätigt die Anwesenheit der Oxalsäure) und prüft die Lösung nach §. 180. 4 (62), um zu erfahren, welche alkalische Erde mit der Oxalsäure verbunden ist.
 - β) Auf Phosphorsäure und die damit verbundene alkalische Erde 88 prüft man, indem man zu einer Probe der salzsauren Lösung Ammon setzt, bis ein Niederschlag entsteht, dann Essigsäure, bis er sich wieder gelöst hat, endlich essigsaures Natron und einen Tropfen Eisenchlorid. Entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Man fügt jetzt etwas mehr Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, kocht, filtrirt siedend und erkennt in dem nun phosphorsäurefreien Filtrate, nach Ausfällung etwa gelösten Eisens durch Ammon, die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene alkalische Erde nach §. 180. 4 (62).
 - γ) Auf Fluor prüft man, indem man ein Theilchen der ursprünglichen 89 Substanz oder des in der salzsauren Lösung durch Ammon entstandenen Niederschlages mit Schwefelsäure prüft (§. 147). Nach Entfernung des Fluors untersucht man, welche alkalische Erde jetzt an Schwefelsäure gebunden, im Rückstande ist.

- δ) Borsäure entdeckt man in der salzsauren Lösung mit Curcuma-
papier (§. 145), die damit verbundene Base mit Gypslösung (Baryt,
Strontian), Schwefelsäure und Weingeist (Kalk) oder viel Salmiak,
Ammon und phosphorsaurem Natron (Magnesia).

Einfache Verbindungen.

- B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure,
Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.
Auffindung der Säure.

I. Einer unorganischen.

§. 184.

- 1) Chlorsäure kann nicht zugegen sein, denn die chlorsauren Salze 90
sind sämmtlich in Wasser löslich; Salpetersäure, welche in Form
eines basischen Salzes vorhanden sein kann, muss sich bereits beim
Glühen in der Glasröhre zu erkennen gegeben haben, ebenso Cyan
(§. 174. 2. e (8). Wegen der in Wasser unlöslichen Cyanmetalle
siehe §. 202. Auf Kieselsäure wurde man beim Prüfen mit Phosphor-
salz aufmerksam. — Man überzeugt sich durch Abdampfen der salz-
sauren Lösung zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Salz-
säure und Wasser.
- 2) Die arsenige und Arseniksäure, die Kohlensäure, Hydro- 91
thionsäure und Chromsäure hat man schon bei der Prüfung auf
Basen gefunden, und zwar wurde man auf die letztere durch die gelbe
oder rothe Farbe der Verbindung, durch die Chlorentwicklung beim
Kochen mit Salzsäure und durch die nachherige Auffindung von
Chromoxyd in der Lösung hingewiesen. Ueberzeugung durch Zu-
sammenschmelzen mit kohlsaurem Natron (§. 138).
- 3) Man kocht eine Probe der Substanz mit Salpetersäure. 92
a) Entwickelt sich dabei Stickoxydgas und scheidet sich Schwefel ab,
so wird dadurch die Anwesenheit eines Schwefelmetalles bestätigt.
b) Entwickeln sich violette Dämpfe, so ist die Verbindung ein Jodmetall.
c) Entwickeln sich rothbraune chlorartig riechende Dämpfe, so ist sie
ein Brommetall. In diesem Falle färben die Dämpfe Stärkemehl
gelb (§. 153).
- 4) Zu einem Theilchen der salpetersauren Lösung, welche man, im Falle 93
bei der Behandlung mit Salpetersäure ein darin unlöslicher Rückstand
geblieben ist, zuvor filtrirt, setzt man, nach Verdünnung mit Wasser,
salpetersaures Silberoxyd; weisser Niederschlag, nach dem Auswaschen
in Ammon löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzend: Chlor.
- 5) Man kocht eine Probe mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und setzt, 94
nach Verdünnung mit Wasser, Chlorbaryum zu; entsteht ein weisser,
auch bei Zusatz von viel Wasser nicht verschwindender Niederschlag,
so ist die Säure Schwefelsäure.

- 6) Auf Borsäure prüft man wie oben, §. 181. 6 (76).
- 7) War von allen bisher genannten Säuren keine zugegen, so hat man 95 Grund auf die Gegenwart von Phosphorsäure, von Oxalsäure oder von Fluor, oder auch auf die Abwesenheit einer Säure zu schliessen. — Auf die Gegenwart der Oxalsäure wird man schon bei der vorläufigen Prüfung aufmerksam (§. 174. 2. e (8)). Da man die genannten Säuren bereits gefunden hat, wenn sie mit einer alkalischen Erde, und was die Phosphorsäure betrifft, auch mit Thonerde verbunden waren, so hat man jetzt nur nöthig, auf dieselben zu prüfen, wenn eine andere Base gefunden worden ist. Man schlägt zu dem Ende die Basis je nach Umständen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nieder und filtrirt. Wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, so fügt man zum Filtrate Salzsäure bis sauer, vertreibt im einen wie im anderen Falle den Schwefelwasserstoff durch Kochen und filtrirt wenn nöthig. — Von dieser Lösung prüft man alsdann eine Probe nach §. 181. 4 (71) auf Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor.

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Säuren lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 185.

- 1) Ameisensäure kann nicht zugegen sein, da deren Salze alle in 96 Wasser löslich sind.
- 2) Essigsäure wird schon bei der vorläufigen Prüfung an der Acetonentwicklung leicht erkannt. Ueberzeugung durch Schwefelsäure und Weingeist (§. 170).
- 3) Man kocht eine Probe mit überschüssiger Lösung von kohlen saurem 97 Natron längere Zeit und filtrirt heiss ab. Man hat jetzt die organische Säure als Natronsalz in Lösung. Man säuert letztere mit Salzsäure schwach an, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen und prüft diese Flüssigkeit wie oben §. 182 angegeben.

Einfache Verbindungen.

C. In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper. Auffindung der Base und der Säure.

§. 186.

Unter dieser Rubrik betrachten wir hier schwefelsauren Baryt, 98 schwefelsauren Strontian, schwefelsauren Kalk, Fluorcalcium, Kieselerde, schwefelsaures Bleioxyd, Verbindungen des Bleies

mit Ch
und en
von d
facher
ridcyan
die ein
S
schwe
bindur
eine te
selben
Lösun

- 1) Fro
wo
2) Ko
tin
bre
3) Ma
niu
a) S
§

b)

mit Chlor und Brom, des Silbers mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, und endlich Schwefel und Kohle, als diejenigen Verbindungen, welche von den hierher gehörigen allein häufig vorkommen. Hinsichtlich einfacher Silicate verweise ich auf §. 203, hinsichtlich der Ferro- oder Ferridcyanmetalle auf §. 202. Ob auf solche Rücksicht zu nehmen, lehrt die einleitende Prüfung.

Schwefelsaurer Kalk und Chlorblei sind in Wasser nicht unlöslich, schwefelsaures Bleioxyd kann in Salzsäure aufgelöst werden. Diese Verbindungen werden jedoch, da sie so schwer löslich sind, dass man selten eine totale Lösung bekommt, hier nochmals mit abgehandelt, damit dieselben, im Falle sie bei der Untersuchung der wässerigen oder sauren Lösung übersehen worden, hier gefunden werden.

- 1) Freier Schwefel muss bei der vorläufigen Prüfung bereits erkannt worden sein.
- 2) Kohle ist in der Regel schwarz, in Königswasser unlöslich, auf Platinblech, welches man von unten mit dem Löthrohr erhitzt, stets verbrennlich, liefert, mit Salpeter verpufft, kohlen-saures Kali.
- 3) Man übergießt eine geringe Menge der Substanz mit Schwefelammonium. 99
 - a) Sie wird schwarz: deutet auf die Anwesenheit eines Blei- oder Silbersalzes.
 - α) Sie schmolz im Röhrrchen ohne Zersetzung (§. 174. 2. (3): Chlor-, Bromblei, Chlor-, Brom-, Jodsilber. Man schmelzt 1 Thl. der Verbindung mit 4 Thln. kohlen-saurem Natronkali in einem kleinen Porzellantiegel, lässt erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus und prüft das Filtrat auf Chlor, Brom und Jod nach §. 181. 5 (73), den Rückstand aber, welcher entweder metallisches Silber oder Bleioxyd ist, löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung nach §. 180. 1 (46).
 - β) Sie entwickelte Cyan und hinterliess metallisches Silber: Cyansilber.
 - γ) Sie veränderte sich nicht: schwefelsaures Bleioxyd. Man kocht eine Probe mit kohlen-saurer Natronlösung, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft es mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, — den ausgewaschenen Rückstand löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelsäure auf Blei.
 - b) Sie bleibt weiss: Abwesenheit eines schweren Metalloxyds. 100
 - α) Sie schmolz vor dem Löthrohr: deutet auf Fluorcalcium. Man zersetzt eine fein zerriebene Probe mit Schwefelsäure im Platintiegel und erkennt das Fluor an der Glasätzung (§. 147), den Rückstand kocht man mit Salzsäure, filtrirt und erkennt in der Lösung, nach Neutralisation mit Ammon, durch oxalsaures Ammon den Kalk.

β) Sie schmolz nicht vor dem Löthrohr. Man mengt eine kleine Probe der sehr fein zerriebenen Substanz mit der vierfachen Quantität reinen kohlen-sauren Natronkalis und schmelzt im Platintiegel (auch wohl auf dem Platinblech). Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser, filtrirt, sofern ein Rückstand bleibt, und wäscht denselben aus. — Von dem Filtrat prüft man alsdann eine Probe auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, und, falls man diese nicht findet, eine andere auf Kieselsäure durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit.

War reine Kieselsäure zugegen, so muss sich die mit kohlen-saurem Natronkali geschmolzene Masse in Wasser klar gelöst haben, enthielt jene aber kieselsaure Salze beigemengt, so blieben deren Basen unlöslich zurück und können weiter untersucht werden.

Wurde dagegen Schwefelsäure gefunden, so findet sich im Filter die damit verbunden gewesene alkalische Erde als kohlen-saures Salz. Man löst sie nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure und prüft nach §. 180. 4 (62) auf Baryt, Strontian und Kalk.

Zusammengesetzte Verbindungen ¹⁾.

A. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Basen ²⁾.

§. 187 ³⁾.

(Behandlung mit Salzsäure: Entdeckung des Silbers, Quecksilberoxyduls [Bleies].)

Der systematische Weg zur Auffindung der Basen ist im Wesentlichen der nämliche, sei es, dass sich die Körper in Wasser, sei es, dass sie sich nur in Säuren lösen. Wo in Folge der verschiedenen Natur der ursprünglichen Lösung Unterscheidung einzelner Wege nothwendig wird, soll dies deutlich angegeben werden.

¹⁾ Dieser Ausdruck wird hier und in der Folge für Verbindungen gebraucht, in welchen sämtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Metalloide vorausgesetzt werden.

²⁾ Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte. — Bei dem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren und diejenigen Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, welche sich in Salzsäure lösen und bei Neutralisation der Säure durch Ammon unverändert ausgeschieden werden.

³⁾ Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

I. Man hat eine rein wässrige Lösung.

Man versetzt den zur Aufsuchung der Basen bestimmten Theil mit etwas Salzsäure.

1) Sie reagirte vorher sauer oder war neutral.

102

- a) Es entsteht kein Niederschlag: zeigt die Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man geht zu §. 188 über.
- b) Es entsteht ein Niederschlag: man setzt tropfenweise mehr Salzsäure zu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, fügt alsdann noch 6 bis 8 Tropfen Salzsäure weiter hinzu, schüttelt um und filtrirt.

(Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag kann sein: Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei, ein basisches Antimonsalz, möglicher Weise auch Benzoësäure. Von diesen kann man, wenn genau nach der angegebenen Weise verfahren wurde, nur die drei ersten [etwa auch Benzoësäure, welche jedoch hier nicht berücksichtigt wird] auf dem Filter haben, indem das basische Antimonsalz durch die überschüssig zugesetzte Salzsäure wieder gelöst wurde.)

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt den Waschwässern nach §. 188 weiter untersucht.

(Entsteht bei der Vereinigung des ablaufenden Waschwassers mit dem sauren Filtrat eine Trübung [auf Antimon- oder Wismuth-Verbindungen hindeutend], so verfährt man nichtsdestoweniger ohne Abänderung des weiteren Verfahrens nach §. 188.)

Mit dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage verfährt man in folgender Weise: 103

- α) Man übergießt ihn auf dem Filter zum dritten Male und zwar mit heissem Wasser und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure auf Blei. (Wenn man keinen Niederschlag bekommt, wird dadurch nur angezeigt, dass in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage kein Blei ist, nicht aber, dass überhaupt keins vorhanden, da ja verdünnte Bleilösungen durch Salzsäure nicht gefällt werden.)
- β) Man übergießt den auf dem Filter befindlichen, zum dritten Male ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon. Wird er schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul zugegen.
- γ) Zu der bei β ablaufenden ammonhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag oder — bei geringen Mengen — ein Opalisiren der Flüssigkeit, so ist Silber zugegen. (Im Falle

Blei im Niederschlage war, erscheint die ammonhaltige Lösung meist trübe von sich ausscheidendem basischen Bleisalz. Dies hat auf die Silberprüfung keinen Einfluss, da sich beim Zusatz der Salpetersäure das basische Bleisalz löst.)

2) Die wässerige Lösung reagirte alkalisch. 10

a) Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction keine Gasentwicklung und kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich beim Zusatz von mehr Säure wieder auf. Man geht zu §. 188 über.

b) Es entsteht durch den Zusatz der Salzsäure ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss derselben auch beim Kochen nicht löst.

a) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit weder Schwefelwasserstoff noch Blausäure.* Man filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 188. 105

aa) Der Niederschlag ist weiss. Er kann alsdann ein in Wasser und Salzsäure unlösliches Blei- oder Silbersalz (Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber u. s. w.) sein. Man prüft ihn auf die Basen und Säuren der angeführten Verbindungen nach §. 201 mit Berücksichtigung dessen, dass sich etwa gefundenes Chlorblei oder Chlorsilber erst bei dem Verfahren selbst gebildet haben kann.

bb) Der Niederschlag ist gelb oder orange; so kann er Schwefelarsen (wenn er nicht lange oder nur mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht wurde, auch Schwefelantimon oder Zinnsulfid) sein, welche aufgelöst waren in Ammon, Borax, phosphorsaurem Natron oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit, mit Ausnahme alkalischer Schwefel- und Cyanmetalle. Man prüft denselben nach §. 190.

β) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Schwefelwasserstoff, aber keine Blausäure* 1). 106

aa) Der Niederschlag ist ein rein weisser von ausgeschiedenem Schwefel. Alsdann ist ein geschwefeltes alkalisches Schwefelmetall vorhanden. Man kocht, filtrirt ab und geht zu §. 192 über, mit der Beachtung, dass, wenn die ursprüngliche Lösung ungefärbt war, von den daselbst berücksichtigten Körpern die schweren Metalle nicht vorhanden sein können.

bb) Der Niederschlag ist gefärbt. In dem Falle kann man

1) Sollte der Geruch des sich unter den angegebenen Umständen entwickelnden Gases über die Abwesenheit oder Gegenwart der Blausäure im Zweifel lassen, so braucht man nur einem anderen Pröbchen der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salzsäure etwas chromsaures Kali zuzufügen.

auf ein metallisches Schwefelsalz, d. h. auf die Verbindung einer alkalischen Sulfobase mit einer metallischen Sulfosäure schliessen. Der Niederschlag wird also Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsen sein. Er könnte jedoch auch aus Quecksilbersulfid, sowie aus Schwefelkupfer bestehen, oder solche enthalten (da ersteres in Schwefelkalium leicht, letzteres in Schwefelammonium ein wenig löslich ist). Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat wie im Falle aa; mit dem Niederschlage nach §. 189.

γ) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Blausäure mit oder ohne Schwefelwasserstoff*, so ist ein alkalisches Cyanmetall und bei gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung auch ein alkalisches Schwefelmetall zugegen. In diesem Falle kann der Niederschlag ausser den in α und β genannten Verbindungen noch viele andere enthalten (z. B. Schwefelnickel, Cyannickel, Cyansilber u. s. w.). Man kocht unter Zusatz von mehr Salzsäure, auch wohl von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist, und verfährt mit der erhaltenen Lösung oder der von einem etwa gebliebenen Rückstande (welcher nach §. 201 zu untersuchen wäre) abfiltrirten Flüssigkeit nach §. 188.

c) Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure kein bleibender Niederschlag, aber eine Gasentwicklung. 108

α) *Das entweichende Gas riecht nach Schwefelwasserstoff*: dies deutet auf eine einfache alkalische Schwefelverbindung. Man verfährt wie vorher im Falle b. β. aa (106).

β) *Das entweichende Gas ist geruchlos*, so ist es Kohlensäure, die an ein Alkali gebunden war. Man geht zu §. 188 über.

γ) *Das entweichende Gas riecht nach Cyanwasserstoff* (gleichgültig ob ausserdem Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure sich entwickelt oder nicht), deutet auf ein alkalisches Cyanmetall. Man kocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und geht zu §. 188 über.

II. Man hat eine salzsaure oder eine Königswasser-Lösung.

Man verfährt mit derselben nach §. 188.

III. Man hat eine salpetersaure Lösung.

Man verdünnt eine Probe mit Wasser, fügt, wenn hierdurch Trübung oder Niederschlag entstehen sollte (auf Wismuth deutend) Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann Salzsäure. 109

1) Es entsteht hierdurch kein Niederschlag: Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 188.

2) Es entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man verfährt mit einem grösseren Theile der salpetersauren Lösung wie mit der Probe,

filtrirt den nach §. 187. I. 1. b (103) zu untersuchenden Niederschlag ab und untersucht das Filtrat nach §. 188.

§. 188 ¹⁾.

(Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppen V. 2. Abth. u. VI.)

Zu einem *kleinen Theile* der sauren, klaren Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis der Geruch nach dem Umschütteln deutlich hervortritt, und erwärmt gelinde.

1) Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach einiger Zeit. 110

Man geht zu §. 192 über, denn Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsenik ²⁾ sind nicht zugegen ³⁾; ausserdem wird auch die Abwesenheit des Eisenoxyds und der Chromsäure dadurch angedeutet.

2) Es entsteht ein Niederschlag.

a) *Er ist rein weiss*, dünn, feinpulverig und verschwindet nicht durch Zusatz von Salzsäure. Es ist ausgeschiedener Schwefel. Er lässt Eisenoxyd vermuthen ⁴⁾. Alle übrigen in §. 188. 1 (110) genannten Metalle können nicht zugegen sein. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 192. 111

b) *Er ist gefärbt*.

Man setzt alsdann zum grösseren Theile der sauren oder angesäuerten Lösung, am besten in einem kleinen Kolben, Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, das heisst, bis die Lösung deutlich darnach riecht, und der Niederschlag sich durch weiteren Zusatz nicht vermehrt, erhitzt gelinde, schüttelt einige Zeit sehr stark, filtrirt ab, bewahrt das Filtrat (welches die vorhandenen Oxyde der Gruppen I. bis IV. enthält) zur weiteren Untersuchung nach §. 192 auf, den Niederschlag aber (der die Schwefelverbindungen der vorhandenen Metalle der Gruppen V. und VI. enthält) wäscht man sorgfältig aus. 112

In manchen Fällen, ganz besonders aber, wenn man Grund hat,

¹⁾ Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

²⁾ Um von der Abwesenheit der Arsensäure vollkommen überzeugt zu sein, muss man die Probe längere Zeit stehen lassen, oder vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure erhitzen (vergl. §. 132). Ob man dazu Grund hat, lehrt meist schon die einleitende Prüfung.

³⁾ Wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, so erhält man oft die Niederschläge erst nach dem Verdünnen mit Wasser.

⁴⁾ Bei Gegenwart von schwefliger Säure, Jodsäure, Bromsäure, welche wir nicht in den analytischen Gang aufgenommen haben, wie auch bei der der Chromsäure und Chlorsäure und des freien Chlors, wird gleichfalls Schwefel ausgeschieden. Bei Gegenwart von Chromsäure ist die Ausscheidung des Schwefels von einer Reduction derselben zu Oxyd begleitet, in Folge welcher die rothgelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergeht (vergl. §. 138). — Der in der grünen Lösung suspendirte weisse Schwefel erscheint anfangs wie ein grüner Niederschlag und führt Anfänger häufig irre.

Arsenik zu vermuthen, ist es zweckmässiger, Schwefelwasserstoffgas durch die mit Wasser verdünnte Lösung streichen zu lassen.

Ist der Niederschlag gelb, so ist sein Hauptbestandtheil Schwefelarsen, Zinnsulfid oder Schwefelcadmium; ist er orangefarben, so wird dadurch Schwefelantimon angedeutet; ist er braun oder schwarz, so muss wenigstens eins der folgenden Oxyde zugegen sein: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxidul. Da aber auch in einem gelben Niederschlage kleine Antheile eines orangefarbenen, braunen, ja selbst schwarzen Niederschlages enthalten sein können, ohne dass man es dem Niederschlage an seiner Farbe mit Bestimmtheit ansehen kann, so geht man stets am sichersten, wenn man bei der Untersuchung jedes durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlages alle in §. 188. 1 (110) genannten Metalle voraussetzt und demgemäss so verfährt, wie es der folgende Paragraph vorschreibt.

§. 189.

(Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelammonium, Trennung der Gruppe V., 2. Abtheil. von der Gruppe VI.)

Man bringt ein kleines Theilchen des durch Schwefelwasserstoff in der angesäuerten Lösung entstandenen Niederschlages in ein Proberöhrchen¹⁾, setzt ein wenig Wasser und 3 oder 4 Tropfen gelbliches Schwefelammonium zu und erwärmt eine kurze Zeit lang gelinde²⁾.

1) Der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) ganz auf: Abwesenheit der Metalle der Gruppe V (Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber). Man verfährt mit dem Reste des Niederschlages (von welchem man ein Theilchen mit

¹⁾ Ist der Niederschlag einigermaassen bedeutend, so kann dies mittelst eines kleinen Spatels von Platin oder Horn leicht geschehen, ist er dagegen sehr gering, so stösst man die Spitze des Filters durch, spritzt den Niederschlag mit der Spritzflasche in das untergestellte Proberöhrchen und giesst, sobald sich derselbe abgesetzt hat, das überstehende Wasser ab.

²⁾ Wenn in der Lösung Kupfer vorhanden ist, was meist schon ihre Farbe, mit Sicherheit aber eine vorläufige Probe mit einem blanken Eisenstäbchen (vergl. §. 119. 10.) zu erkennen giebt, so muss anstatt des Schwefelammoniums, in welchem das Schwefelkupfer nicht ganz unlöslich ist (siehe §. 119. 5.), Schwefelnatriumlösung genommen und der Schwefelniederschlag damit gekocht werden. Enthält jedoch eine Flüssigkeit neben Kupfer Quecksilberoxyd (dessen Anwesenheit man fast immer schon beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers aus den mannigfachen Farbenveränderungen des Niederschlages [§. 115. 4.], im Zweifelsfalle durch eine vorläufige Probe mit Zinnchlorür in der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Lösung, zu erkennen vermag), so muss, obgleich alsdann die Trennung der Schwefelmetalle der Antimongruppe vom Kupfersulfid nicht ganz vollständig ist, doch Schwefelammonium genommen werden, weil sich das Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium lösen und so die weitere Untersuchung der Schwefelmetalle aus der Antimongruppe erschweren würde.

Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 190. (War der Schwefelwasserstoffniederschlag so gering, dass man seine ganze Menge zur Behandlung mit Schwefelammonium verwenden musste, so schlägt man die Schwefelammoniumlösung durch Zusatz von Salzsäure nieder, filtrirt und verfährt mit dem so wieder erhaltenen Niederschlage, nachdem er ausgewaschen ist, nach §. 190.)

- 2) Er löst sich nicht oder nicht vollständig: Anwesenheit von 110
Metallen der Gruppe V. Man verdünnt mit 4 bis 5 Thln. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im geringen Ueberschuss.
- a) Es entsteht bloss eine rein weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel: Abwesenheit der Metalle der Gruppe VI. (Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen)¹⁾. Man verfährt mit dem Rest des Niederschlages (von dem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 191.
- b) Es entsteht ein gefärbter Niederschlag: Anwesenheit von 117
Metallen der Gruppe VI. neben solchen der Gruppe V. Man verfährt mit dem ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage wie mit der Probe, d. h. man digerirt ihn mit gelbem Schwefelammonium, beziehungsweise Schwefelnatrium, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter, digerirt den im Röhrchen bleibenden Rückstand nochmals mit gelbem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) und filtrirt ab. Der Rückstand (die Schwefelmetalle der Gruppe V. enthaltend) wird ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung nach §. 191 aufbewahrt²⁾. Die Lösung aber (welche die Metalle der Gruppe VI. in der Form von Sulfosalzen enthält) verdünnt man mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaction, erwärmt gelinde, filtrirt den entstandenen Niederschlag, welcher die Schwefelmetalle der Gruppe VI., gemengt mit Schwefel enthält, ab, wäscht vollständig aus und verfährt damit nach dem folgenden Paragraphen.

¹⁾ Dass dieser Schluss unsicher wird, wenn man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag statt mit einer kleinen, mit einer grösseren Menge Schwefelammoniums behandelt hat, liegt auf der Hand; denn es scheidet sich in dem Falle so viel Schwefel aus, dass eine zugleich niedergeschlagene Spur Schwefelarsen oder Zinnsulfid nicht wahrzunehmen ist.

²⁾ Setzt sich der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit suspendirte, darin unlösliche Niederschlag leicht ab, so bringt man ihn nicht auf das Filter und wäscht ihn durch Decantiren aus. Setzt er sich hingegen schwer ab, so bringt man ihn mit auf das Filter, wäscht ihn aus, stösst alsdann ein Loch in die Spitze des Filters, spritzt ihn mit der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen, erwärmt gelinde, wodurch er sich leichter absetzt, und giesst alsdann das überstehende Wasser ab.

§. 190.

(Ermittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.)

Ist der aus den Schwefelmetallen der Gruppe VI. bestehende Niederschlag rein gelb, so deutet dies vorzugsweise auf Arsen und Zinn; ist er deutlich orange gelb, so ist jedenfalls Antimon zugegen; ist er braun oder schwarz, so weist dies auf Platin oder Gold hin.

Mehr als dies lässt sich aus der Farbe des Niederschlages mit Gewissheit nicht erschliessen, und will man daher sicher gehen, so muss man auch einen gelben Niederschlag auf Antimon, Gold und Platin prüfen, denn kleine Mengen derselben werden von einer grossen Quantität Schwefelzinn oder Schwefelarsens völlig verdeckt. Man verfährt deshalb also:

Man erhitzt ein wenig des Niederschlages auf dem Deckel eines Porzellantieglens, auf einem Porzellan- oder Glasscherben ¹⁾.

1) Es bleibt kein fixer Rückstand: muthmaassliche Anwesenheit des Arsens, Abwesenheit der übrigen Metalle der Gruppe VI. Ueberzeugung durch Reduction einer Probe des Niederschlages mit Cyankalium und Soda (§. 131. 12). Ob das Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen war, erforscht man nach der §. 133 angegebenen Methode.

2) Es bleibt ein fixer Rückstand. In dem Falle ist auf alle Metalle der Gruppe VI. Rücksicht zu nehmen. Man trocknet den Rest des Niederschlages auf dem Filter völlig, reibt denselben mit etwa 1 Thl. wasserfreiem kohlsauren Natron und 1 Thl. salpetersaurem Natron zusammen und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein Porzellantieglchen, in welchem man zuvor 2 Thle. salpetersaures Natron zum Schmelzen erhitzt hat ²⁾. — Sobald alles Oxydierbare oxydirt ist, giesst man die Masse in einen Porzellanscherben aus.

¹⁾ Dass man diese Vorprüfung unterlassen kann, wenn der Niederschlag eine andere als eine gelbe Farbe hat, und dass sie nur dann ein entscheidendes Resultat haben kann, wenn der der Prüfung unterworfenen Schwefelniederschlag vollkommen ausgewaschen war, liegt auf der Hand.

²⁾ Ist die Menge des Niederschlages so klein, dass diese Operation nicht gut ausgeführt werden kann, so schneidet man das Filter sammt dem Niederschlage nach dem Trocknen in kleine Stückchen, reibt diese mit etwas Soda und salpetersaurem Natron zusammen und trägt alsdann sowohl das Pulver, als die Papierstückchen in das schmelzende salpetersaure Natron. — Besser ist jedoch in solchem Falle, sich wenn möglich eine grössere Menge des Niederschlages zu verschaffen, weil man sonst nur schwache Hoffnung hegen kann, alle vorhandenen Metalle der Gruppe VI. mit Sicherheit nachzuweisen. — Wären alle Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vorhanden gewesen, so würde die geschmolzene Masse aus antimonsaurem und arsensaurem Natron, Zinnoxid, metallischem Gold und Platin, schwefelsaurem, kohlsaurem, salpetersaurem und etwas salpetersaurem Natron bestehen. Vergl. auch §. 133. 1.

Nach dem Erkalten weicht man die geschmolzene Masse (und zwar sowohl den in dem Tiegelchen noch hängenden Theil, als auch den ausgegossenen) mit kaltem Wasser auf, filtrirt den unlöslichen Rückstand (welcher bei Anwesenheit von Antimon, Zinn, Gold oder Platin geblieben sein muss) ab und wäscht ihn mit einer Mischung von etwa gleichen Theilen Wasser und Weingeist gut aus. (Letzterer wird zugesetzt, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. — Das Waschwasser lässt man nicht zu dem Filtrat laufen.) Filtrat und Rückstand werden nun folgendermaassen geprüft.

- a) Untersuchung des Filtrats auf Arsen (welches darin als arsensaures Natron enthalten sein muss). Man theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, setzt zum einen sehr behutsam verdünnte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction und erhitzt ¹⁾. Zu der angesäuerten Lösung setzt man alsdann salpetersaures Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, filtrirt, im Falle sich Chlorsilber ²⁾ oder salpetrigsaures Silberoxyd ausscheiden sollte, giesst auf das Filtrat am Rande des schief zu haltenden Röhrchens hinab eine Schicht verdünntes Ammon (ein Theil gewöhnliches Ammon, fünf Theile Wasser) und lässt, ohne zu schütteln, eine Zeit lang stehen. Ein entstehender rothbrauner Niederschlag, der an der Berührungsfläche der beiden Schichten wolkenartig erscheint (er kann weit leichter bei auffallendem, als bei durchfallendem Lichte wahrgenommen werden), zeigt Arsen an.

Ist dasselbe in einiger Menge vorhanden, so wird, wenn man die freie Salpetersäure der Lösung unter Umrühren mit Ammon genau sättigt, durch den entstehenden Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd die ganze Flüssigkeit bräunlichroth.

Zur weiteren Prüfung auf Arsen fällt man den zweiten Theil des Filtrats mit neutralem essigsauren Bleioxyd, filtrirt den Niederschlag (der aus schwefelsaurem, kohlen-saurem und — bei Anwesenheit von Arsen — arsensaurem Bleioxyd besteht) ab, lässt ihn zwischen Fliesspapier etwas abtrocknen und setzt ihn sodann auf Kohle der inneren Löthrohrflamme aus. Man bekommt, im Falle Arsen zugegen ist, ein arsenhaltiges Bleikorn, welches den knoblauchartigen Arsengeruch sehr lange und anhaltend entwickelt, so oft man die innere Löthrohrflamme darauf wirken lässt. — Zu weiterer Bestätigung kann das Arsen auf irgend eine Art in metallischer Form dargestellt werden. (Vergleiche §. 131 und §. 132.) Ob es in der

¹⁾ Beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure kann sich, wenn man ein wenig viel Soda genommen oder sehr stark erhitzt hatte, ein geringer Niederschlag (Zinnoxidhydrat) ausscheiden. Man kann ihn abfiltriren und ebenso wie den ungelösten Rückstand prüfen.

²⁾ Chlorsilber wird sich ausscheiden, wenn die Reagentien nicht vollkommen rein waren oder der Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen wurde.

Verbindung als arsenige oder als Arsenik-Säure vorhanden war, erforscht man nach der §. 133 am Ende angegebenen Methode.

- b) Untersuchung des Rückstandes auf Antimon, Zinn, Gold, Platin. (Da das Antimon als weisses, pulveriges antimonsaures Natron, das Zinn als weisses flockiges Zinnoxid, das Gold und Platin in metallischem Zustande in dem Rückstande enthalten sein müssen, so gestattet das Aussehen desselben schon andeutende Schlüsse auf seine Natur.) Man trocknet den Niederschlag im Filter. *Ist er bedeutend*, so trennt man ihn alsdann von demselben und schmelzt ihn entweder in einem kleinen Porzellantiegel oder einer etwas weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit etwa 4 Thln. Cyankalium. *Ist er gering*, so äschert man das Filter sammt dem Niederschlage, nachdem man es in einen spiralförmig gewundenen Platindraht eingeschoben hat, in dem äusseren Mantel einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme ein, bringt den Niederschlag sammt der Filterasche in eine engere, am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, schmelzt ihn darin mit 4 Thln. Cyankalium und taucht dann den noch glühenden Theil der Röhre in ein mit kaltem Wasser gefülltes Proberohr, wodurch der die geschmolzene Masse enthaltende Theil zersplittert und abspringt. — Im einen wie im anderen Falle entfernt man die löslichen Salze durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser und Abgiessen vollständig, übergiesst den metallischen Rückstand mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen und prüft die Lösung, welche — im Falle Zinn vorhanden ist — Zinnchlorür enthalten muss, mittelst Quecksilberchlorids (§. 128. 8). Den Rückstand kocht man nochmals mit Salzsäure, giesst die Flüssigkeit ab, löst sodann den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure auf, versetzt die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und erhitzt zum beginnenden Sieden.

Entsteht ein deutlich orangefarbener Niederschlag, so ist Antimon zugegen. War viel Zinn vorhanden, so ist gewöhnlich die Farbe durch beigemengtes Schwefelzinn mehr oder weniger verdeckt (denn durch das Kochen mit Salzsäure lässt sich nicht leicht eine vollständige Trennung beider Metalle bewirken), auch kann der Niederschlag Schwefelplatin und metallisches Gold (beim Erhitzen aus anfangs niedergefallenem Schwefelgold entstanden) enthalten.

Man lässt daher den Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn durch Decantation einigemal aus und erhitzt ihn zuletzt mit Salzsäure, um vorhandenes Schwefelantimon zu lösen. Enthielt der Niederschlag Gold oder Schwefelplatin, so bleibt hierbei ein schwarzes Pulver zurück. Man prüft nun zunächst die salzsaure Lösung mittelst Zink und Platin auf Antimon (§. 130. 8), sodann löst man einen etwaigen Rückstand in etwas Königswasser und prüft eine Probe der Lösung mit Zinnchlorür, eine zweite mit Eisenvitriol auf Gold

(§. 125), den Rest der Lösung verdampft man unter Zusatz von etwas Chlorkalium und setzt zum Rückstand eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser. Gelber Niederschlag: Platin.

§. 191.

(Ermittelung der Metalloxyde der Gruppe V., zweite Abtheilung: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd.)

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium nicht aufgelöst worden ist, wird, nach dem Auswaschen, mit Salpetersäure gekocht. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Porzellanschale. Man rührt dabei mit einem Glasstäbchen fortwährend um. Grosser Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden.

1) Er löst sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der ausgeschiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet auf Abwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit (nachdem man sie, im Falle allzuviel Salpetersäure zugegen sein sollte, von dem grössten Theile derselben durch Abdampfen befreit hat) folgendermaassen:

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei. Man versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss und erwärmt.

α) *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit von Wismuth. — Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt ein wenig Essigsäure und, wenn nöthig, etwas Wasser zu und prüft

aa) ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bräunlich hellrothe Trübung zeigt Kupfer.

bb) Den Rest versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Vorwalten. Gelber Niederschlag: Cadmium. Lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer der Niederschlag von Schwefelcadmium nicht oder nicht deutlich erkennen, so lässt man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich absetzen, giesst die überstehende Flüssig-

keit ab und fügt zum Niederschlage Cyankaliumlösung, bis das Schwefelkupfer gelöst ist. Bleibt ein gelber Niederschlag ungelöst, so ist Cadmium zugegen, im anderen Falle nicht.

β) *Es entsteht ein Niederschlag:* Anwesenheit von Wismuth. Man 131

filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Kupfer und Cadmium nach α (128); — mit dem ausgewaschenen Niederschlag aber zur näheren Prüfung auf Wismuth, also: Man trocknet das Filter zwischen Fliesspapier etwas, nimmt den feuchten Niederschlag mit einem Platinspatel oder mit einem Messer ab, löst ihn in einem Uhrglase in einer möglichst kleinen Menge Salzsäure und fügt sodann Wasser in nicht zu geringer Menge zu. — Milchige Trübung bestätigt die Anwesenheit des Wismuths.

b) *Es entsteht ein Niederschlag:* Anwesenheit von Blei. Man 132

verfährt mit der gesammten Flüssigkeit wie mit der Probe, filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd ab, und verfährt mit dem Filtrate zur Prüfung auf Wismuth, Kupfer und Cadmium nach α (127) 1), den Niederschlag aber prüft man, nach dem Auswaschen, durch Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser.

2) *Der Niederschlag der Schwefelmetalle löst sich in der 133*

kochenden Salpetersäure nicht vollkommen auf, sondern es bleibt ausser dem oben schwimmenden Schwefel ein Niederschlag zurück: wahrscheinlich (wenn der Niederschlag schwer und schwarz ist, fast mit Gewissheit) Quecksilberoxyd. Man lässt absitzen, filtrirt die noch auf Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth zu untersuchende Flüssigkeit ab, versetzt ein kleines Pröbchen davon mit viel Schwefelwasserstoffwasser und verfährt, im Falle ein Niederschlag oder eine Färbung entsteht, mit dem Reste des Filtrats nach §. 191. 1 (126).

Den Rückstand, welcher ausser Quecksilbersulfid auch, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelblei entstandenes, schwefelsaures Bleioxyd und ferner Zinnoxid enthalten kann (die vollständige Trennung des Schwefelzinns von manchen Schwefelmetallen der Gruppe V. ist schwierig), wäscht man aus und untersucht eine Hälfte auf Quecksilber 2), indem man sie in etwas Salzsäure, unter Zusatz von ganz wenig Salpetersäure löst und die Lösung mit Kupfer oder Zinnchlorür prüft (§. 118); — die andere Hälfte aber schmelzt man

1) Wegen eines anderen Ganges zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleis und Wismuths siehe der zweiten Abtheilung dritten Abschnitt, Zusätze und Bemerkungen zu §. 191.

2) Hat man mit einer wässerigen oder mit einer Lösung in ganz verdünnter Salzsäure zu thun, so war das gefundene Quecksilberoxyd als solches in der ursprünglichen Substanz vorhanden. Ist die Lösung aber eine durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Salpetersäure bereitete, so kann es sich sehr leicht erst aus Oxydul gebildet haben.

mit Cyankalium und Soda. Erhält man Metallkörnchen, so erwärmt man sie, nach dem Auswaschen, mit Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelsäure auf Blei, einen etwaigen Rückstand aber nach §. 190. 2. b (123) auf Zinn.

§. 192.

(Fällung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittlung der Oxyde der Gruppe III. und IV.: Thonerde, Chromoxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde, — sowie derjenigen Salze der alkalischen Erden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Ammon gefällt werden: Phosphorsaure, borsäure, oxalsaure, kieselsaure, sowie Fluormetalle).

Ein *Theilchen* der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht hat (§. 188. I. [110]), oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist, bringt man in ein Proberöhrchen, beobachtet, ob dieselbe gefärbt ist oder nicht ¹⁾, kocht alsdann, um den darin etwa enthaltenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, kocht, beachtet die Farbe der Flüssigkeit wiederum, setzt alsdann vorsichtig Ammon zu bis zur alkalischen Reaction, beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht, und setzt endlich, gleichgültig ob durch Ammon allein ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, etwas Schwefelammonium zu.

- a) Es entstand weder durch Ammon noch durch Schwefelammonium ein Niederschlag. Man geht zu §. 193 über, denn Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Chromoxyd, Thonerde, — phosphorsaure, borsäure ²⁾, kieselsaure und oxalsaure alkalische Erden, sowie Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sind nicht zugegen. 135
- b) Es entstand durch Ammon kein Niederschlag, wohl aber durch Schwefelammonium: Abwesenheit der phosphorsauren, borsäuren ²⁾, kieselsauren und oxalsauren alkalischen Erden, der Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, sowie auch, wenn keine organische Materien zugegen sind, des Eisens, des Chromoxyds und der Thonerde. Man geht zu §. 192. I (138) über. 136
- c) Es entstand schon durch Ammon ein Niederschlag. In 137

¹⁾ Ist die geprüfte Flüssigkeit farblos, so enthält sie kein Chrom. — Ist sie gefärbt, so lässt sich aus der Art der Färbung Einiges entnehmen; so deutet eine grüne oder violette, nach dem Kochen jedenfalls grüne Färbung auf Chrom, eine hellgrüne auf Nickel, eine röthliche auf Kobalt, ein Gelbwerden beim Kochen mit Salpetersäure auf Eisen. Doch muss man stets daran denken, dass diese Färbungen nur wahrnehmbar sind, wenn etwas grössere Mengen der Metalloxyde zugegen sind, sowie daran, dass sich complementäre Farben, z. B. das Grün der Nickellösung und das Roth der Kobaltlösung vernichten, so zwar, dass eine Lösung beide enthalten und doch farblos erscheinen kann.

²⁾ Die Fällung der borsäuren alkalischen Erden wird durch die Gegenwart von viel Chlorammonium leicht verhindert.

diesem Falle hat man zu bedenken: α) ob die ursprüngliche Lösung eine rein wässerige und neutral reagirende, oder β) ob es eine saure ist, im ersteren Falle geht man zu §. 192. 1 (138) über, denn phosphorsaure, borsaure, oxalsaure und kieseisaure alkalische Erden, sowie die entsprechenden Fluorverbindungen können nicht zugegen sein, im letzteren dagegen wendet man sich zu §. 192. 2 (150), denn man hat nunmehr auf alle in §. 192. a (135) genannten Körper Rücksicht zu nehmen.

- 1) Ermittlung der Basen der dritten und vierten Gruppe, 138 wenn phosphorsaure etc. Salze der alkalischen Erden nicht zugegen sind.

Man versetzt die im Eingange des §. 192 (134) genannte Flüssigkeit, von der man ein Theilchen einer vorläufigen Prüfung unterworfen hat, mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzusecheiden anfängt, und filtrirt ab.

Das Filtrat ¹⁾, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es späternach §. 193 zu untersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, also:

- a) Er ist rein weiss: Abwesenheit von Eisen, Kobalt, Nickel. Auf 139 alle übrigen Basen der dritten und vierten Gruppe muss geprüft werden, da die wenig intensiven Farben des Chromoxydhydrates und Schwefelmangans in einer grösseren Menge eines weissen Niederschlages verschwinden. — Man löst den Niederschlag in einer kleinen Schale in möglichst wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, kocht — sofern sich hierbei Schwefelwasserstoff entwickelt — bis dieser völlig entwichen, concentrirt durch Abdampfen, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, setzt dann Natronlauge im Ueberschuss zu, erhitzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin.
- α) *Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge vollständig gelöst:* Abwesenheit des Mangans und Chroms, Anwesenheit von Thonerde oder Zinkoxyd. Man prüft eine Probe der alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, den Rest säuert man mit Salzsäure an, setzt Ammon in geringem Ueberschusse zu und erwärmt. Weisser flockiger Niederschlag: Thonerde.
- β) *Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge nicht oder nicht vollständig gelöst:* Man filtrirt ab und prüft

¹⁾ Ist dasselbe bräunlich, so deutet dies auf Nickel, dessen Schwefelmetall bekanntlich unter gewissen Umständen in Schwefelammonium etwas löslich ist. Das Verfahren erleidet hierdurch keine Modification.

das Filtrat nach α (140) auf Zink und Thonerde; den Niederschlag aber, welcher, wenn er Mangan enthält, braun oder bräunlich erscheint, behandelt man also:

- aa) Lässt die Farbe der Lösung Chrom vermuthen, so schmelzt man den Niederschlag im Deckel des Platintiegels mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natron zusammen, behandelt die Masse mit Wasser und filtrirt. Gelbe Lösung, nach dem Ansäuern durch Essigsäure mit essigsauerm Bleioxyd einen gelben Niederschlag liefernd, beweist die Anwesenheit des Chroms.
- bb) Auf Mangan prüft man eine Probe mittelst Soda in der äusseren Löthrohrflamme. War Chrom zugegen, so bedient man sich des Rückstandes, der in aa beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser zurückblieb.
- b) Er ist nicht weiss: deutet auf Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt 142 oder Nickel. Ist er schwarz oder neigt er sich ins Schwarze, so ist eins der drei letzten Metalle zugegen. Jedenfalls muss auf alle Oxyde der dritten und vierten Gruppe Rücksicht genommen werden. Man übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag (nachdem man ihn mit einem Spatel oder mittelst Durchspritzens vom Filter entfernt hat) mit kalter, ziemlich verdünnter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.
- α) *Er löst sich darin vollständig* (bis auf etwa ausgeschiedenen Schwefel) 143: Abwesenheit von Kobalt und Nickel, wenigstens von irgend erheblichen Mengen derselben. Man kocht bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, filtrirt, wenn in der Flüssigkeit Schwefeltheilchen suspendirt sind, concentrirt durch Abdampfen, neutralisirt mit kohlen-saurem Natron, fügt alsdann Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den jedenfalls gebliebenen unlöslichen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und geht nun erst zur Untersuchung des Filtrates, dann zur Prüfung des Niederschlages über.
- aa) Von dem *Filtrate* prüft man ein Theilchen mit Schwefel- 144 wasserstoff auf Zink, — den Rest, nach Ansäuern mit Salzsäure, mit Ammon auf Thonerde, vergleiche §. 192. 1. a. α (140).
- bb) Von dem *Niederschlage* löst man ein Theilchen in Salzsäure 145 und prüft mit Rhodankalium auf Eisen, andere Theilchen prüft man auf Chrom und Mangan wie in §. 192. 1. a. β (141).
- NB. Handelt es sich um eine recht genau auszuführende Analyse, 146 so muss der Rest des in bb (145) genannten Niederschlages noch weiter geprüft werden, denn er kann Magnesia enthalten, welche mit Thonerde, oder auch andere alkalische

Erden, welche mit Chromoxyd oder durch einen Gehalt des Ammons oder Schwefelammoniums an kohlen-saurem Ammon niedergefallen sind, ferner Spuren von Kobalt, Nickel und Zink. Man löst ihn daher in Salzsäure und prüft die Lösung nach den in §. 192. 2. b. α und β (155 und 156) angegebenen Verfahrungsweisen auf die genannten Körper. Der in 156 vorgeschriebene Zusatz von Eisenchlorid fällt jedoch weg.

β) *Er löst sich darin nicht vollständig, sondern es bleibt ein schwarzer Rückstand:* deutet auf Kobalt und Nickel. Man wäscht aus, prüft das Filtrat nach §. 192. 1. b. α (143), den Niederschlag aber also:

aa) Ein Theilchen prüft man mit Borax in der äusseren und dann in der inneren Flamme. — Ist das Glas im Oxydationsfeuer heiss violett, kalt blass rothbraun, und wird es in der Reduc-tionsflamme grau und trübe, so ist Nickel zugegen, — ist es dagegen warm wie kalt in der äusseren und inneren Flamme blau, so ist Kobalt zugegen. Da man im letzteren Falle die Gegenwart des Nickels nicht deutlich erkennen kann, so prüft man

bb) den Rest des Niederschlages, indem man ihn sammt dem Fil-ter im spiralförmig gewundenen Platindraht einäschert, die Asche mit etwas Salzsäure erhitzt, die Lösung filtrirt, dann fast zur Trockne verdampft, salpetrigsaures Kali und dann Essigsäure zusetzt (§. 108. 10). Entsteht ein gelber Nieder-schlag, so bestätigt derselbe die Anwesenheit des Kobalts. Man filtrirt nach längerem Stehen in gelinder Wärme ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge auf Nickel.

2) Ermittlung der Basen der dritten und vierten Gruppe, wenn die Möglichkeit vorliegt, dass mit denselben phosphor-saure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure alkalische Erden, oder Fluorverbindungen ihrer Metalle niedergefallen sein können, d. h. wenn die ursprüngliche Lösung eine saure war und bei der im Eingange des §. 192 (134) vorgenommenen Vorprüfung schon durch Ammon ein Niederschlag entstand.

Man versetzt die im Eingange des §. 192 (134) genannte Flüssig-keit mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Nieder-schlag sich flockig abzusecheiden anfängt, und filtrirt ab.

Das Filtrat, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 193 zu un-tersuchen, mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, nach folgendem Gange. — Um die in dem-

selben zu überwindenden Schwierigkeiten klar vor Augen zu stellen, erinnere ich daran, dass man in dem Niederschlage auf folgende Körper zu prüfen hat: Eisen, Nickel, Kobalt (verrathen sich schon durch schwarze oder schwärzliche Färbung des Niederschlages), Mangan, Zink, Chromoxyd (verrath sich meist schon durch die Farbe der Lösung), Thonerde, — Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, welche letztere niedergefallen sein können in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure, oder in Form von Fluormetallen. Ausserdem kann sich auch freie Kieselsäure als Hydrat in dem Niederschlage befinden.

Da die ursprüngliche Substanz auf alle in ihr möglicherweise enthaltenen Säuren später doch geprüft werden muss, so ist es nicht nothwendig, schon hier auf die erwähnten Säuren zu prüfen, — da es aber oft von Interesse ist, dieselben sogleich kennen zu lernen, namentlich wenn man in dem Schwefelammoniumniederschlage grössere Mengen einer alkalischen Erde findet, so soll die Ermittelung der fraglichen Säuren nach der der Basen besprochen werden.

Man entfernt den Niederschlag vom Filter mit einem kleinen Spatel oder indem man ihn abspritzt, und übergiesst ihn mit verdünnter kalter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

a) Es bleibt ein Rückstand. Man filtrirt denselben ab und verfährt mit dem Filtrate nach b (154). Der Niederschlag kann, wenn er schwarz ist, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, ausserdem Kieselsäure und Schwefel enthalten. — Man wäscht ihn aus und prüft eine Probe mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme. — Bleibt ein Kiesel skelett ungelöst (§. 150. 8), so wird dadurch Kieselsäure erkannt, ist die Farbe der Perle blau, so zeigt dies Kobalt, ist sie röthlich, nach dem Erkalten gelb, Nickel an. Lässt die Farbe in Zweifel, so äschart man das den Rest des Niederschlages enthaltende Filter ein und prüft auf Kobalt und Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis nach §. 192. 1. b. β. bb. (149).

b) Es bleibt (ausser etwas ausgeschiedenem Schwefel) kein Rückstand: Abwesenheit von Nickel und Kobalt, wenigstens von irgend bedeutenderen Mengen derselben.

Man kocht die Lösung bis der Schwefelwasserstoff entwichen, und stellt mit derselben folgende Prüfungen an:

α) Man versetzt eine kleine Probe mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt und Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk sein. — Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, zersetzt ihn durch Kochen oder Schmelzen mit kohlen saurem Alkali, wäscht die kohlen sauren Salze aus, löst sie in Salzsäure und prüft die Lösung nach §. 193; die durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällte oder von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mischt man mit 3 Vol. Weingeist. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Kalk. Man

filtrirt ihn ab, löst ihn in Wasser und überzeugt sich durch Zusatz von oxalsaurem Ammon zu der Lösung.

- β) Eine grössere Probe erhitzt man mit etwas Salpetersäure und prüft ein kleines Theilchen der Lösung mit Rhodankalium auf Eisen¹⁾; den ganzen Rest versetzt man mit soviel Eisenchlorid, dass ein Tropfen auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Ammon vermischt, einen gelblichen Niederschlag liefert²⁾, verdampft die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Wasser, dann wenige Tropfen kohlensaure Natronlösung zu, um die freie Säure fast abzustumpfen, endlich kohlensauen Baryt in einigem Ueberschuss, rührt um und lässt kalt stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag aa von der Lösung bb ab und wäscht ihn aus.
- aa) Den *Niederschlag* kocht man nunmehr mit Natronlauge einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat durch Erwärmen mit überschüssigem Chlorammonium auf Thonerde³⁾, den in Natronlauge unlöslichen Theil des Niederschlages prüft man auf Chrom, wie in §. 192. 1. a β aa (141).
- bb) Die *Lösung* versetzt man mit etwas Ammon und Schwefelammonium.
- αα) *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit von Mangan und Zink. Man versetzt die Chlorbaryum enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, kocht, filtrirt, übersättigt mit Ammon und versetzt mit oxalsaurem Ammon. Entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, so filtrirt man denselben ab und prüft das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.
- ββ) *Es entsteht ein Niederschlag*. Man filtrirt denselben ab und verfährt mit dem Filtrat nach αα (158). Den Niederschlag aber, der aus Schwefelmangan, Schwefelzink, sowie aus Spuren von Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen kann,

¹⁾ Ob das Eisen als Oxyd oder Oxydul vorhanden war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in Salzsäure mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden.

²⁾ Der Zusatz des Eisenchlorids ist nothwendig, um die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure und Kieselsäure zu bewerkstelligen.

³⁾ Enthält die Lösung Kieselsäure, so kann der für Thonerde gehaltene Niederschlag auch Kieselsäure sein. Eine einfache Prüfung mit Phosphorsalz am Platindraht in der Löthrohrflamme belehrt, ob er letztere enthält. Ist dies der Fall, so glüht man den Rest des vermeintlichen Thonerdeniederschlags auf dem Deckel des Platintiegels, fügt etwas saures schwefelsaures Kali hinzu, schmelzt und behandelt mit Wasser. Es löst sich alsdann, unter Zurücklassung der Kieselsäure, die Thonerde, sie wird aus der Lösung durch Ammon gefällt.

wäscht man mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus und behandelt ihn sodann mit Essigsäure; diese löst unter Zurücklassung der übrigen etwaiges Schwefelmangan auf. Man filtrirt, kocht die Lösung mit Natronlauge und prüft einen etwa entstehenden Niederschlag mit kohlen saurem Natron in der äusseren Löthrohrflamme auf Mangan. Nachdem man die essigsäure Lösung durch Auswaschen entfernt hat, behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Ist Zink vorhanden, so löst es sich darin. Man kocht die abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure stark ein, fügt Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt nöthigenfalls und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Zink. Bleib bei der letzten Operation ein in Natronlauge unlöslicher Niederschlag oder hinterliess die verdünnte Salzsäure einen schwarzen Rückstand, so hat man dieselben noch auf Kobalt und Nickel zu prüfen, wenn man solche noch nicht gefunden haben sollte; vergleiche §. 192. 1. b. β . (148 u. 149).

- γ) Hat man in α und β alkalische Erden gefunden und wünscht man zu wissen, in Verbindung mit welchen Säuren sie in den Schwefelammoniumniederschlag übergegangen sind, so stellt man zur Ermittlung der fraglichen Säuren folgende Versuche mit dem Rest der salzsauren Lösung an:
- aa) Eine kleine Probe prüft man auf Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure (§. 143. 11). 160
- bb) Eine zweite versetzt man mit überschüssigem kohlen sauren Natron, kocht einige Zeit, filtrirt und prüft die Hälfte des Filtrats auf Oxalsäure, indem man sie mit Essigsäure ansäuert und Gypslösung zufügt, — die andere Hälfte auf Borsäure, indem man sie mit Salzsäure schwach ansäuert und mit Curcumapapier prüft (§. 145 und §. 146).
- cc) Eine dritte lässt man in einem kleinen Schälchen oder Uhrglase verdampfen, trocknet den Rückstand gut aus und behandelt ihn dann mit Salzsäure. Ist Kieselsäure in der Lösung gewesen, so bleibt sie jetzt ungelöst zurück. 162
- dd) Den Rest fällt man mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, trocknet und prüft den Niederschlag auf Fluor nach §. 147. 5.

§. 193.

(Abscheidung und Ermittlung der durch kohlen saures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II: Baryt, Strontian, Kalk.)

Man setzt zu einem Pröbchen der Flüssigkeit, in welcher Ammon und Schwefelammonium keinen Niederschlag hervor gebracht haben, oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist,

Salmiak, wenn noch kein Ammonsalz in der Flüssigkeit vorhanden ist, dann kohlen-saures und etwas kaustisches Ammon und erwärmt eine Zeit lang sehr gelinde (nicht zum Kochen).

1) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit irgend grösserer Mengen von Baryt, Strontian und Kalk. — Man fügt, um auch Spuren derselben zu entdecken, zu einer zweiten Probe etwas schwefelsaures Ammon (durch Uebersättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Ammon zu bereiten), entsteht eine Trübung, so werden dadurch Spuren von Baryt angezeigt, — zu einer dritten Probe setzt man etwas oxalsaures Ammon, trübt sich die Flüssigkeit, vielleicht erst nach einigem Stehen, so sind Spuren von Kalk zugegen. — Man verfährt mit dem ganzen Rest der Flüssigkeit nach §. 194, nachdem man zuvor etwaige Baryt- oder Kalkspuren durch die Reagentien entfernt hat, welche zu ihrer Auffindung dienten.

2) Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontian. Man filtrirt ab, prüft Proben des Filtrates auf noch darin möglichenfalls vorhandene Spuren von Baryt und Kalk mit schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, entfernt etwa gefundene mit Hilfe dieser Reagentien und verfährt mit der so von Baryt, Strontian und Kalk vollkommen befreiten Flüssigkeit zur Prüfung auf Magnesia nach §. 194. Den durch kohlen-saures Ammon erzeugten Niederschlag aber wäscht man aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und setzt zu einem Pröbchen der Lösung Gypssolution in nicht zu geringer Menge.

a) *Es entsteht dadurch auch nach längerer Zeit kein Niederschlag:* Abwesenheit von Baryt und Strontian. Anwesenheit von Kalk. Ueberzeugung durch Versetzen einer zweiten Probe mit oxalsaurem Ammon.

b) *Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.*

a) *Er entsteht sogleich:* zeigt Baryt an; zugleich kann noch Strontian und Kalk zugegen sein.

Man verdampft den Rest der salzsauren Lösung des durch kohlen-saures Ammon entstandenen Niederschlages zur Trockne, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol, giesst die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbaryum ab, verdünnt sie mit der gleichen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure (welche die kleine Menge Baryt, die sich in der Form von Chlorbaryum gelöst hatte, ausfällt), lässt einige Zeit stehen, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und prüft eine Probe mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kali (§. 96. 3). Entsteht sogleich oder im Verlauf einer halben Stunde ein Niederschlag, so ist die Gegenwart des Strontians erwiesen. Man filtrirt alsdann den Niederschlag nach längerem Stehen ab und setzt zum Filtrat oxalsaures Ammon und Ammon. Weisser Niederschlag: Kalk. — Entsteht durch schwefelsaures Kali kein Nie-

derschlag, so prüft man den Rest der Lösung des durch Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhaltenen Rückstandes geradezu mit Ammon und oxalsaurem Ammon auf Kalk.

- β) *Er entsteht erst nach einiger Zeit:* zeigt die Abwesenheit des Baryts, die Anwesenheit des Strontians an. — Man versetzt den Rest der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem Kali, filtrirt nach längerem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Ammon und klee-saurem Ammon auf Kalk. 166

§. 194.

(Prüfung auf Magnesia.)

Von der Flüssigkeit, in welcher kohlen-saures, schwefel-saures und oxalsaures Ammon keine Niederschläge hervorgebracht haben, §. 193. 1 (163), oder die von den entstandenen abfiltrirt ist, §. 193. 2 (164), nimmt man eine Probe, fügt Ammon, dann etwas phosphorsaures Natron zu, reibt, sofern nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, die Glaswände mit einem Glasstabe und lässt einige Zeit stehen.

- 1) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. 167
Man verdampft eine weitere Probe der Flüssigkeit (zweckmässig in der Höhlung des Platintiegel-Deckels) zur Trockne und glüht gelinde. *Bleibt ein Rückstand*, so behandelt man den ganzen Rest der Flüssigkeit wie die Probe und untersucht den mässig geglühten und dadurch von Ammonsalzen befreiten Rückstand auf Kali und Natron nach §. 195. — *Bleibt kein Rückstand*, so erkennt man daraus die Abwesenheit der fixen Alkalien und geht daher sogleich zu §. 196 über.
- 2) Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit der Magnesia. 168
Da man auf Alkalien nur dann sicher prüfen kann, wenn die Magnesia entfernt ist, so verdampft man den ganzen Rest der Flüssigkeit zur Trockne und glüht, bis alle Ammonsalze entfernt sind. Man erwärmt den Rückstand mit etwas Wasser, setzt aus Barytkrystallen bereitetes Barytwasser zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, kocht, filtrirt ab, setzt zum Filtrat eine Mischung von kohlen-saurem und etwas kaustischem Ammon im geringen Ueberschuss, erwärmt eine Zeitlang gelinde, filtrirt, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Chlorammonium (um etwa entstandene ätzende Alkalien in Chlormetalle überzuführen) zur Trockne, glüht schwach, löst in wenig Wasser, fällt, wenn nöthig, nochmals mit Ammon und kohlen-saurem Ammon, verdampft neuerdings und prüft endlich den gelinde geglühten Rückstand, sofern nämlich einer geblieben ist, nach §. 195.

§. 195.

(Prüfung auf Kali und Natron.)

Der gelinde geglühte, von Ammonsalzen und alkalischen Erden freie Rückstand, welcher in §. 194. 1 (167) oder in §. 194.

2. (168) erhalten worden ist, muss nunmehr auf Kali und Natron untersucht werden. Man löst ihn zu dem Behufe in wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig, dampft so weit ein, dass man nur noch einen kleinen Rest Flüssigkeit hat, bringt die Hälfte derselben auf ein Uhrglas, während man die andere Hälfte in dem Porzellanschälchen lässt.

- 1) Zu der letzteren setzt man nach dem Erkalten einige Tropfen *Platinchloridlösung*. Entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Kali zugegen. Entsteht kein Niederschlag, so lässt man die Flüssigkeit in gelinder Wärme eintrocknen und behandelt den Rückstand mit sehr wenig Wasser (wenn nur Chlormetalle zugegen sind, mit einer Mischung von Wasser und Weingeist). Die kleinsten Spuren von Kali geben sich alsdann dadurch zu erkennen, dass eine geringe Menge eines schweren gelben Pulvers ungelöst bleibt. 169
- 2) Zu der anderen Hälfte fügt man etwas *antimonsaures Kali*. Entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist Natron zugegen. Die Abwesenheit sehr kleiner Mengen von Natron kann man erst dann mit Gewissheit annehmen, wenn auch nach zwölf Stunden keine Kryställchen von antimonsaurem Natron entstanden sind. In Betreff der Krystallform des Niederschlages vergleiche §. 91. 170

§. 196.

(Prüfung auf Ammon.)

Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Ammon übrig. Man reibt etwas des zu untersuchenden Körpers, oder, wenn es eine Flüssigkeit ist, einen Theil derselben mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat und nöthigenfalls etwas Wasser zusammen. Riecht das entweichende Gas nach Ammoniak, bläuet es feuchtes geröthetes Lackmuspapier und entstehen weisse Nebel, wenn man ein mit Salzsäure befeuchtetes Stäbchen ins Glas senkt, so ist Ammon zugegen. Am empfindlichsten ist die Probe, wenn man das Zusammenreiben in einem kleinen Becherglase vornimmt und dieses mit einer Glasplatte bedeckt, an deren Unterseite sich ein Stückchen feuchten Curcumapapiers oder feuchten gerötheten Lackmuspapiers befindet. 171

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Aufindung der Säuren ¹⁾.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 197.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit den gefundenen Basen in Wasser lösliche Verbindungen bilden, und nimmt bei

¹⁾ Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

der folgenden Prüfung darauf Rücksicht. — Anfängern wird dabei die im Anhang IV. mitgetheilte Tabelle gute Dienste leisten.

- 1) Die Säuren des Arsens, sowie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure und Kieselsäure wird man in der Regel schon beim Aufsuchen der Basen erkannt haben (vgl. auch §. 181. 1. u. 2). 172
- 2) Man versetzt eine Probe mit Chlorbaryum, oder, wenn Blei, Silber oder Quecksilberoxydul zugegen ist, mit salpetersaurem Baryt, und fügt, wenn die Flüssigkeit sauer reagirt, Ammon zu bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, arsenigen und Arsensäure, wie auch grösserer Mengen von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure ¹⁾. Man geht zu 3 (175) über. 173
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man verdünnt die Flüssigkeit und setzt Salzsäure zu; löst sich der Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist Schwefelsäure vorhanden. 174
- 3) Man setzt zu einem Theile der Lösung salpetersaures Silberoxyd. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so prüft man die Reaction und fügt, wenn sie sauer ist, vorsichtig und so, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, etwas verdünntes Ammon, wenn sie dagegen alkalisch reagirt, in gleicher Weise etwas verdünnte Salpetersäure hinzu und beobachtet genau, ob sich in der Berührungsschicht ein Niederschlag oder eine Trübung bildet. 175
- a) Es ist weder sogleich noch später in der Berührungsschicht ein Niederschlag entstanden. Man geht zu 4. (181) über; es ist weder Chlor, Brom, Jod, Cyan ²⁾, Ferro- und Ferridcyan, noch Schwefel, noch auch Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Oxalsäure, Kieselsäure und, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, auch keine Borsäure zugegen. 176
- b) Es ist ein Niederschlag entstanden. Man beobachtet die Farbe ³⁾, setzt alsdann Salpetersäure zu und schüttelt. 177
 - α) Der Niederschlag löst sich vollkommen auf: Man geht zu 4 (181) über, denn es ist weder Chlor, noch Brom, Jod, Cyan, Ferro- und Ferridcyan, noch auch Schwefel vorhanden. 177
 - β) Es bleibt ein Rückstand: er deutet auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferro- oder Ferridcyan und, wenn er schwarz oder schwärzlich

¹⁾ Bei Anwesenheit grösserer Mengen eines Ammonsalzes in der Lösung verliert dieser Schluss an Schärfe, weil Ammonsalze auf die Barytsalze der meisten der oben genannten Säuren (nicht auf schwefelsauren) einen mehr oder weniger lösenden Einfluss ausüben.

²⁾ Dass das Cyan im Cyanquecksilber durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt wird, wurde §. 181. 5 (73) erwähnt.

³⁾ Chlor-, Brom-, Cyan- und Ferrocyan Silber, oxalsaures, kieselsaures und borsaures Silberoxyd sind weiss, Jodsilber, dreibasisch phosphorsaures und arsenignsaures Silberoxyd sind gelb, arsensaures Silberoxyd und Ferridcyan Silber sind braunroth, chromsaures Silberoxyd purpurroth, Schwefelsilber schwarz.

ist, auf Schwefelwasserstoff oder ein lösliches Schwefel-
metall. — Die Gegenwart des Schwefels lässt sich nöthigenfalls
durch Vermischen einer weiteren Probe mit etwas Kupferlösung
leicht bestätigen.

- aa) Man prüft eine neue Probe der Flüssigkeit auf Jod und nach-
her auf Brom nach den in §. 157 angegebenen Methoden.
- bb) Man prüft eine kleine Probe mit Eisenchlorid auf Ferrocyan, 179
eine zweite (sofern die Farbe des Silberniederschlags dazu
Veranlassung giebt) mit Eisenvitriol auf Ferridcyan. (Bei
beiden Proben muss, wenn die ursprüngliche Lösung alkalisch
war, etwas Salzsäure hinzugesetzt werden.)
- cc) Cyan, wenn es in Form eines in Wasser löslichen einfachen
Cyanalkalimetalles zugegen ist, lässt sich gewöhnlich durch
den Geruch nach Blausäure erkennen, welchen die Substanz
schon so, stärker bei Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefel-
säure zeigt. — Im Falle Ferrocyan nicht zugegen ist, lässt
sich das Cyan nach §. 155. 6 entdecken.
- dd) Im Falle Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel 180
nicht zugegen sind, war der durch Salpetersäure nicht gelöste
Niederschlag Chlor-Silber.

War dagegen von den übrigen Körpern einer oder der
andere zugegen, so wird zuweilen eine besondere Prüfung
auf Chlor nothwendig, nämlich dann, wenn man aus den
Mengenverhältnissen der Niederschläge die Anwesenheit des
Chlors noch nicht mit Sicherheit erschliessen kann¹⁾. In
diesen seltenen Fällen bedient man sich der in §. 157 ange-
gebenen Methoden.

- 4) Man prüft eine neue Probe auf Salpetersäure mit Eisenvitriol und 181
Schwefelsäure (§. 159).
- 5) Chlorsäure erkennt man an der Gelbfärbung, welche eintritt, wenn
man ein wenig der festen Substanz auf einem Uhrglase in etwas con-
centrirte Schwefelsäure einträgt (§. 160).

Es bleiben jetzt noch die Untersuchungen auf Phosphorsäure,
Borsäure, Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure, sowie die auf
Fluorwasserstoff übrig.

Auf die fünf ersten Säuren braucht man nur dann zu prüfen,
wenn sowohl Chlorbaryum, als salpetersaures Silberoxyd in neutraler
Lösung Niederschläge hervorgebracht haben. Vergleiche übrigens
die Anmerkung zu §. 197. 2. a.

¹⁾ Erhält man z. B. mit Silberlösung einen reichlichen in Salpetersäure unlöslichen
Niederschlag, während die weitere Prüfung nur Spuren von Jod oder Brom er-
gab, so ist die Gegenwart des Chlors schon an und für sich erwiesen.

- 6) Auf Phosphorsäure prüft man, indem man zu einer Probe Ammon 182
im Ueberschuss, dann Salmiak und schwefelsaure Magnesia setzt
(§. 143. 7). Sehr geringe Mengen von Phosphorsäure findet man am
leichtesten mit Molybdänsäure (§. 143. 11).
- 7) Oxalsäure und Fluorwasserstoffsäure findet man bei Zusatz von
Chlorcalcium zu einer neuen Probe. Entsteht hierdurch ein Nieder-
schlag, der bei Zusatz von Essigsäure nicht verschwindet, so ist eine
derselben, oder sie sind beide zugegen. Man prüft alsdann Proben
der ursprünglichen Substanz nach §. 147. 5 auf Fluor, nach §. 146. 7 auf
Oxalsäure.
- 8) Auf Borsäure prüft man nach schwachem Ansäuern einer Probe 183
mit Salzsäure mittelst Curcumapapiers (§. 145). —
- 9) Sollte man Kieselsäure bei der Prüfung auf Basen noch nicht ge-
funden haben, so säuert man eine Probe mit Salzsäure an, verdampft
zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salzsäure (§. 150. 3).
- 10) Chromsäure giebt sich leicht durch die gelbe oder rothe Farbe der
Lösung und durch den purpurrothen Niederschlag mit salpetersaurem
Silberoxyd zu erkennen. — In Zweifelsfalle prüft man darauf mit
essigsäurem Bleioxyd unter Zusatz von Essigsäure (§. 138).

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 198.

- 1) Die Prüfung auf die unorganischen Säuren, einschliesslich der Oxal- 184
säure, wird in der in §. 197 beschriebenen Weise vorgenommen. —
Da die weinsauren und citronensauren Salze des Baryts und Silber-
oxyds in Wasser unlöslich sind, so kann Weinsäure und Citronen-
säure nur dann zugegen sein, wenn sowohl Chlorbaryum als salpeter-
saures Silberoxyd in der neutralen Flüssigkeit Niederschläge erzeugt
haben, doch hat man auch bei dieser Folgerung darauf zu achten, dass
die genannten Salze in Ammonsalsolutionen etwas löslich sind.

Zur Prüfung auf die organischen Säuren verfährt man also:

- 2) Man macht eine Probe der Flüssigkeit mit Ammon schwach alkalisch, 185
filtrirt, wenn nöthig, setzt etwas Salmiak, dann Chlorcalcium zu,
schüttelt tüchtig und lässt 10 bis 20 Minuten stehen.
- a) Es entsteht weder sogleich noch nach einiger Zeit ein
Niederschlag: Abwesenheit der Weinsäure. Man geht zu 3 über.

- b) Es entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag. Man filtrirt denselben ab, bewahrt das Filtrat zur weiteren Untersuchung nach 3 auf und wäscht aus.

Den Niederschlag digerirt und schüttelt man mit Natronlauge ohne zu erwärmen, verdünnt alsdann mit etwas Wasser, filtrirt ab und kocht das Filtrat eine Weile. Scheidet sich dadurch ein Niederschlag aus, so lässt derselbe auf Weinsteinsäure schliessen. Man filtrirt ihn heiss ab und unterwirft ihn der in §. 162. 8 angegebenen Prüfung mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd.

- 3) Man vermischt die Flüssigkeit, in der Chlorcalcium keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (in welchem letzteren Falle man noch etwas Chlorcalcium hinzufügt), mit Alkohol.

- a) Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit der Citronensäure und Aepfelsäure. Man geht zu 4 über.

- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt ihn ab, verfäht mit dem Filtrat nach 4, mit dem Niederschlag aber, nachdem man ihn mit etwas Weingeist ausgewaschen hat, folgendermaassen:

Man löst ihn in wenig verdünnter Salzsäure auf dem Filtrum auf, setzt zum Filtrat Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction und erhitzt es alsdann eine Zeit lang zum Kochen.

- α) Es bleibt klar: Abwesenheit der Citronensäure, muthmaassliche Anwesenheit der Aepfelsäure. Man setzt der Flüssigkeit wieder Alkohol zu und überzeugt sich von der Anwesenheit der Aepfelsäure, indem man den Kalkniederschlag nach der in §. 165 angegebenen Weise prüft.

- β) Es entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag: Anwesenheit von Citronensäure. Man filtrirt kochend ab und verfäht mit dem Filtrat zur Prüfung auf Aepfelsäure wie im Falle α. — Um ganz gewiss zu sein, dass der entstandene Niederschlag citronensaurer Kalk ist, löst man denselben zweckmässig nochmals in etwas Salzsäure, übersättigt wieder mit Ammon und kocht, wodurch der Niederschlag aufs Neue entstehen muss (vergl. §. 164. 3).

- 4) Zum Filtrat von 3. b (188), oder zu der Flüssigkeit, in welcher beim Vermischen mit Alkohol kein Niederschlag entstand (§. 198. 3. a [187]), setzt man, nachdem der Alkohol durch Erhitzen verjagt worden ist, und nachdem man genau mit Salzsäure neutralisirt hat, Eisenchlorid. Entsteht kein hellbrauner, flockiger Niederschlag, so ist weder Bernsteinsäure noch Benzoësäure zugegen; entsteht einer, so filtrirt man ab, digerirt und erhitzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt ab, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und prüft eine Probe mit Chlorbaryum und Alkohol auf Bernsteinsäure, den Rest mit Salzsäure auf Benzoësäure (§. 169). Die letztere kann man in der Regel auch in der ursprünglichen Substanz

dadurch leicht erkennen, dass man ein Theilchen derselben geradezu in verdünnte Salzsäure einträgt. Die Benzoësäure bleibt hierbei ungelöst. Man filtrirt sie ab und erhitzt auf Platinblech (§. 168. 1).

- 5) Man verdampft einen Theil der Lösung, nachdem sie, im Falle sie sauer reagirt, zuvor mit Natron gesättigt worden ist, zur Trockne, und übergiesst diesen Rückstand, oder, wenn man die Substanz trocken hat, ein Theilchen derselben, mit etwas Alkohol in einem Röhrchen, setzt etwa die gleiche Menge (dem Volumen nach) concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt zum Kochen. Entwickelt sich ein Geruch nach Essigäther, der sich meist bei oder nach dem Erkalten, wenn man umschüttelt, am deutlichsten erkennen lässt, so ist Essigsäure zugegen. 191
- 6) Auf Ameisensäure prüft man, indem man eine Probe mit salpetersaurem Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, dann mit Natron versetzt, bis die Flüssigkeit genau neutral ist, und kocht. — Ist Ameisensäure zugegen, so tritt Silberreduction ein (§. 171. 4). — Man überzeugt sich von ihrer Gegenwart durch salpetersaures Quecksilberoxydul (§. 171. 4)¹⁾. 192

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 199.

Bei diesen Verbindungen hat man auf alle Säuren, mit Ausnahme der Chlorsäure, Rücksicht zu nehmen. — Cyanverbindungen und kiesel-saure Salze werden nicht nach diesem Gange untersucht (vergl. §. 202 und 203).

- 1) Kohlensäure, Schwefel (in Form von Schwefelmetallen), arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure hat man bereits beim Aufsuchen der Basen, Salpetersäure beim Glühen im Glasröhrchen (§. 174) erkannt. 193
- 2) Man mengt eine Probe der Substanz mit 4 Thln. reinem kohlen-sauren 194

¹⁾ Bei Anwesenheit von Chromsäure lässt sich die Ameisensäure durch die entstehende Silber- und Quecksilberreduction nicht mit Bestimmtheit erkennen. Man versetzt in dem Falle die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure, dann schüttelt man mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, setzt zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss und destillirt. Das Destillat prüft man nach §. 172. — Auch bei Gegenwart von Weinsäure geht man sicherer, wenn man die Ameisensäure zuerst unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure abdestillirt.

Natronkali, setzt, wenn ein Schwefelmetall zugegen sein sollte, etwas salpetersaures Natron zu, schmelzt bei Abwesenheit reducirbarer Metalle im Platintiegel, bei Anwesenheit solcher im Porzellantiegel, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser, fügt ein wenig Salpetersäure zu, doch muss die Flüssigkeit noch alkalisch bleiben, erhitzt nochmals, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate zur Nachweisung aller mit den Basen verbunden gewesenen Säuren nach §. 197¹⁾.

- 3) Da die phosphorsauren alkalischen Erden beim Schmelzen mit kohlen- 195
saurem Alkali nur unvollständig zerlegt werden, so löst man, wenn
alkalische Erden vorhanden sind und Phosphorsäure noch nicht gefun-
den worden ist, zweckmässig eine neue Probe in Salzsäure oder Sal-
petersäure und prüft auf Phosphorsäure mit Molybdänsäure.
- 4) Auch auf Fluor prüft man, wenn die Untersuchung auf Basen alka-
lische Erden ergeben hat, zweckmässig eine besondere Portion nach
§. 147. 5.
- 5) Kieselsäure kann man in der in 2 besprochenen Portion nur suchen, 196
wenn das Schmelzen im Platintiegel geschah. Fand es im Porzellan-
tiegel Statt, so prüft man eine besondere Probe durch Abdampfen
der salzsauren oder salpetersauren Lösung.
- 6) Zur Prüfung auf Oxalsäure ist eine besondere Probe nach §. 200. 3
zu behandeln.

Zusammengesetzte Verbindungen.

- A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder
Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 200.

- 1) Die Prüfung auf unorganische Säuren wird vorgenommen nach den 197
Angaben des §. 199.
- 2) Auf Essigsäure prüft man nach §. 198. 5 (191).
- 3) Einen Theil der Verbindung löst man in möglichst wenig Salzsäure, 198
filtrirt von etwaigem Rückstande, der durch Erhitzen auf Benzoëssäure
zu prüfen ist, ab, setzt kohlen saure Natronlösung im starken Ueber-
schuss, auch wohl noch etwas festes kohlen saures Natron zu, kocht
einige Minuten und filtrirt von dem Niederschlage ab. — Man hat
jetzt alle organischen Säuren an Natron gebunden in Lösung. Man
säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erhitzt und verfährt nach §. 198.
2 (185).

¹⁾ War ein Schwefelmetall zugegen, so muss zur Prüfung auf Schwefelsäure eine
besondere Portion der Substanz mit Salzsäure erhitzt und das Filtrat nach
Wasserzusatz mit Chlorbaryum geprüft werden.

Zusammengesetzte Verbindungen.

B. In Wasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Ausmittlung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 201.

Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen aufzuführen: 199

Schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk¹⁾.

Schwefelsaures Bleioxyd²⁾ und Chlorblei³⁾.

Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber⁴⁾, Ferro- und Ferridcyansilber⁵⁾.

Kieselsäure und viele Silicate.

Natürlich vorkommende oder stark geglühte Thonerde und manche Aluminate.

Geglühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul).

Geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein).

Einige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze.

Fluorcalcium und einige andere Fluorverbindungen.

Schwefel.

Kohle.

Von diesen Verbindungen wird man den gesperrt gedruckten häufiger begegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so wichtige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 203 bis 206) gewidmet.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zunächst die in a bis e genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der Substanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sogleich zu 1 über, muss aber alsdann die Anwesenheit aller im Eingange des Paragraphen genannten Körper voraussetzen.

¹⁾ Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.

²⁾ Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung übergehen.

³⁾ Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Niederschlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

⁴⁾ Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser zerlegt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden, wenn man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königswasser nicht löste — geradezu nach §. 201 untersucht wird.

⁵⁾ In Betreff der Untersuchung dieser Verbindungen vergleiche auch §. 202.

- a) Man untersucht genau die physikalische Beschaffenheit des Rückstandes, um zu erfahren, ob er gleichartig oder ungleichartig, sandig, feinpulverig, gleichmässig gefärbt, oder aus verschiedenfarbigen Theilchen gemengt ist etc. Sehr gute Dienste leistet hierbei das Mikroskop, auch wohl die Loupe. 200
- b) Man erhitzt eine kleine Probe in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. — Entsteht brauner Dampf und sublimirt Schwefel, so ist solcher zugegen. 201
- c) Ist die Substanz schwarz, so deutet dies in den meisten Fällen auf Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Knochenkohle, Kienruss, Graphit etc.). Man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech von unten mit dem Löthrohre. Verbrennt die schwarzfärbende Substanz, so war sie Kohle. Graphit (schon an seinem Abfärbungsvermögen leicht zu erkennen) verbrennt nur bei Anwendung von Sauerstoffgas leicht. 202
- d) Man erwärmt eine kleine Probe mit einem Stückchen Cyankalium und etwas Wasser einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium. — Braunschwarzer Niederschlag zeigt an, dass der Rückstand Silberverbindungen enthält. 203
- e) Sofern in d ein ungelöster Rückstand blieb, wäscht man denselben mit Wasser vollständig aus und betröpfelt ihn sodann, wenn er weiss ist, mit etwas Schwefelammonium. Wird er dadurch schwarz, so sind Bleisalze zugegen. Ist dagegen der Rückstand an und für sich schwarz, so erhitzt man ihn mit etwas essigsauerm Ammon unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff auf Blei¹⁾. 204

Nach dem Resultate dieser Vorprüfungen richtet sich jetzt das weitere Verfahren.

- 1) a) Bleisalze sind nicht zugegen. Man geht zu 2 (206) über. 205
- b) Bleisalze sind zugegen. Man erhitzt die Substanz wiederholt mit einer concentrirten Lösung von essigsauerm Ammon, bis alles Bleisalz ausgezogen ist. Von dem Filtrat prüft man eine Probe auf Chlor, eine andere auf Schwefelsäure, den Rest durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und durch Schwefelwasserstoff auf Blei. — Liess essigsaueres Ammon einen Rückstand, so wäscht man denselben aus und behandelt ihn nach 2.
- 2) a) Silbersalze sind nicht zugegen. Man geht zu 3. über. 206
- b) Silbersalze sind zugegen. Man digerirt die Substanz, welche bleifrei war oder durch das Ausziehen mit essigsauerm Ammon bleifrei geworden ist, wiederholt mit Cyankalium und Wasser in gelinder Wärme (bei Anwesenheit von Schwefel in der Kälte), bis alles Silbersalz gelöst und entfernt ist. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus und verfährt damit nach 3 (207). —

¹⁾ Die Anwesenheit des Bleies in Silicaten, z. B. in bleihaltigem Glase, lässt sich auf diesen Wegen nicht erkennen.

Von dem Cyankalium enthaltenden *Filtrate* versetzt man den grössten Theil mit Schwefelammonium, um das Silber abzuschneiden. Durch Auflösen des ausgewaschenen Schwefelsilbers in Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten Lösung überzeugt man sich, dass der für Schwefelsilber gehaltene Niederschlag auch sicher solches war. — Eine kleine Probe des cyankaliumhaltigen Filtrates prüft man auf Schwefelsäure ¹⁾.

- 3) a) Schwefel ist nicht zugegen. Man geht zu 4 über. 207
 b) Schwefel ist zugegen. Man erhitzt die silber- und bleifreie Substanz in einem bedeckten Porzellantiegel, bis aller Schwefel verjagt ist, und verfährt mit dem Rückstande, wenn ein solcher bleibt, nach 4.
- 4) Man mengt die silber-, blei- und schwefelfreie Substanz mit 2 Thln. kohlen saurem Natron, 2 Thln. kohlen saurem Kali und 1 Thl. Salpeter ²⁾, erhitzt ihn in einem Platintiegel andauernd, bis der Inhalt ruhig schmilzt, stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten. Es gelingt hierdurch meist, die geschmolzene Masse als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen. Man weicht sie mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt ab und wäscht den Rückstand so lange aus, bis Chlorbaryum in dem zuletzt ablaufenden Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt. (Nur die ersten Waschwasser lässt man zum Filtrate ablaufen.) 208
- a) *Die so entstandene Lösung* enthält die Säuren, welche in dem aufgeschlossenen Rückstande enthalten waren. Sie kann aber ausserdem auch solche Basen enthalten, welche in ätzenden Alkalien löslich sind. — Man stellt mit derselben folgende Versuche an: 209
 α) Ein Theilchen prüft man auf Schwefelsäure.
 β) Ein zweites mit Molybdänsäure auf Phosphorsäure und Arsensäure. Erhält man einen gelben Niederschlag, so entdeckt und entfernt man etwaige Arsensäure mit Schwefelwasserstoff und prüft dann nochmals auf Phosphorsäure.
 γ) Eine Probe prüft man auf Fluor (§. 147. 7).
 δ) Ist die Lösung gelb, so ist Chromsäure zugegen. Ueberzeugung durch essigsäures Bleioxyd in einer mit Essigsäure angesäuerten Probe.
 ε) Den Rest säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne 210 und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Bleibt

¹⁾ Das im Cyankalium enthaltene kohlen saure Kali kann nämlich eine vollständige oder theilweise Zersetzung etwa vorhandener schwefelsaurer alkalischer Erden veranlassen haben.

²⁾ Der Zusatz von Salpeter ist auch bei weissen Pulvern nützlich, weil derselbe den nachtheiligen Einfluss etwa vorhandenen kieselsauren Bleioxyds auf den Platintiegel aufhebt. — Bei schwarzen Pulvern erhöht man die Menge des Salpeters entsprechend, auf dass vorhandene Kohle möglichst verbrannt, etwa anwesender Chromeisenstein aber besser aufgeschlossen wird.

ein auch in siedendem Wasser unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselsäure. Die salzsaure Lösung prüft man sodann nach dem gewöhnlichen Gange auf die Basen, welche — weil sie sich in ätzenden Alkalien lösen — hier zugegen sein können.

- b) Den in 4 (208) erhaltenen Rückstand löst man in Salzsäure (Aufbrausen zeigt, dass alkalische Erden in demselben vorhanden sind) und untersucht die Flüssigkeit auf die darin enthaltenen Basen nach §. 188. — (Hat man in a. ε (210) viel Kieselsäure gefunden, so ist es zweckmässig, die Lösung des Rückstandes zur Trockne zu verdampfen und die Masse mit Salzsäure und Wasser zu behandeln, auf dass auch die im Rückstand gebliebene Kieselsäure möglichst entfernt werde.) 211
- 5) Fand sich in 4, dass der in Säuren unlösliche Rückstand ein Silicat (212) enthält, so muss eine besondere Portion desselben nach §. 205. 2 (228) behandelt werden, um zu erforschen, ob das Silicat Alkalien enthält oder nicht.
- 6) Bleibt beim Behandeln des in 4 erhaltenen Rückstandes mit Salzsäure (211) ein Rückstand, so kann derselbe entweder ausgeschiedene Kieselsäure oder ein nicht zersetzter Antheil schwefelsauren Baryts sein, er kann aber auch Fluorcalcium und, wenn er dunkel gefärbt ist, Chromeisenstein sein, denn diese beiden Verbindungen zersetzen sich bei der in 4 beschriebenen Behandlung nur schwierig. Ich erinnere daher daran, dass Fluorcalcium leicht durch Schwefelsäure zerlegt werden kann, und theile in Betreff der Aufschliessung von Chromeisenstein mit, dass diese nach Hart's Vorschlag leicht gelingt, wenn man das feine Pulver in die achtfache Menge geschmolzenen Boraxes einträgt, oft umrührt und den Tiegel eine halbe Stunde lang in heller Rothgluth erhält. Man setzt dann zu der schmelzenden Masse so lange kohlenensaures Natron, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt endlich das dreifache Gewicht des Chromeisensteins von einem Gemisch aus gleichen Theilen Soda und Salpeter hinzu, indem man mit einem Platindraht fleissig umrührt. Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser. Ich kann diese Methode des Aufschliessens bestens empfehlen. 213
- 7) Enthielt der in Säuren unlösliche Rückstand Silber, so hat man noch nachzuweisen, ob es schon in der ursprünglichen Substanz als Chlor-, Brom-, Jod- etc. Silber vorhanden gewesen ist oder ob es erst durch die Behandlung beim Auflösen in die Form des Chlorsilbers überging. Man erschöpft zu dem Ende einen Theil der ursprünglichen Substanz mit siedendem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und prüft nun zunächst eine kleine Probe desselben nach §. 201. d (203) auf Silber. Findet man solches, so ermittelt man den Salzbildner, mit dem es verbunden ist, indem man den Rest des Rückstandes zunächst mit ziemlich verdünnt-

ter Natronlauge kocht, filtrirt und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern auf Ferro- und Ferrideyan prüft. Den ausgewaschenen Rückstand digerirt man sodann mit fein granulirtem Zink und Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und filtrirt nach 10 Minuten. In der erhaltenen Lösung lässt sich geradezu auf Chlor, Brom, Jod und Cyan prüfen. Man kann aber auch zuerst das Zink mit kohlensaurem Natron fällen, um die Salzbildner in Verbindung mit Natrium zu erhalten.

I. B
lösli
d

J
dunge
eintre
Auflö
man,
I
ten F
einige
einige
ihn a

1) De
we
me
2) Di
rac
me
mi
hä
lös

1) M
in

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren

in besonderen Fällen.

I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen, sowie von solche enthaltenden in Wasser unlöslichen gemengten Substanzen ¹⁾.

§. 202.

Da bei der Behandlung von Ferrocyan-, Ferridcyan- etc. Verbindungen nach der gewöhnlichen Weise oft so abweichende Erscheinungen eintreten, dass dadurch sehr leicht Irrungen entstehen, da ferner die Auflösung derselben in Säuren oft nur unvollkommen gelingt, so schlägt man, wenn solche zugegen sind, folgendes Verfahren ein.

Man kocht den durch Wasser von allen löslichen Substanzen befreiten Rückstand mit starker Kali- oder Natronlauge, setzt, wenn man einige Minuten gekocht hat, kohlen-saures Natron zu und kocht nochmals einige Zeit, filtrirt, im Falle ein Rückstand bleibt, diesen ab und wäscht ihn aus.

- 1) Den *Rückstand*, welcher nunmehr frei von Cyan ist (nur bei Anwesenheit von Cyansilber würde er solches noch enthalten), behandelt man nun nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 178. 2 (34). 216
- 2) Die *Lösung*, welche, wenn Verbindungen zusammengesetzter Cyanradicale vorhanden waren, diese letzteren in Verbindung mit Alkalimetallen enthält, kann auch anderweitige Säuren, welche beim Kochen mit kohlen-saurem Natron von ihren Basen getrennt worden sind, enthalten und endlich solche Oxyde, welche in kaustischen Alkalien löslich sind. 217

¹⁾ Man mache sich, ehe man nach diesem Gange analysirt, vor Allem mit den im dritten Abschnitte gegebenen Erläuterungen zu §. 202 bekannt.

Man unterwerfe sie folgender Behandlung:

- a) Man versetzt die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser 218
in genügender Menge.
- α) *Es entsteht kein bleibender Niederschlag*: Abwesenheit des Zinks und Bleies. Man geht zu b über.
- β) *Es entsteht ein bleibender Niederschlag*: Man fügt zu der Flüssigkeit noch etwas gelbes Schwefelnatrium, erwärmt, filtrirt den Niederschlag ab, verfährt mit dem Filtrate nach b, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure und untersucht die Lösung auf Kupfer, Blei, Zink und andere Metalle der vierten Gruppe, welche ebenso wie das Kupfer durch Vermittelung organischer Materien in die alkalische Lösung übergegangen sein können.
- b) Man versetzt die alkalische, nun auch Schwefelalkalimetall enthaltende Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction und fügt nöthigenfalls nochmals Schwefelwasserstoff hinzu. 219
- α) *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit des Quecksilbers und der Oxyde der sechsten Gruppe. Man geht zu c über.
- β) *Es entsteht ein Niederschlag*. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus und verfährt damit zur Prüfung auf Quecksilber und die Metalle der sechsten Gruppe nach §. 189.
- c) Die mit Salpetersäure angesäuerte und hierdurch mit einem Gehalte 220
an salpetersauren Alkalien reichlich versehene Flüssigkeit kann jetzt noch die Metalle enthalten, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom), ausserdem auch Thonerde. Weiter sind in derselben nachzuweisen das Cyan, beziehungsweise Ferrocyan, Kobaltidcyan etc., sowie sonstige Säuren. Man theilt dieselbe daher in zwei Theile, α und β.

Mit α verfährt man zur Nachweisung der Säuren nach §. 197 (Kobaltidcyan lässt sich als solches daran erkennen, dass es mit Nickelsalzen einen grünlichen, mit Mangan- und Zinksalzen weisse Niederschläge bildet).

β dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Die geschmolzene, auf einen Porzellanscherben ausgegossene Masse kocht man mit Wasser und prüft den Rückstand auf Eisen, Mangan, Kobalt und Thonerde, einen Theil der Lösung aber (wenn sie gelb ist) auf Chromsäure, den Rest auf Thonerde (welche durch Vermittelung der beim Schmelzen der salpetersauren Alkalien entstandenen Aetzalkalien ganz oder theilweise in Lösung sein kann).

II. Analyse der Silicate.

§. 203.

Ob eine zu untersuchende Substanz ein Silicat ist oder ein solches 221
enthält, lehrt die einleitende Prüfung mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre. Während des Schmelzens lösen sich nämlich die Metalloxyde, die

abges
schwo
I
eigent
zu un
letzter
I
in zw
weil s
ersten
zerset
U
hört,
Salzsä
nicht:
mit zi
das Si
durch
indem
des u
schend
Kiesel
kann,
sung k
Probe
Glaser
so mu
schwä
und v
(§. 14

1) Ma
nal
leg
gan
erh
üb
sau

1) Sa
Bl

abgeschiedene Kieselsäure aber schwimmt als durchscheinende aufgeschwollene Masse in der flüssigen Perle umher.

Die Untersuchung der Silicate weicht von dem gewöhnlichen Gange eigentlich nur in Hinsicht auf die vorbereitende Behandlung ab, der sie zu unterwerfen sind, um die Kieselsäure von den Basen zu trennen und letztere in Lösung zu bekommen.

Die sämmtlichen kieselsauren Salze und Doppelsalze zerfallen nun in zwei Abtheilungen, welche hier scharf hervorgehoben werden müssen, weil sie einen verschiedenen Gang des Verfahrens bedingen. Zu der ersten gehören die durch Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) zersetzbaren, zu der anderen die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate.

Um zu untersuchen, in welche Abtheilung ein gegebenes Silicat gehört, pulvert man dasselbe aufs Feinste und digerirt eine Probe mit Salzsäure bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur. Wird sie dadurch nicht zerlegt, so versucht man eine zweite Probe durch längeres Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu zerlegen. Lässt auch diese das Silicat unzersetzt, so gehört es zu der zweiten Abtheilung. — Ob durch Säuren Zersetzung erfolgte oder nicht, lehrt meist der Augenschein, indem sich fast immer eine gefärbte Lösung bildet, und an die Stelle des ursprünglichen, schweren, beim Umrühren mit dem Glasstabe knirschenden Pulvers gallertartig, flockig oder feinpulverig ausgeschiedenes Kieselsäurehydrat tritt, welches als solches auch daran erkannt werden kann, dass es sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen in kochender Lösung kohle-sauren Natrons löst. Ehe man weiter geht, prüft man auch eine Probe auf einen Gehalt an Wasser, indem man sie in einem ganz trocknen Glasröhrchen erhitzt. Enthält die Substanz hygroskopische Feuchtigkeit, so muss sie zuvor bei 100° andauernd getrocknet werden. Die anfangs schwächer erhitzte Probe erhitzt man zuletzt stark mittelst des Löthrohres und verbindet damit zweckmässig eine vorläufige Prüfung auf Fluor (§. 147. 8).

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

§. 204.

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure¹⁾ zerlegbare.

- 1) Man digerirt das fein gepulverte Silicat bei einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur mit Salzsäure bis zur vollständigen Zerlegung, filtrirt einen kleinen Theil der Flüssigkeit ab, verdampft den ganzen Rest sammt der darin suspendirten Kieselsäure zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch sehr wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, befeuchtet den Rück-

¹⁾ Salpetersäure würde dann der Salzsäure vorzuziehen sein, wenn Silber- oder Bleiverbindungen zugegen wären.

stand mit Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, setzt später etwas Wasser zu und erwärmt einige Zeit.

Durch diese Operation wird die Kieselsäure abgeschieden, die Basen aber werden als Chlormetalle gelöst. — Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand gut aus, untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 188 ¹⁾). Die rückständige Kieselsäure kann man der Vorsicht halber mit Ammon digeriren, filtriren und das Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure auf Silber prüfen.

- 2) Da in den Silicaten, namentlich den durch Salzsäure zerlegbaren, öfters auch andere Säuren sowie Metalloide vorkommen, so muss man, um dieselben nicht zu überschen, noch auf Folgendes achten und nachstehende Versuche machen.
- a) Schwefelmetalle und kohlen saure Salze geben sich beim Behandeln mit Salzsäure zu erkennen.
- β) Ist die abgeschiedene Kieselsäure schwarz, beim Glühen an der Luft weiss werdend, so deutet dies auf Kohle oder organische Substanzen. Sind letztere zugegen, so entwickeln die Silicate beim Erhitzen in der Glasröhre einen empyreumatischen Geruch.
- γ) Auf Phosphorsäure (etwa vorhandene Arsensäure) und Schwefelsäure prüft man den vor dem Abdampfen abfiltrirten Theil der salzsauren Lösung mit Molybdänsäure und mit Chlorbaryum.
- δ) Borsäure findet man am sichersten, indem man eine Probe der Substanz mit kohlen saurem Natronkali im Platinlöffel schmelzt, die Masse mit Wasser auskocht und die Lösung nach §. 145. 6 auf Borsäure prüft.
- ε) Chlormetalle lassen sich aus manchen Silicaten schon durch Kochen mit Wasser ausziehen und im Filtrat mittelst Silberlösung nachweisen, — am sichersten aber ist es, eine Lösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure zu bereiten und diese mit Silberlösung zu prüfen.
- ξ) Fluormetalle, welche häufig bald in grösserer, bald in geringerer Menge in Silicaten vorkommen, findet man nach den §. 147. angeführten Methoden.

¹⁾ Nicht selten finden sich in Silicaten kleine Spuren von Titansäure. Sie geht, wenn man das Abscheiden der Kieselsäure im Wasserbade vorgenommen hat, in die salzsaure Lösung über und fällt alsdann mit den durch Ammon fällbaren Basen (Eisenoxyd und Thonerde) nieder. Glüht man diese und behandelt sie alsdann mit concentrirter Salzsäure, so bleibt der grösste Theil der Titansäure ungelöst. Wenn sie filtrirt wird, geht das Waschwasser meist milchig durchs Filter. Man prüft sie näher vor dem Löthrohr, vergl. §. 103 (H. Rose).

b. Durch Salzsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare Silicate.

Man erhitzt das sehr feine Pulver mit mässig concentrirter reiner Schwefelsäure (am besten in einer Platinschale), verdampft zuletzt die Schwefelsäure, kocht den Rückstand mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt und verfährt mit der Lösung nach §. 188, — mit dem Rückstande aber, welcher ausser der abgeschiedenen Kieselsäure noch schwefelsäure alkalische Erden etc. enthalten kann, nach §. 201. — Will man in solchen Silicaten auf Säuren und Salzbildner prüfen, so muss man einen besonderen Theil nach §. 205 behandeln.

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate.

§. 205.

Da man solche am bequemsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali aufschliesst, so lässt sich natürlicherweise in der so behandelten Portion auf Alkalien nicht prüfen. Es zerfällt daher die ganze Untersuchung in 2 Haupt-Abschnitte, indem man in einer Portion die Kieselsäure und sämmtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien, in einer zweiten aber nur die Alkalien aufsucht und nachweist. — Ausserdem sind einige weitere Versuche nöthig, um über die Gegenwart oder Abwesenheit anderweitiger Säuren zu belehren.

1. *Nachweisung der Kieselsäure und aller Basen mit Ausnahme der Alkalien.*

Man mengt das sehr feine Pulver mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali und schmelzt das Gemenge in einem Platintiegel über der Gas- oder Berzelius'schen Weingeistlampe, bis die Masse ruhig fliesst. Man stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke kalte Eisenplatte und lässt erkalten, wodurch es in der Regel gelingt, den geschmolzenen Kuchen aus dem Tiegel zu bringen. In diesem Falle zerschlägt man die Masse und hebt einen Theil zur Prüfung auf Säuren auf. Den zur Ermittlung der Basen bestimmten Theil, sei es, dass er lose Stücke darstellt, sei es, dass er noch fest in dem Tiegel haftet, übergiesst man in einer Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu und erwärmt, bis die Masse, mit Ausnahme der Kieselsäure, welche sich flockig ausscheidet, gelöst ist. — Man nimmt, wenn nöthig, den Tiegel aus der Schale, verdampft zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande genau so, wie es in §. 204. 1 (222) angegeben ist.

2. *Nachweisung der Alkalien.*

Um diese zu bewerkstelligen, muss das Silicat mit Hilfe einer alkalifreien Substanz zerlegt werden. Am besten eignet sich hierzu Flusssäure oder ein Fluormetall, — aber auch durch Schmelzen mit Barythydrat lässt sich der Zweck erreichen.

- a) Zerlegung mittelst eines Fluormetalls. Man mengt 1 Thl. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 5 Thln. Fluorbaryum oder reinem, fein gepulvertem Flussspath, rührt das Gemenge in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicklichen Brei an und erwärmt an einem Orte, wo die Dämpfe gut abziehen, längere Zeit gelinde, zuletzt stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Man kocht alsdann den Rückstand mit Wasser, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, kocht, filtrirt, versetzt mit kohlensaurem Ammon und etwas Ammon, so lange ein Niederschlag entsteht, und verfährt überhaupt genau so, wie oben im Gange der Analyse §. 194 2. (168) angegeben.
- b) Zerlegung mittelst Baryhydrats. Man mengt 1 Theil des 229 sehr fein geriebenen Pulvers mit 4 Thln. Baryhydrat, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel über einer guten Berzelius'schen oder Gas-Lampe eine halbe Stunde möglichst stark, behandelt die geschmolzene oder zusammengesinterte Masse mit Salzsäure und Wasser bis zur Lösung, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht, löst den Rückstand in Wasser, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt wieder, verdampft, glüht und prüft den Rückstand auf Kali und Natron nach §. 195. Im Falle derselbe noch Magnesia enthalten sollte, kann man dieselbe leicht entfernen, indem man der wässerigen Lösung des Rückstandes ein wenig fein zerriebenes Quecksilberoxyd zusetzt, sie damit verdampft und die trockne Masse glüht. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt alsdann die Magnesia ungelöst, während die Alkalien als Chlormetalle in Lösung übergehen.

3. Prüfung auf Fluor, Chlor, Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure.

Man verwendet den in §. 205. 1 (227) aufbewahrten Theil der 230 geschmolzenen Masse oder erhitzt nöthigenfalls eine besondere Menge der fein gepulverten Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensauren Natronkali bis zum ruhigen Fließen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, welche alles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle Borsäure als borsaures, alle Schwefelsäure als schwefelsaures, alle Arsensäure als arsensaures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron enthält, und prüft sie folgendermaassen:

a) Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure sauer und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor; — b) eine zweite prüft man auf Borsäure nach §. 205. 2. δ (224); — c) eine dritte, nach Zusatz von Salzsäure, mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure und Arsensäure; — d) den Rest behandelt man zur Entdeckung des Fluors nach §. 147. 7. —

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 206.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten stellen 231
 Gemenge von mehreren Silicaten dar, von denen oft das eine durch
 Säuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche so be-
 handeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente alle
 finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen tieferen
 Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins erhielte man
 aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu unter-
 suchen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Man di-
 gerirt zu dem Behufe das sehr fein gepulverte Mineral mit Salzsäure
 längere Zeit in gelinder Wärme, verdampft damit zur Trockne, erhitzt
 unter Umrühren bei einer 100^o etwas übersteigenden Temperatur, bis keine
 oder nur noch wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den
 erkalteten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Die Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren Ge-
 mengtheiles enthält, untersucht man nach §. 204, den Rückstand aber,
 welcher neben der aus diesem abgeschiedenen Kieselsäure die nicht zer-
 setzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem Ueberschuss von
 kohlenaurer Natronlösung, filtrirt heiss ab und wäscht zuerst mit heisser
 kohlenaurer Natronlösung, zuletzt mit siedendem Wasser aus. — Die so
 von der beigemischten ausgeschiedenen Kieselsäure befreiten unzersetzt
 gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr nach §. 205. Hat es
 kein Interesse, die Kieselsäure des durch Säuren zersetzten Theiles für sich
 abzuschneiden, so kann man die mühsame Behandlung mit kohlensaurem
 Natron ersparen und den mit jener gemengten Rückstand geradezu auf-
 schliessen.

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 207.

Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der ana- 232
 lytische Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Ver-
 bindungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich
 nun eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines
 Wassers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der
 einzelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich be-
 gründet sind, so kann doch auch eine qualitative Analyse häufig schon
 recht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt,
 ob ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen ge-
 ringen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch
 eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile
 möglich wird.

Ich scheidet im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Untersuchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann, so ist doch die analytische Prüfung der ersteren ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit kleineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Untersuchung der Mineralwasser.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer
(Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

§. 208.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende: 233

- a) Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul.
- b) Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, Chlor.
- c) Organische Materien.
- d) Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Stoffe in den süßen Gewässern vorhanden sein könnten; es sind vielmehr solche in der That darin, wie dies die Entstehung der Quellen etc. schliessen lässt und wie es auch durch analytische Untersuchungen festgestellt wurde ¹⁾. Ihre Quantität ist aber so gering, dass sie — wenn man nur mit Pfunden und nicht mit Centnern Wasser arbeitet — gewöhnlich nicht mehr aufgefunden werden kann. Ich übergehe daher hier die Art ihrer Ermittelung und verweise auf §. 209.

- 1) Man kocht das reinlich gefüllte Wasser in einem Glaskolben oder einer Retorte auf die Hälfte ein. In der Regel entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man filtrirt denselben durch ein vollkommen reines (eisen- und kalkfreies) Filter ab, wäscht ihn, nachdem man das Filtrat weggenommen hat, gut aus und prüft alsdann Niederschlag und Filtrat also: 234

a) *Untersuchung des Niederschlages.*

Derselbe enthält die nur durch Vermittelung freier Kohlensäure, 235

¹⁾ Chatin (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. T. XXVII. p. 418) fand in allen Süßwasserpflanzen Jod, in den Landpflanzen liess sich solches nicht nachweisen, also muss auch das Wasser der Flüsse, Bäche, Teiche etc. Spuren von Jodmetallen enthalten, wenngleich unendlich kleine. Nach Marchand (Compt. rend. T. XXXI, p. 495) enthalten alle natürlichen Gewässer Jod, Brom und Lithion. Van Ankom wies Jod in fast allen Trinkwassern Hollands nach. — Mit derselben Gewissheit wird man behaupten können, dass alle oder doch die meisten natürlichen Gewässer Strontian-, Fluor- etc. Verbindungen enthalten.

beziehungsweise als doppelt-kohlensaure Salze, gelöst gewesenen Bestandtheile: kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxydhydrat (welches als doppelt-kohlensaures Eisenoxydul in Lösung war und sich beim Kochen als Oxydhydrat, bei Anwesenheit von Phosphorsäure auch in Verbindung mit dieser, niederschlägt), phosphorsauren Kalk, — ferner Kieselsäure, zuweilen auch Gyps (wenn viel desselben vorhanden ist), sowie suspendirt gewesenen Thon.

Man löst denselben auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure) und versetzt Proben der Lösung:

α) mit Schwefelcyankalium, — rothe Färbung: Eisen; 236

β) mit Ammon, erwärmt, filtrirt, wenn nöthig, versetzt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Kalk (kohlensaurer, oder auch schwefelsaurer, wenn man in γ Schwefelsäure findet); man filtrirt ab, versetzt das Filtrat aufs Neue mit Ammon, fügt etwas phosphorsaures Natron zu, rührt mit dem Glasstäbchen um und lässt 12 Stunden stehen. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man zuweilen erst dann an den Wänden des Gefässes wahrnimmt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst: Magnesia (kohlensaure);

γ) mit Chlorbaryum und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, der, wenn er sehr unbedeutend ist, am besten wahrgenommen wird, wenn man die oben stehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und das letzte Restchen im Glase aufschüttelt, so ist Schwefelsäure im Niederschlage vorhanden gewesen.

δ) Man fügt von der Flüssigkeit zu einer durch Salzsäure sauer gemachten Lösung von molybdänsaurem Ammon und kocht. Gelbe Färbung oder solcher Niederschlag: Phosphorsäure ¹⁾. 237

b) *Untersuchung des Filtrats.*

α) Man versetzt eine Probe mit ein wenig Salzsäure und Chlorbaryum. Weisser Niederschlag, gleich oder vielleicht auch erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Schwefelsäure. 238

β) Man versetzt eine Probe mit Salpetersäure und fügt salpetersaures Silberoxyd zu. Weisser Niederschlag oder solche Trübung: Chlor.

¹⁾ In Ermangelung von molybdänsaurem Ammon versetzt man den Rest der salzsauren Lösung des Niederschlages, nachdem man ihn zur Trockne verdampft, den Rückstand wieder mit ein wenig Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt hat, mit kohlensaurem Natron, bis fast neutral, dann mit essigsäurem Natron und einer ganz geringen Spur Eisenchlorid. Weisser Niederschlag, der meist erst nach längerem Stehen deutlich wird, zeigt Phosphorsäure.

- γ) Man prüft eine Probe auf Phosphorsäure wie in a. δ (237).
 δ) Man verdampft eine grössere Portion, bis sie ganz concentrirt ge- 23
 worden, und prüft die Reaction der Flüssigkeit. Ist sie alkalisch
 und braust ein Tropfen der concentrirten klaren Lösung, wenn
 man ihn auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Säure vermischt,
 so ist ein kohlen-saures Alkali zugegen. — Man verdampft so-
 dann die Flüssigkeit völlig zur Trockne, kocht den Rückstand
 mit Weingeist, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur
 Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und prüft die
 Lösung nach §. 159. 5, weit empfindlicher noch nach §. 159. 8
 auf Salpetersäure.
 ε) Den ganzen Rest versetzt man mit etwas Salmiak, Ammon und
 oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit stehen. Niederschlag:
 Kalk. Man filtrirt ab und prüft
 aa) eine kleine Probe mit Ammon und phosphorsaurem Natron
 auf Magnesia;
 bb) den Rest verdampft man zur Trockne, glüht, scheidet etwa
 vorhandene Magnesia ab (§. 194) und prüft nach §. 195 auf
 Kali und Natron.
 2) Eine ziemlich grosse Portion des filtrirten Wassers säuert man mit 24
 reiner Salzsäure an und verdampft bis bald zur Trockne; den Rück-
 stand theilt man in zwei Theile und prüft
 a) den einen mit Kalkhydrat auf Ammon (vergl. §. 196);
 b) den anderen verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand
 mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt, sofern ein
 Rückstand bleibt. Derselbe kann aus Kieselsäure und im Wasser
 suspendirt gewesenem Thon bestehen, welche durch Kochen mit
 kohlen-saurer Natronlösung getrennt werden können. Häufig ist der
 Rückstand durch organische Materien dunkel gefärbt, wird aber
 beim Glühen völlig weiss.
 3) Eine weitere Portion des frisch geschöpften Wassers versetzt man mit 24
 Kalkwasser. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist freie Koh-
 lensäure oder so sind doppelt-kohlensaurer Salze vorhanden.
 Ist ersteres der Fall, so erhält man keinen bleibenden Niederschlag,
 wenn man eine grössere Portion des Wassers mit nur wenig Kalk-
 wasser versetzt (weil sich in dem Falle löslicher doppelt-kohlensaurer
 Kalk bildet).
 4) Organische Materien erkennt man, wenn eine Portion des 24
 Wassers zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht
 wird, an der eintretenden Schwärzung des Rückstandes. — Soll diese
 Probe entscheidende Resultate liefern, so muss das Verdampfen wie
 auch das Erhitzen des Rückstandes in einem Glaskolben oder einer
 Retorte geschehen.
 5) Wünscht man die in einem Wasser (z. B. trübem Bach- oder Fluss- 24
 wasser) suspendirten Stoffe genauer kennen zu lernen, so füllt

ma
 gut
 klä
 be
 Ni
 Mi
 sä
 Sil

B
 Bestan
 mentli
 ter au
 I
 Borsä
 und Q

A
 migen
 Kupf-
 suchen
 Oxyde
 und ni
 in Bet
 gen di

1) Ma
 de
 stö
 de
 die
 Lu
 mi
 so

1) V
 de
 w
 M
 I

man mit demselben eine grosse Glasflasche an, verschliesst dieselbe gut und lässt sie mehrere Tage ruhig stehen, bis sich das Wasser geklärt hat; man zieht alsdann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtrirt den Rest und untersucht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag. Da derselbe aus dem feinsten Staub verschiedener Mineralien bestehen kann, so behandelt man ihn zunächst mit Salzsäure; den darin unlöslichen Theil aber untersucht man nach dem für Silicate angegebenen Gange (§. 203).

B. Untersuchung der Mineralwasser.

§. 209.

Bei Untersuchung der Mineralwasser erweitert sich der Kreis der Bestandtheile, auf die man Rücksicht zu nehmen hat, schon mehr, namentlich sind es folgende, auf welche man die Prüfung in der Regel weiter ausdehnen muss: 244

Lithion, Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul, Borsäure, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure.

Ausserdem hat man noch den aus den Quellen abgesetzten schlammigen Ocher oder festen Sinter auf arsenige Säure, Arsensäure, Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Oxyde schwerer Metalle zu untersuchen, wobei man aber nicht vorsichtig genug prüfen kann, ob die Oxyde solcher schweren Metalle auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren¹⁾. Auch in Betreff der Prüfung der Reagentien, welche zu so feinen Untersuchungen dienen sollen, muss ich die allergrösste Vorsicht empfehlen.

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle.

§. 210.

- 1) Man filtrirt das Wasser, sofern es sich nicht völlig klar erweist, an der Quelle durch schwedisches Filtrirpapier in grosse, mit Glasstöpseln verschliessbare Flaschen. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag, welcher ausser den im Wasser suspendirten Flöckchen auch die Bestandtheile enthält, welche sich bei der ersten Berührung mit Luft ausscheiden (Eisenoxydhydrat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure), wird auf diese Stoffe so untersucht, wie dies unten §. 212 angegeben ist. 245

¹⁾ Vergleiche in dieser Hinsicht, wie überhaupt in Bezug auf die ganze Analyse der Mineralwasser, meine: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, I. der Kochbrunnen zu Wiesbaden, II. die Mineralquellen zu Ems, III. die Quellen zu Schlangenbad, IV. die Quellen zu Langenschwalbach. Wiesbaden, bei Kreidel und Niedner, 1850 — 1855.“

- 2) Auf freie Kohlensäure braucht man in der Regel kaum zu prüfen, weil sich ihre Anwesenheit schon aus dem Augenschein ergibt. Wünscht man jedoch wirkliche Reactionen, so prüft man das Wasser erstens mit frisch bereiteter Lackmustinktur, zweitens mit Kalkwasser; erstere nimmt dadurch eine weinrothe Färbung an, letzteres erzeugt eine Trübung, welche bei Zusatz von überschüssigem Mineralwasser wieder verschwinden muss.
- 3) Auf freien Schwefelwasserstoff prüft man am empfindlichsten mittelst des Geruches. Man füllt zu dem Ende eine Flasche halb voll Mineralwasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt und riecht alsdann an der Flasche. — Man findet so öfters deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff, welche sich durch Reagentien nicht nachweisen lassen. — Wünscht man sichtbare Reactionen, so tröpfelt man in eine grosse, weisse, mit dem Mineralwasser gefüllte Flasche eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, stellt die Flasche auf eine weisse Unterlage und beobachtet, indem man oben hindurchsieht, ob das Wasser eine bräunliche Färbung annimmt oder einen schwärzlichen Niederschlag giebt; oder man verschliesst eine grosse, mit dem Wasser halb gefüllte Flasche mit einem Korke, in dessen Mitte man ein mit Bleizuckerlösung getränktes und dann mit ein wenig kohlenaurer Ammonlösung befeuchtetes Papierstreifchen befestigt hat, und beobachtet, ob sich dasselbe im Laufe mehrerer Stunden bräunt. Die Flasche schüttelt man von Zeit zu Zeit ein wenig. — Würde man zwar durch Zusatz der Bleioxydlösung zum Wasser eine Bräunung oder einen Niederschlag, durch das zuletzt angegebene Mittel aber keine Reaction erhalten, so wäre dies ein Zeichen, dass das Wasser ein alkalisches Schwefelmetall, aber keinen freien Schwefelwasserstoff enthielte.
- 4) Man versetzt ein Weinglas voll Wasser mit etwas Gerbesäure, ein anderes mit etwas Gallussäure. Entsteht durch erstere eine blauviolette, durch letztere eine rothviolette Färbung, so ist Eisenoxydul zugegen. Statt der einzelnen Säuren lässt sich auch Galläpfelinfusion, welche beide enthält, anwenden.

b. Arbeiten im Laboratorium.

§. 211.

Da man bei der qualitativen Untersuchung gern auch schon einigen Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse erhält, in denen die einzelnen Bestandtheile in dem Wasser enthalten sind, so verwendet man am besten eine kleinere Portion, um die Hauptbestandtheile aufzusuchen und, so weit thunlich, ihre Verbindungsverhältnisse und somit den Charakter des Wassers festzustellen, während man alsdann in einer möglichst grossen die in kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile sucht. — Man verfährt demgemäss also:

- 1) Ermittlung der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile. — Man kocht etwa 3 Pfund des klaren, beziehungs-

weise an der Quelle filtrirt, Wassers in einem Glaskolben eine Stunde lang, sorgt aber, indem man von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zugiesst, so dass sich die Menge des vorhandenen Wassers nicht vermindert, dafür, dass sich durch das Kochen bloss die Salze ausscheiden, welche der Vermittelung der Kohlensäure ihre Lösung verdanken. Man filtrirt alsdann und prüft Niederschlag und Lösung nach §. 208.

- 2) Ermittlung der in geringerer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile. — Man verdampft eine grosse Portion des Wassers, mindestens 20 Pfund, in einer Silber- oder Porzellanschale an einem möglichst staubfreien Orte, unter Beobachtung grösster Reinlichkeit zur Trockne. Enthält das Wasser kein kohlen-saures Alkali, so setzt man reines kohlen-saures Kali bis zum geringen Vorwalten zu. Das Abdampfen kann anfangs über der freien Gaslampe geschehen, zuletzt wendet man ein Sandbad an. Die trockne Masse erhitzt man zum ganz schwachen Glühen. Befindet sie sich in einer Silberschale, so kann das gelinde Glühen in dieser ausgeführt werden; befindet sie sich dagegen in einer Porzellanschale, so bringt man deren Inhalt in eine Platin- oder Silberschale und glüht ihn dann gelinde. — Schwärzt sich die Masse beim Glühen, so ist dies ein Zeichen, dass organische Materien ¹⁾ vorhanden waren.

Den so erhaltenen Rückstand mengt man gleichmässig und theilt ihn in drei Theile a, b und c. — c betrage etwa die Hälfte, a und b je ein Viertel.

a. Prüfung auf Eisen, Phosphorsäure (Arsensäure).

Man erwärmt die Portion a mit etwas Wasser, fügt vollkommen reine Salzsäure in mässigem Ueberschuss zu, digerirt längere Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, filtrirt durch ein mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenes Filter und prüft

- α) eine Probe auf Eisen mit Schwefelcyankalium;
 β) den Rest behandelt man mit Schwefelwasserstoff, lässt die damit gesättigte Flüssigkeit 24 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel ab, kocht die Flüssigkeit ein und prüft sie zuletzt mit molybdän-saurem Ammon auf Phosphorsäure.
 γ) Erscheint der in β erhaltene Schwefel nicht vollkommen weiss, so behandelt man ihn zur Ermittlung etwa vorhandenen Arsens, Kupfers u. s. w. nach §. 212. 1. a. α. (263.)

¹⁾ Dieser Schluss ist aber nur dann richtig, wenn das Wasser beim Abdampfen vor Staub wirklich geschützt wurde; gelang dies nicht völlig und will man doch die Gegenwart organischer Stoffe mit Gewissheit feststellen, so ist es nöthig, zu dem Behufe eine besondere Portion in einer Retorte einzudampfen. Hat man organische Materien gefunden und will man feststellen, ob dieselben Quellsäure oder Quellsatzsäure sind, so behandelt man einen Theil des Abdampfungsrückstandes nach der §. 212. 3 angegebenen Methode.

b. Prüfung auf Fluor.

Man erhitzt die Portion b mit Wasser, fügt Chlorcalcium zu, so lange 252
dadurch noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und filtrirt den
grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia beste-
henden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen glüht
man denselben, übergiesst ihn in einer kleinen Schale mit Wasser, setzt
Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur
Trockne, erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden,
setzt Wasser zu, erhitzt, filtrirt die Lösung der essigsauren alkalischen
Erden ab, wäscht aus, trocknet oder glüht den Rückstand und prüft ihn
auf Fluor nach §. 147. 5.

c. Prüfung auf die übrigen in geringer Menge vorhan-
denen fixen Bestandtheile.

Man kocht die Portion c wiederholt mit Wasser, filtrirt und wäscht 253
den gebliebenen unlöslichen Theil mit siedendem Wasser aus. Man er-
hält so einen Rückstand α und eine Lösung β .

α) Der Rückstand besteht grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, 254
kohlensaurer Magnesia und — bei Stahlquellen — Eisenoxydhy-
drat. Er kann aber auch kleine Mengen von Baryt, Strontian
Thonerde und Manganoxydul enthalten, und ist daher auf
diese zu prüfen.

Man übergiesst ihn in einer Platin- oder Porzellanschale mit
Wasser, fügt Salzsäure zu, bis zum geringen Vorwalten, dann
4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, verdampft zur Trockne,
befeuchtet mit Salzsäure, fügt später Wasser hinzu, erwärmt gelinde,
filtrirt ab und wäscht aus.

aa) Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rück- 255
standes auf Baryt und Strontian. Derselbe wird gros-
sentheils aus Kieselsäure bestehen; er kann aber auch schwe-
felsaure alkalische Erden und Kohle enthalten. — Ist viel Kie-
selsäure zugegen, so kocht man ihn zunächst mit verdünnter
Natronlauge, um jene möglichst zu entfernen, filtrirt, wäscht
den Rückstand, wenn ein solcher geblieben ist, aus, trocknet
ihn, äschert das Filter im Platintiegel ein, bringt etwas koh-
lensaures Natron-Kali und bei Anwesenheit von Kohle etwas
Salpeter hinzu, und erhitzt einige Zeit zum Schmelzen. — Ent-
hält der Rückstand wenig Kieselsäure, so kann man das Aus-
kochen mit Natronlauge umgehen und denselben gleich auf-
schliessen. — Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser
aus, filtrirt, wäscht gut aus, löst den Rückstand (der geblieben
sein muss, wenn schwefelsaure alkalische Erden vorhanden
sind) auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure,
setzt ein gleiches Volumen Weingeist, dann etwas reine Kiesel-
fluorwasserstoffsäure zu und lässt 12 Stunden stehen. Zeigt

sich nach dieser Zeit ein Niederschlag, so lässt derselbe die Anwesenheit von Baryt erkennen. Man filtrirt ab, erwärmt das Filtrat in einem Platinschälchen, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zufügt, bis aller Weingeist verdunstet ist, und versetzt endlich die Flüssigkeit mit gesättigter Gypslösung. Entsteht hierdurch nach einiger Zeit, vielleicht auch erst nach stundenlangem Stehen, ein Niederschlag, so rührt derselbe von schwefelsaurem Strontian her. — Zur näheren Untersuchung kann man denselben nach §. 95. 7 vor dem Löthrohre prüfen.

bb) Untersuchung der salzsauren Lösung auf Manganoxydul und Thonerde. Man versetzt dieselbe in einem Kolben mit etwas reinem Salmiak, fügt dann Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist, sodann etwas gelbes Schwefelammonium. Man verstopft den Kolben und lässt ihn in ganz gelinder Wärme 12 Stunden stehen. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man denselben ab, löst ihn in Salzsäure, kocht, fügt Kalilauge (§. 30. c.) im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und prüft das Filtrat auf Thonerde ¹⁾, den Rückstand mit Soda vor dem Löthrohre auf Mangan.

β) Die alkalische Lösung enthält die Alkalisalze, gewöhnlich auch noch Magnesia und Spuren von Kalk. Sie soll nunmehr auf Salpetersäure ²⁾, Borsäure, Jod, Brom und Lithion geprüft werden. — Man verdampft dieselbe, bis sie sehr concentrirt geworden, lässt erkalten, stellt die Schale schief, so dass der kleine Rest noch vorhandener Lauge sich von der Salzmasse trennt, bringt einige Tropfen der concentrirten Lösung auf ein Uhrglas, säuert dieselben mit Salzsäure eben an und prüft mit Curcumapapier auf Borsäure. Den Rest der so geprüften Flüssigkeit bringt man wieder in die Schale, verdampft nun den Inhalt derselben unter Umrühren zur staubigen Trockne und theilt das Pulver in zwei Theile aa und bb. — aa betrage zwei Drittel, bb ein Drittel.

aa) Die grössere Portion prüft man auf Salpetersäure, Jod und Brom.

Man zerreibt zu dem Ende dieselbe, kocht das Pulver in einem im Wasserbade zu erhitzenden Kolben mit reinem Weingeist von 90 Proc. drei Mal aus und filtrirt jedesmal heiss ab. — Den alkoholischen Auszug versetzt man mit einigen Tropfen

¹⁾ Die Auffindung der Thonerde giebt nur dann das Recht, solche als im Wasser vorhanden zu betrachten, wenn das Eindampfen des Wassers in einer Platin- oder Silber-, nicht aber in einer Porzellanschale ausgeführt wurde.

²⁾ Die Salpetersäure kann beim gelinden Glühen des Rückstandes, §. 211. 2, wenn dieser organische Materien enthält, zerstört worden sein. Ist dies zu fürchten und die Salpetersäure in §. 211. 1 noch nicht gefunden, so behandelt man zu ihrer Nachweisung eine grössere Portion ungeglühten Rückstandes nach §. 211. 2 c. β. aa (258).

Kalilauge, destillirt den Weingeist bis auf einen kleinen Rest ab und lässt erkalten. Scheiden sich Kryställchen aus, so können dieselben salpetersaures Kali sein; man giesst die Flüssigkeit von denselben ab, wäscht die Krystalle mit etwas Weingeist, löst sie in sehr wenig Wasser und prüft die Lösung auf Salpetersäure, am besten mittelst Brucins (§. 159. 8). Die weingeistige Lösung verdampft man jetzt völlig zur Trockne. Hat man zuvor Salpetersäure noch nicht gefunden, so löst man einen kleinen Theil des Rückstandes in ganz wenig Wasser und verwendet diese Lösung zur Prüfung darauf. — Den grösseren Theil des Rückstandes, beziehungsweise die ganze Menge desselben, behandelt man drei Mal mit warmem Alkohol, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, setzt etwas Stärkekleister zu, säuert mit Schwefelsäure schwach an und fügt endlich zur Entdeckung des Jods etwas gelöstes salpetrigsaures Kali oder ein Tröpfchen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. — Nachdem man die Erscheinungen genau beobachtet hat, prüft man dieselbe Flüssigkeit mit Aether und Chlorwasser auf Brom nach dem im §. 157 angegebenen Verfahren.

bb) Die kleinere Portion prüft man auf Lithion.

Man erwärmt zu diesem Behufe den Rückstand, welcher etwa 259 vorhandenes Lithion als kohlen-saures oder phosphorsaures Lithion enthalten muss, mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, verdampft fast zur Trockne und mischt mit reinem Weingeist von 90 Proc.; hierdurch scheidet man den grössten Theil des Kochsalzes ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid, dann Ammon in geringem Ueberschuss und ein wenig oxalsaures Ammon zu, lässt längere Zeit stehen, filtrirt die nun von Phosphorsäure und der letzten Spur Kalk befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand mit etwas Chlorwasser (zur Entfernung des Jods und Broms) und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft zur Trockne, setzt etwas Wasser und (zur Abscheidung der Magnesia) fein zertheiltes Quecksilberoxyd zu, verdampft zur Trockne, glüht gelinde, bis alles Quecksilberchlorid entwichen ist, behandelt den Rückstand mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur be-

3) Soll
ver
Rea
dur
mild
ver
ode
Inh
tels

1) Ma
keit
den
ters
sich
wä
a)
o

1) D
3

stätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion¹⁾ über.

- 3) Sollte man in 1 (249) Ammon noch nicht deutlich gefunden haben, so 260
versetzt man eine grössere Menge Wasser mit Salzsäure bis zur sauren
Reaction und kocht in einer Retorte stark ein. Man fügt alsdann
durch den Tubus aus frisch ausgeglühtem Kalkhydrat bereitete Kalk-
milch im Ueberschuss zu, kocht, leitet die Dämpfe in einen ganz
verdünnte Salzsäure enthaltenden Kolben, der von aussen durch Eis
oder kaltes Wasser kalt zu erhalten ist, dampft schliesslich dessen
Inhalt fast zur Trockne ein und prüft mit Kalkhydrat oder auch mit-
telst Platinchlorids auf Ammon.

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 212.

- 1) Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinig- 261
keiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängen-
den löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ochers oder Sin-
ters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bis
sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und
wäscht den Rückstand aus.

a) Untersuchung des Filtrats.

- α) Man sättigt den grössten Theil des Filtrats fast mit kohlensau- 262
rem Natron, fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu
und lässt 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. — Hat sich
nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so filtrirt man den-
selben ab, wäscht ihn aus, übergiesst ihn mit Schwefelwasser-
stoffwasser, um einen etwaigen Gehalt an schwefelsaurem Blei-
oxyd nicht zu übersehen, und prüft ihn auf Baryt und Stron-
tian, wie §. 211. 2. c. α. aa. (255) angegeben. Die von dem
eben besprochenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kocht
man mit schwefligsaurem Natron, wenn nöthig, unter Zusatz
von etwas Salzsäure (die Flüssigkeit muss immer sauer bleiben),
um das Eisenoxyd in Oxydul und etwaige Arsensäure in arse-
nige Säure zu verwandeln, erhitzt zuletzt, bis alle schweflige
Säure ausgetrieben ist, und leitet in die Flüssigkeit einige
Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefel-
wasserstoffgases; dann lässt man die Flüssigkeit so lange an
einem mässig warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Schwe-
felwasserstoff nur noch schwach ist, und filtrirt einen etwa ent-
standenen Niederschlag ab. — Nach dem Auswaschen digerirt 263
man denselben mit verdünnter Natronlauge und etwas Schwe-
felnatrion, filtrirt ab und versetzt die Lösung mit Salzsäure bis

¹⁾ Der in §. 92 als phosphorsaures Natron-Lithion beschriebene Niederschlag ist
 $3\text{LiO}, \text{P}_2\text{O}_5$ (Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 98, 193).

zur sauren Reaction. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so prüft man a) eine Probe desselben auf Arsen mittelst Cyankaliums und Soda im Kohlensäurestrom; b) den Rest behandelt man nach §. 190, um auch etwaige Spuren von Antimon und Zinn nicht zu übersehen.

Blieb beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlags 264 mit Natronlauge und Schwefelnatrium ein Rückstand, so kocht man denselben sammt dem Filter mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure, filtrirt ab, wäscht aus und prüft den Inhalt des Filters wie in (262) auf schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsauren Baryt und Strontian (letztere sind in Eisenchloridlösung löslicher als in Eisenchlorürlösung). Die salpetersaure Lösung versetzt man mit etwas reiner Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe schwefelsaures Bleioxyd. Zur Sicherstellung prüft man, ob derselbe, abfiltrirt und ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die von etwaigem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit prüft man a) mit Ammon, b) mit Ferrocyankalium auf Kupfer.

Von der von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit prüft man zunächst, nachdem man den Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt hat, eine Probe mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure, den Rest versetzt man in einem Kolben mit Salmiak, Ammon und gelblichem Schwefelammonium, verschliesst den Kolben, lässt ihn an einem mässig warmen Orte stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb, nicht mehr grünlich, erscheint, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. Man löst ihn alsdann in Salzsäure, scheidet durch Abdampfen die Kieselsäure ab, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und prüft die Lösung auf Thonerde, Eisen, Mangan und Zink nach §. 192. 1. — In der von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit weist man alsdann Kalk und Magnesia auf die gewöhnliche Weise nach.

- β) Eine Probe der salzsauren Lösung versetzt man mit Chlorbaryum und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Schwefelsäure.
- b) *Untersuchung des Rückstandes.* Derselbe besteht in der Regel aus 266 Kieselerde, Thon und organischen Materien, kann aber auch schwefelsauren Baryt und Strontian enthalten. Man kocht ihn zunächst mit Kali- oder Natronlauge, um die Kieselsäure zu lösen, und schmelzt alsdann den Rückstand mit kohlen-saurem Natronkali unter Zusatz von ein wenig Salpeter. Den beim Auskochen mit Wasser bleibenden wohl ausgewaschenen Rückstand löst man in etwas Salz-

säu
ab,
lös
Tr
§. :

2) Auf
oder
auch
Was.
bis a
§. 21
3) Man
oder

a) Ein
zu.
den
säu
Ku
qu
filt
grü
ste
Ku
b) Im
alk
ars

W
auch al
mit Au:
worden
einem I
Bestand
Bodens.
St
erschei
chem P
halten l
heit wir
einzelne
weit es
der ein:

säure, kocht, fügt Ammon zu, filtrirt etwa gefällte Thonerde etc. ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde, löst ihn wieder in ganz wenig Wasser, unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure, und prüft auf Baryt und Strontian, wie oben §. 211. 2. c. a. aa. (255) angegeben.

- 2) Auf Fluor prüft man am besten eine besondere Portion des Ochers oder Sinters. Man glüht denselben (bei welcher Gelegenheit sich auch organische Materien zu erkennen geben), rührt ihn dann mit Wasser an, setzt Essigsäure zu, bis zur sauren Reaction, verdampft, bis alle Essigsäure verjagt ist, und verfährt überhaupt genau nach §. 211. 2. b. (252).
- 3) Man kocht den Ocher oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- oder Natronlauge und filtrirt ab.
- a) Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.
- b) Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. Seite 139 unten).

IV. Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 213.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. in einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse — so weit es durch Schätzung möglich ist — auch Rücksicht auf die Menge der einzelnen Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich

befinden, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung der Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen Eigenschaften ¹⁾ desselben verbunden wird, zur Beurtheilung der Bodenbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so wichtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landwirthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

Da die Pflanzen nur gelöste Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so ist es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden, welche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsächlich der Kohlensäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in Säuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht liefern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interessant, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder nicht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern ²⁾.

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man daher bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die nur in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert untersuchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein besonderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben.

§. 214.

Man verwendet hierzu etwa 2 Pfd. (1000 Grm.) der lufttrocknen 269 Erde. Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, indem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser digerirt oder kocht und dann filtrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr der feine Thon diese Arbeit erschwert, da er erstlich die Poren des Filters verstopft und zweitens fast immer, wenigstens im Anfang, das Filtrat trübt. — Am praktischsten erwies sich mir das folgende, zu diesem Behufe von Fr. Schulze (siehe die Anmerkung) vorgeschlagene Verfahren. Man verschliesst die Spitze mehrerer mittelgrossen Trichter mit kleinen Filterchen von grobem Löschpapier, befeuchtet diese, drückt sie an die Wände gut an und bringt dann die lufttrockne, nicht pulverisirte

¹⁾ In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze.“ Journ. für prakt. Chemie. Bd. 47, S. 241.

²⁾ Genaueres hierüber in meiner „Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten“, Braunschweig bei F. Vieweg und Sohn, 1847. S. 485.

oder au
derselbe
ter, so
nun des
erst abl
oben au
lässt ein
Filtrate
wiederh
gen, da

a)
vorsicht
Reactio
auf, de
wickelu
salpeter
Flüssig
bildet,
Trochn
Lampe
von sa
keres o
Rückst
auf Ma
säure z
hitzt e
befeuch
ausgew
Thon (
säure.
spritzt
sättigt
wobei

e)
baryun
auf Ph
oxyd,
Tropfe
schwac
mit ox
der M.
Gang
f)
fand s

Fre

oder auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil derselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klössen besteht) in die Trichter, so zwar, dass dieselben nur etwa zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden. Man giesst nun destillirtes Wasser auf, so dass es über der Erde steht, giesst das erst ablaufende Filtrat, wenn es ein wenig trübe sein sollte, nochmals oben auf und lässt ruhig abtropfen, füllt die Trichter von Neuem und lässt ein zweites und drittes Mal ablaufen. — Man vereinigt alsdann die Filtrate; den Inhalt des einen Trichters übergiesst man aber aufs Neue wiederholt mit heissem Wasser, um denselben so weit thunlich auszulaugen, da er zur Bereitung des Säureauszugs dienen soll.

a) Von der Wasserlösung verdampft man in einer Porzellanschale $\frac{2}{3}$ 270 vorsichtig bis zu starker Concentration, filtrirt eine Probe ab, prüft ihre Reaction, hebt einen Theil zur Prüfung auf organische Materie nach 4 auf, den Rest aber erwärmt man und fügt Salpetersäure zu. Gasentwicklung zeigt ein kohlen-saures Alkali an. Man prüft alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor. — b) Den Rest der concentrirten Flüssigkeit bringt man sammt dem Niederschlage, der sich in der Regel bildet, in eine kleine Porzellan-, besser Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt den bräunlichen Rückstand vorsichtig über der Lampe bis zur Zerstörung der organischen Materien. Bei Anwesenheit von salpetersauren Salzen findet hierbei je nach ihrer Menge ein stärkeres oder geringeres Verglimmen Statt. c) Von dem gelinde geglühten Rückstände prüft man eine kleine Probe mit Soda in der Löthrohrflamme auf Mangan. d) Den Rest erwärmt man mit Wasser, setzt etwas Salzsäure zu (Aufbrausen zeigt Kohlensäure), verdampft zur Trockne, erhitzt ein wenig stärker, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab. — Der ausgewaschene Rückstand enthält meist etwas Kohle, ferner ein wenig Thon (wenn der Wasserauszug nicht völlig klar war), endlich Kieselsäure. Um letztere zu erkennen, durchbohrt man die Spitze des Filters, spritzt den Rückstand durch, kocht mit kohlen-saurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei dieselbe zurückbleibt.

e) Von der salzsauren Lösung prüft man ein Theilchen mit Chlor- 271 baryum auf Schwefelsäure, ein zweites mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure, ein drittes mit Schwefelcyan-kalium auf Eisenoxyd, zum Rest setzt man (zur Abscheidung der Phosphorsäure) einige Tropfen Eisenchlorid, dann vorsichtig Ammon, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch, erwärmt ein wenig, filtrirt, schlägt aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk nieder und verfährt zur Nachweisung der Magnesia, des Natrons und Kalis genau nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse (§. 194).

f) Thonerde kommt nicht leicht in dem Wasserauszuge vor (Fr. Schulze 272 fand solche nie darin). Sollte man darauf prüfen wollen, so kocht man

den in e erhaltenen Ammonniederschlag mit reiner Kali- oder Natronlauge, filtrirt und prüft das Filtrat mit Chlorammonium.

g) Von dem letzten Drittel des Wasserauszugs prüft man, falls man 27 Eisen gefunden hat, eine Probe mit Ferridcyankalium, eine andere mit Schwefelcyankalium, beide nach Zusatz von etwas Salzsäure, um sich über die Oxydationsstufe zu belehren, in der das Eisen vorhanden ist. — Den Rest des Wasserauszugs versetzt man mit ein wenig Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, und prüft den Rückstand durch Zumischen von Kalkhydrat auf Ammon.

2. Bereitung des Säureauszuges und Untersuchung desselben.

§. 215.

Von der durch Wasser möglichst erschöpften Erde (ein vollständiges 27 Auswaschen lässt sich meist gar nicht ausführen) erhitzt man etwa 50 Gramm mit mässig starker Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure) einige Stunden im Wasserbade, und filtrirt. Mit der meist durch Eisenchlorid rothgelb gefärbten Flüssigkeit stellt man folgende Versuche an:

- 1) Ein Theilchen prüft man mit Schwefelcyankalium auf Eisenoxyd, 27 ein zweites mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul.
- 2) Eine kleine Probe prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, eine andere mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure.
- 3) Eine grössere Portion versetzt man mit Ammon bis zur Abstumpfung 27 der freien Säure, dann mit gelblichem Schwefelammonium, lässt an einem warmen Orte stehen, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, filtrirt und prüft das Filtrat auf Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach dem gewöhnlichen Gange.
- 4) Den in 3 erhaltenen Niederschlag löst man in Salzsäure, verdampft 27 die Lösung zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt, filtrirt ab und prüft die Lösung nach §. 192. 2 (150) auf Eisen, Mangan, Thonerde und nöthigenfalls auch auf Kalk und Magnesia, welche in Verbindung mit Phosphorsäure durch Schwefelammonium gefällt worden sein können.
- 5) die in 4 erhaltene abgeschiedene Kieselsäure ist gewöhnlich durch organische Materie gefärbt. Man glüht sie daher, um sie rein zu erhalten.
- 6) Ist es von Interesse, zu untersuchen, ob der salzsaure Auszug Arsen- 27 säure, Kupferoxyd etc. enthält, so behandelt man den Rest der Lösung zuerst mit schwefligsaurem Natron, dann mit Schwefelwasserstoff, wie es in §. 223. 1. u. 2 angegeben ist.
- 7) Auf Fluor prüft man, sofern man es aufsuchen wollte, am besten eine neue Portion geglühter Erde nach §. 205. 3 (230).

3. U

Bei
grösste
Untersu-
durch S
Sand, s
und unt
Analyse

Die
barkeit
kung ein
erkennb
Pflanzen
mus zu
ten nac
sung sti
— ohne
standen
darin se
sondern
Arbeit;
Betreff
chen be

a.

Ma
aufbew
den Rü
gewesen
Quellsä
man die

Vo
trennt

1) Ver

3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen unorganischen Bestandtheile.

§. 216.

Beim Erwärmen mit Salzsäure (§. 215 [274]) bleibt immer noch der grösste Theil der Erde ungelöst. Will man auch diesen einer chemischen Untersuchung unterwerfen, so wäscht man ihn aus, trocknet ihn, trennt durch Sieben die gröberen Steine und Steinchen von dem Thon und Sand, scheidet wohl auch noch die beiden letzteren durch Schlämmen und unterwirft schliesslich die einzelnen Gemengtheile dem Gange der Analyse, welchen wir oben für die Silicate kennen gelernt haben (§. 203).

4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens ¹⁾.

§. 217.

Die organischen Bestandtheile des Bodens, welche auf seine Fruchtbarkeit sowohl durch ihre physikalische, als durch ihre chemische Wirkung einen so grossen Einfluss üben, sind theils Pflanzentheile mit noch erkennbarer Structur (Strohtheile, Wurzeln, Unkräutersamen etc.), theils Pflanzenverwesungsproducte, welche gewöhnlich unter dem Namen Humus zusammengefasst werden, aber ihren Bestandtheilen und Eigenschaften nach von mannigfaltiger Art sind, je nachdem sie aus der Verwesung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Pflanzenstoffe hervorgegangen, — ohne oder unter Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden entstanden, — und in ihren Umsetzungsprocess erst eingetreten, oder aber darin schon weiter fortgeschritten sind. — Alle diese Bestandtheile zu sondern, wäre eine äusserst schwierige und noch dazu wenig lohnende Arbeit; man kann sich daher bei der qualitativen Analyse einer Erde in Betreff ihrer organischen Bestandtheile sehr wohl mit folgenden Versuchen begnügen.

a. *Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.*

Man verdampft die in §. 214. a (270) zu dem vorliegenden Zwecke aufbewahrte Probe im Wasserbade zur völligen Trockne, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die in Verbindung mit Basen in Lösung gewesene Ulmin-, Humin- und Geinsäure bleiben ungelöst, während sich Quellsäure und Quellsatzsäure in Verbindung mit Ammon lösen; wie man die letzteren nachweist, ist §. 212. 3 (268) angegeben.

b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

Von der mit Wasser erschöpften Erde trocknet man eine Portion, trennt durch Absieben die Stroh-, Wurzel- etc. Theilchen sammt den

¹⁾ Vergl. in Betreff derselben meine Chemie für Landwirthe etc. §. 282 bis §. 285.

Steinchen von der feineren Erde, digerirt letztere bei 80 bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlenurem Natron und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Scheiden sich braune Flocken aus, so rühren dieselben von Ulmin-, Humin- oder Geïnsäure her. Je mehr Ulminsäure zugegen ist, um so heller braun, je mehr Humin- oder Geïnsäure vorhanden ist, um so dunkler braun ist der Niederschlag.

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

Die in b mit kohlenurem Natronlauge ausgekochte und mit Wasser ausgewaschene Erde kocht man mit Kalilauge einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt und wäscht aus. Die braune Flüssigkeit behandelt man wie in b. Die hier ausgeschiedene Ulmin- und Huminsäure sind erst durch das Kochen mit Kalilauge aus Ulmin und Humin entstanden.

V. Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen.

§. 218.

Wie sehr die Auffindung unorganischer Körper durch die Gegenwart färbender, schleimiger etc. organischer Stoffe erschwert werde, und dass man jene oft erst nach vollständiger Zerstörung der letzteren bewerkstelligen könne, begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dass man in dunkelgefärbten Lösungen keine Färbungen oder Niederschläge wahrnehmen, schleimige Flüssigkeiten nicht filtriren kann etc. — Da man nun, sowohl bei Untersuchung von Arzneistoffen, als auch namentlich dann, wenn es sich darum handelt, in Speisen oder in einem Mageninhalt unorganische Gifte nachzuweisen, wie endlich bei Prüfung von Pflanzen, Thieren oder einzelnen Theilen derselben auf ihre unorganischen Bestandtheile, sehr oft in den Fall kommt, diese Schwierigkeiten überwinden zu müssen, so will ich im Folgenden die Wege bezeichnen, die sowohl im Allgemeinen, als auch in speciellen Fällen am besten zum Ziele führen.

1. Allgemeine Regeln zur Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen Substanzen, die durch Farbe, Consistenz oder sonstige Eigenschaften die Anwendung der Reagentien oder das Erkennen der hervorgebrachten Erscheinungen hindern.

§. 219.

Es können hier natürlicherweise nur die in den meisten Fällen anwendbaren Methoden angeführt werden, deren durch besondere Verhältnisse bedingte Modification dem Arbeitenden überlassen bleibt.

1) Der
dun

a) Ma
nac
ist,
mi
ge

b) Ma
un

sä
Su
üb

c) Th
kei
Ar
.Ve

zu

pe
zer

als
zu

im

2) Der
den
und
entf
vers

a) Er
mi

b) Ei
au

c) Er

a)

β)

1) Der Körper löst sich in Wasser, die Lösung hat aber 283 dunkle Farbe oder schleimige Consistenz.

- a) Man kocht einen Theil der Lösung mit Salzsäure und fügt nach und nach chloresaures Kali zu, bis die Flüssigkeit dünnflüssig und entfärbt ist, alsdann erhitzt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Mit diesem Filtrat verfährt man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 188. Vergl. auch §. 223.
- b) Man kocht einen anderen Theil eine Zeit lang mit Salpetersäure und prüft das Filtrat auf Silber, Kali und Chlorwasserstoffsäure. Gelingt die Zerstörung der färbenden, schleimigen etc. Substanzen mit Salpetersäure gut, so ist diese Art der Behandlung überhaupt oft vorzuziehen.
- c) Thonerde und Chromoxyd würde man (weil sie aus Flüssigkeiten, die nichtflüchtige organische Substanzen enthalten, durch Ammon und Schwefelammonium nicht gefällt werden) bei diesem Verfahren übersehen können. Hat man Ursache, auf sie Rücksicht zu nehmen, so muss man eine dritte Probe der Substanz mit Salpeter und etwas kohlen-saurem Natron verpuffen und die geschmolzene Masse mit Natronlauge auskochen. Die Thonerde findet man alsdann, indem man mit Salpetersäure sauer macht und dann Ammon zufügt, das Chrom (welches als chromsaures Alkali vorhanden ist) im Filtrat, nach Zusatz von Essigsäure mit essigsaurem Bleioxyd.

2) Der Körper löst sich nicht oder nur theilweise in kochen- 284 dem Wasser, die Lösung lässt sich abfiltriren. Man filtrirt und verfährt mit der Lösung entweder nach §. 187, oder, wenn sie entfärbt werden muss, nach §. 219. 1. — Der Rückstand kann von verschiedener Natur sein.

- a) Er ist fettig. Man entfernt das Fett durch Aether und verfährt mit etwaigem Rückstande nach §. 173.
- b) Er ist harzartig. Man wendet statt des Aethers Alkohol oder auch beide nach einander an.
- c) Er ist von anderer Natur, z. B. Holzfaser etc.

α) Man trocknet und glüht einen Theil in einem Porzellan- oder Platingefäss bis zur gänzlichen oder theilweisen Einäscherung, kocht den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser und prüft die Lösung nach §. 187. III (109); einen etwaigen Rückstand aber nach §. 201.

β) Man behandelt eine zweite Portion, zur Prüfung auf schwere Metalle, genau nach der §. 219. 1. a angegebenen Methode. — (Durch das in α eingeschlagene Verfahren verflüchtigen sich nämlich nicht allein etwa vorhandene Quecksilberverbindungen, sondern es kann sich auch Arsen, Cadmium, Zink etc. verflüchtigen.)

- ?) Den Rest prüft man durch Zusammenreiben mit Kalkhydrat auf Ammon.
- 3) Der Körper gestattet seiner Beschaffenheit nach kein Filtriren, überhaupt keine Trennung des Gelösten von dem Ungelösten.

Man schlägt in dem Falle dasselbe Verfahren ein, welches in 2 für den in Wasser unlöslichen Rückstand vorgeschrieben ist.

In Betreff der nach α verkohlten Masse ist es häufig zweckmässig, die bei schwacher Hitze verkohlte Masse mit Wasser auszukochen, die Lösung für sich zu prüfen, den Rückstand auszuwaschen, weiter einzuzäschern und die Asche ebenfalls zu untersuchen.

2. Auffindung unorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc. — in gerichtlich-chemischen Fällen ¹⁾.

§. 220.

Zuweilen wird dem Chemiker die Aufgabe gestellt, eine Speise, den Inhalt eines Magens, eine Leiche etc. auf ein etwa darin enthaltenes Gift zu untersuchen, um den Thatbestand einer unfreiwilligen oder absichtlichen Vergiftung festzustellen, — häufiger aber wird die Frage specieller gestellt und er nur aufgefordert, zu entscheiden, ob in der oder jener Substanz ein Metallgift vorhanden sei, — oder auch ganz speciell, ob sie Arsenik, Blausäure oder ein anderes bestimmt genanntes Gift enthalte; sei es nun, dass die Vergiftungserscheinungen zu einer solchen specielleren Frage berechtigen, sei es, dass der Untersuchungsrichter aus anderen Ursachen in der Lage ist oder zu sein glaubt, dieselbe so stellen zu können.

Offenbar ist die Aufgabe um so leichter zu lösen, je specieller die Frage gestellt wird. Aber, auch wenn sie sich nur auf einen bestimmten Stoff, z. B. auf Arsenik, bezieht, der Chemiker handelt dann am vorsichtigsten, wenn er ein Verfahren einschlägt, das ihm nicht bloss die Auffindung des einen, vielleicht ohne triftige Gründe vermutheten, Giftes gestattet, sondern ihn auch über die Anwesenheit oder Abwesenheit anderer ähnlicher Gifte belehrt, indem eben immer bedacht werden muss, dass das Corpus delicti nur einmal vorhanden ist.

Wollte man aber darin zu weit gehen und etwa ein Verfahren aufstellen, welches sich auf alle möglichen Gifte erstreckte, so liesse sich ein solches offenbar am Schreibtische ausarbeiten, die Praxis würde aber nur zu bald lehren, dass die nothwendige Umständlichkeit eines solchen

¹⁾ Vergleiche hierüber: a) Meine Abhandlung über die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen etc. *Annal. der Chem. und Pharm.* 49. 275. und b) Meine und v. Babo's Abhandlung über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittlung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen. *Annal. der Chem. u. Pharm.* 49. 287.

Verfahren
so sehr l
theil.

Au
einen zie
hört hab
im Folg

1) ein
von
mu
Me

2) ein
we
bra

3) ein
Pri

Es n
ständige
suchung
probt ur
ausreich
über die
mittelun

I. Ver
g

Vo
häufigst
wendete
(der we
in klein
nur wer

Da
ihrer U
Regel c
in unau
chen so
nen läs
vorkom
wenigst
Körper

Verfahrens die leichte Ausführbarkeit und die Sicherheit des Erfolges so sehr beeinträchtigte, dass der Nachtheil grösser wäre als der Vortheil.

Auch gestatten in der Regel die begleitenden Umstände wenigstens einen ziemlich sicheren Schluss auf die Gruppe, welcher das Gift angehört haben muss. — Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, stelle ich im Folgenden

- 1) ein Verfahren auf, welches die Auffindung der kleinsten Mengen von Arsen mit grösster Sicherheit verbürgt, eine Gewichtsbestimmung desselben zulässt und dabei die Auffindung aller anderen Metallgifte gestattet,
- 2) ein Verfahren zur Ermittlung der Blausäure, welches die Substanz weder zur Untersuchung auf Metallgifte noch auf Alkaloide unbrauchbar macht,
- 3) ein Verfahren zur Ermittlung des Phosphors, welches ebenfalls die Prüfung auf andere Gifte ohne Schwierigkeit zulässt.

Es macht somit dieser Abschnitt nicht Anspruch darauf, eine vollständige Anleitung zu allen möglichen gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu geben; was er aber giebt, ist durch eigene Erfahrung erprobt und bewährt. Auch wird das hier Gebotene in den meisten Fällen ausreichen, zumal ich auch unten, als Anhang zu dem Abschnitt, der über die Alkaloide handelt, ein Verfahren angeben werde zu deren Ermittlung in gerichtlichen Fällen.

I. Verfahren zur Ausmittlung des Arsens (mit gleichzeitiger Berücksichtigung aller anderen Metallgifte).

§. 221.

Von allen Metallgiften ist das Arsen das gefährlichste und das am häufigsten — namentlich zur absichtlichen Vergiftung Anderer — angewendete. Unter den Arsenverbindungen aber nimmt die arsenige Säure (der weisse Arsenik) wiederum die erste Stelle ein, weil sie 1) schon in kleiner Gabe tödtlich wirkt, 2) sich durch den Geschmack nicht oder nur wenig verräth, und 3) nur zu leicht zu bekommen ist.

Da sich nun die arsenige Säure in Wasser wenig und — vermöge ihrer Unbenetzbarkeit — namentlich sehr langsam löst, so ist in der Regel der grössere Theil der verschluckten Quantität im Körper noch in un aufgelöstem Zustande vorhanden; — da ferner das kleinste Körnchen sogleich und mittelst eines höchst einfachen Versuches sich erkennen lässt, und endlich — man mag von in den Knochen etc. normal vorkommendem Arsen denken, was man will — so viel gewiss ist, dass wenigstens niemals arsenige Säure in Körnchen oder Pulver im Körper normal vorkommt, so hat man stets eine besondere Sorgfalt dar-

auf zu richten, arsenige Säure in Substanz aufzufinden; und in der Regel gelingt dies.

A. Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure.

§. 222.

1) Hat man eine Speise, Ausgebrochenes oder dergleichen zu untersuchen, so mengt man das Ganze so weit thunlich gleichförmig, hebt $\frac{1}{3}$ für unvorhergesehene Fälle auf, die anderen $\frac{2}{3}$ aber rührt man in einer Porzellanschale mit destillirtem Wasser an, lässt ein wenig stehen und giesst alsdann die Flüssigkeit sammt den leichteren suspendirten Theilchen in eine andere Porzellanschale ab. Man wiederholt dies Abschlämmen noch einige Mal und zwar, wenn dies möglich ist, zweckmässig mit Hilfe einer und derselben Flüssigkeit, welche man zu dem Behufe aus der zweiten Porzellanschale wieder in die erste giesst etc. Zuletzt schlämmt man nochmals mit etwas reinem Wasser ab, entfernt die Flüssigkeit so weit thunlich und beobachtet nun genau, ob man kleine, weisse, harte, sandig anzufühlende, unter dem Glasstabe knirschende Körnchen findet. Ist dies nicht der Fall, so verfährt man nach §. 223; ist es aber der Fall, so liest man sie, oder einen Theil derselben, mit der Pincette aus, legt sie auf Fliesspapier und prüft alsdann ein oder mehrere Körnchen auf ihr Verhalten beim Erhitzen in einem Glasröhrchen, andere auf ihr Verhalten beim Glühen mit einem Kohlensplittchen (vergl. §. 131. 11). — Erhält man im ersten Falle ein weisses, krystallinisches Sublimat, im letzten einen glänzenden Arsenspiegel, so ist die Thatsache, dass die ausgelesenen, der Prüfung unterworfenen Körnchen arsenige Säure sind, mit Zuverlässigkeit bewiesen. — Handelt es sich darum, eine Gewichtsbestimmung des Arsens vorzunehmen, oder will man auch auf andere Metallgifte prüfen, so vereinigt man den Inhalt beider Schalen und verfährt nach §. 223.

2) Ist der Gegenstand der Untersuchung ein Magen, so entleert man dessen Inhalt in eine Porzellanschale, stülpt denselben um und untersucht a) die Magenwandungen auf kleine, weisse, harte, sandige Körnchen. Häufig sind die Stellen, an denen sie sitzen, geröthet; oft sitzen sie fest in der Haut. b) Von dem ausgegossenen, gleichförmig gemengten Inhalte behandelt man $\frac{2}{3}$ wie in 1 angegeben wurde, das letzte Drittel bewahrt man auf. — Ganz wie mit einem Magen verfährt man auch mit Gedärmen. In anderen Körpertheilen (etwa mit Ausnahme der Rachenhöhle und des Schlundes) kann sich arsenige Säure in Körnchen nicht vorfinden, sofern die Vergiftung durch den Mund geschah. — Haben sich Körnchen der fraglichen Art vorgefunden, so prüft man sie nach 1, — anderenfalls, oder wenn man noch auf andere Metallgifte prüfen will, verfährt man nach §. 223.

B. Ve
sich au
gest

Ha
nicht g
Masse
— hier
Magen
Li
so zers
Unter
D:

1. I

Zu
viel re
menge
grösser
eines d
erhitzt,
chlorsa
zu der
völlig
erreicht
und ni
Erkalte
ein lei
ablaufe
ich I. r
selben
§. 223.

1) Da
sch
Ch
Fäl
be

2) Da
we
wie
ste

B. *Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, welches zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit anderer Metallgifte erkennen lässt* ¹⁾.

§. 223.

Hat man durch das in A angegebene Verfahren arsenige Säure 289 nicht gefunden, so verdampft man die durch das Schlämmen verdünnte Masse in der Porzellanschale im Wasserbade bis zur breiigen Consistenz — hierzu mengt man betreffendenfalls $\frac{2}{3}$ des in Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc.

Liegen zur Untersuchung andere Körpertheile vor (Lunge, Leber etc.), so zerschneidet man sie ebenfalls in kleine Stücke und verwendet $\frac{2}{3}$ zur Untersuchung.

Das Verfahren zerfällt in folgende Abtheilungen ²⁾:

1. Entfärbung und Auflösung.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen Substanzen fügt man so 290 viel reine Salzsäure, dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trocknen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas grösser ist, und ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbade erhitzt, und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chloresaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme (2 Grm.) zu der heissen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals eine Portion chloresauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann aus dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weisses Filter, lässt die Flüssigkeit völlig ablaufen und stellt sie einstweilen bei Seite. Den Rückstand, welchen ich I. nennen will, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, trocknet denselben und hebt ihn, deutlich bezeichnet, zu weiterer Untersuchung nach §. 223. 8 (303) auf. Das Waschwasser verdampft man im Wasserbade

¹⁾ Das folgende Verfahren ist im Wesentlichen das, welches ich 1844 in Gemeinschaft mit L. v. Babo ausgearbeitet und veröffentlicht habe, vergl. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 49, S. 308. Dasselbe habe ich seither in sehr häufigen Fällen angewendet und unter meinen Augen anwenden lassen; es hat sich stets bewährt.

²⁾ Dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man überzeugt sein kann, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen sind, versteht sich von selbst.

bis auf 3 bis 4 Unzen (etwa 100 Grm.), vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem darin etwa entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate, fügt zu der noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine Auflösung von schwefligsaurem Natron, bis der Geruch der schwefligen Säure merklich hervortritt, und erhitzt alsdann nochmals etwa eine Stunde lang gelinde im Wasserbade, bis der Ueberschuss der schwefligen Säure verjagt ist.

2. Behandlung der Auflösung mit Schwefelwasserstoff 291
(Abscheidung vorhandenen Arsens als Arsensulfür, beziehungsweise Abscheidung aller Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle).

Die nach 1 erhaltene, etwa dreimal so viel als die angewendete Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in ein Becherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammon ab, vereinigt die erhaltene ammonhaltige Lösung mit der Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthält. — Filtrat und Waschwasser dampft man etwas ein, versetzt sie in einem Kolben von geeigneter Grösse mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann mit Schwefelammonium, verstopft den fast angefüllten Kolben fest und lässt ihn bis zu weiterer Prüfung nach §. 223. 9 (307) einstweilen stehen.

3. Reinigung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten 292
Niederschlages.

Den in 2 erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien alles etwa vorhandene Arsen als Arsensulfür, wie überhaupt alle etwa vorhandenen Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle enthalten muss, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise reine, namentlich auch chlorfreie, rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, und verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur mässiger Hitze (170° C.) im Luft-, Sand- oder Oelbade, bis die verkohlte Masse eine bröcklige Beschaffenheit annimmt und eine kleine (später wieder zum Ganzen zu setzende Probe) mit Wasser vermischt, eine nach dem Absitzen farblose, nicht aber eine bräunliche, Flüssigkeit liefert. Sollte die-

ser Zustand nicht eintreten, sollte der Rückstand vielmehr eine braune ölige Flüssigkeit darstellen, so fügt man einige Stückchen reines schwedisches Filtrirpapier zu und setzt alsdann das Erhitzen fort. — Beobachtet man diese Regeln, so wird der beabsichtigte Zweck — Zerstörung der organischen Substanzen, ohne Verlust irgend eines Metalles — stets sicher und vollständig erreicht. — Den Rückstand erwärmt man mit einer Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem destillirten Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zusetzt, vollständig aus und vereinigt die nöthigenfalls durch Abdampfen concentrirten Waschwasser mit dem Filtrat.

Den ausgewaschenen kohligen Rückstand, welchen ich II. nenne, trocknet man und hebt ihn genau bezeichnet bis zu weiterer Untersuchung nach §. 223. 8. b (304) auf.

4. Vorläufige Prüfung auf Arsen und auf andere Metallgifte 293 der fünften und sechsten Gruppe (zweite Fällung mit Schwefelwasserstoff).

Von der in 3 erhaltenen wasserhellen Flüssigkeit, welche alles etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure enthält, auch Zinn, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Wismuth und Cadmium enthalten kann, wird zunächst eine kleine Probe mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon mit etwas Ammon vorsichtig und allmähig übersättigt und beobachtet, ob hierbei ein Niederschlag entsteht oder nicht. Nachdem diese Frage entschieden ist, säuert man die Probe mit Salzsäure an, wodurch sich ein durch Ammon etwa entstandener Niederschlag wieder löst, mischt die Probe wieder zu der Hauptflüssigkeit und behandelt dieselbe genau nach der in 2 angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff. — Es können hierbei drei verschiedene Fälle eintreten, welche genau zu unterscheiden sind.

- a) *Es entsteht durch Schwefelwasserstoff längere Zeit hindurch kein Niederschlag*, aber beim Stehen scheidet sich ein geringer von weisser oder gelblich-weisser Farbe ab. — In dem Falle sind aller Wahrscheinlichkeit nach keine Metalle der fünften und sechsten Gruppe zugegen. — Nichtsdestoweniger behandelt man, um auch die geringsten Spuren von Arsen etc. nicht zu übersehen, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nach 5. 294
- b) *Es entsteht ein rein gelber Niederschlag* von der Farbe des Arsensulfids. — Man nimmt ein kleines Theilchen der Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage, setzt etwas Ammon zu und schüttelt, ohne zu erwärmen, eine Zeit lang. Löst sich der Niederschlag leicht und — bis auf eine Spur Schwefel — vollständig auf, und ist bei der in 4 vorgenommenen Prüfung einer Probe durch 295

kohlensaures Ammon kein Niederschlag entstanden, so ist Arsen und kein anderes Metall zugegen (wenigstens ist von einem anderen Metall, Zinn oder Antimon, keine bemerkenswerthe Menge vorhanden). Man versetzt die Auflösung der kleinen Probe in Ammon mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, fügt die so angesäuerte Probe wieder zu der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach 5. — Löst sich dagegen der Niederschlag in Ammon nicht oder nicht vollständig, oder ist bei der Prüfung in 4 durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entstanden, so hat man Grund anzunehmen, dass ein anderes Metall, vielleicht neben Arsen, vorhanden ist. Man setzt zu der Probe im Röhrchen ebenfalls Salzsäure bis zur sauren Reaction, vereinigt diese Probe wieder mit der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach 6.

c) *Es entsteht ein Niederschlag von anderer Farbe.* — Man muss 296
alsdann annehmen, dass andere Metalle, vielleicht neben Arsen, vorhanden sind. Man verfährt nach 6.

5. *Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschla-* 297
ges, wenn man nach 4. b (295) Grund hat, darin nur Arsen anzunehmen. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Sobald die nach 4 gefällte Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, filtrirt man den gelben Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, übergiesst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammonflüssigkeit, wäscht das Filter (auf dem in diesem Falle ausser etwas Schwefel nichts Ungelöstes geblieben sein kann) mit verdünntem Ammon vollständig aus, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt, und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand aus vollkommen reinem Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,8049 arsenige Säure, oder 0,6098 Arsen in Rechnung gebracht. Mit dem Rückstand im Schälchen verfährt man sodann nach 7.

6. *Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschla-* 298
ges, wenn man nach 4. b (295) oder nach 4. c (296) Grund hat, darin ein anderes Metall — vielleicht neben Arsen — zu vermuthen. Trennung der Metalle von einander. — Gewichtsbestimmung des Arsens.

Sobald man in der nach 4 gefällten Flüssigkeit erkannt hat, dass Gründe vorliegen, andere Metalle, vielleicht neben Arsen, zu vermuthen, sobald die Fällung mit Schwefelwasserstoff vollständig beendigt, und der

Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, filtrirt man den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, durchbohrt die Spitze des Filters, spritzt den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein untergestelltes Kölbchen ab, fügt zu der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, erst Ammon, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, lässt einige Zeit in gelinder Wärme digeriren und filtrirt alsdann, sofern ein unlöslicher Niederschlag geblieben ist, diesen ab. Der *Niederschlag*, den ich III. nennen will, wird ausgewaschen, mit Wasser vom durchbohrten Filter abgespritzt und wohl bezeichnet zur weiteren Untersuchung nach 223. 8. c (305) aufbewahrt. — Das Filtrat dagegen verdampft man sammt den Waschwassern in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit etwas reiner und chlorfreier rauchender Salpetersäure, verdampft diese ziemlich vollständig und fügt dann, wie dies C. Meyer zuerst empfohlen hat, in kleinen Portionen eine Lösung von reinem kohlen-sauren Natron zu, bis dieses vorherrscht. Nun mischt man noch ein Gemenge von 1 Thl. kohlen-saurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron in genügender, aber auch nicht zu grosser Menge zu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand sehr allmähig bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zieht man mit kaltem Wasser aus. Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man denselben, ich will ihn IV. nennen, ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser aus und hebt ihn zur weiteren Untersuchung nach §. 223. 8. d (306) auf. Die Lösung, worin alles Arsen als arsensaures Natron enthalten sein muss, mischt man mit der durch Abdampfen des Waschwassers erhaltenen alkoholfreien Flüssigkeit, säuert mit reiner verdünnter Schwefelsäure allmähig und vorsichtig stark an, verdampft in einer kleinen Porzellanschale, prüft die stark eingeeengte Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure, ob die Menge der letzteren hingereicht hat, alle Salpetersäure und salpetrige Säure auszutreiben, und erhitzt zuletzt vorsichtig, bis schwere Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu entweichen beginnen. — Man fügt alsdann nach dem Erkalten etwas einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in Wasser zu, erwärmt, bis der Ueberschuss der letzteren entwichen ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ist Arsen dagegen, so entsteht ein gelber Niederschlag. Man filtrirt ihn, sobald er sich vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Ammon und verfährt mit der Lösung zur Gewichtsbestimmung des Arsens nach 5 (297).

7. Reduction des Schwefelarsens.

Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, 300 welche den Schlussstein des Beweises von der Anwesenheit des Arsens liefern soll, muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. — Man bedient

sich hierzu am sichersten und besten der in §. 131. 12 (S. 134) empfohlenen Methode, d. h. man schmelzt die mit Cyankalium und Soda gemengte Arsenverbindung im langsamen Kohlensäurestrom. Dieses Verfahren ist gerade deshalb für gerichtliche Fälle so geeignet, weil es neben dem Vorzug grosser Genauigkeit sichere Gewähr gegen jede Verwechselung des Arsens mit einem anderen Körper (namentlich Antimon) bietet.

Zur Reduction kann man geradezu das erhaltene Schwefelarsen verwenden. Man nimmt aber wo möglich nicht die ganze Menge des in dem Schälchen enthaltenen, durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnenen Rückstandes, sondern nur einen Theil derselben, um die Reduction nöthigenfalls mehrmals wiederholen zu können. — Ist der Rückstand so gering, dass man Theilchen desselben nicht wohl herausnehmen kann, so löst man denselben in einigen Tropfen Ammon, fügt ein Paar Körnchen kohlsaures Natron zu, verdampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verwendet zur Reduction Theilchen dieser Masse.

Otto¹⁾ empfiehlt nicht das Schwefelarsen, sondern die daraus zu 301 erhaltende Arsensäure der Reduction mit Cyankalium zu unterwerfen. Man dampft, nach ihm, über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt zerriebenes kohlsaures Natron hinzu, so dass eine alkalische Masse entsteht, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen. Diese Masse ist dann trefflich zur Reduction geeignet. — Ich kann diesen Ausspruch Otto's vollkommen bestätigen, doch will ich nochmals nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass der Rückstand schlechterdings keine Spur von Salpetersäure oder salpetersaurem Salz mehr enthalten darf, widrigenfalls beim Glühen mit Cyankalium eine Verpuffung entstehen und der Versuch misslingen würde.

Nach beendigter Operation schneidet man die Reductionsröhre bei 302 c ab, hebt den vorderen, den Arsenspiegel enthaltenden Theil auf, den

Fig. 30.



hinteren aber übergiesst man in einem Cylinder mit Wasser, filtrirt nach dem Aufweichen der Salzmasse die Lösung ab, versetzt letztere mit Salzsäure, bis sie sauer ist, fügt noch etwas Schwefelwasserstoff hinzu und

¹⁾ Anleitung zur Ausmittlung der Gifte von Dr. Fr. Jul. Otto. S. 36.

beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. — Hat man das Schwefelarsen als solches reducirt, so wird in der Regel ein geringer gelber Niederschlag entstehen; wären Antimonspuren zugegen gewesen, so würde der Niederschlag orangefarben und in kohlsaurem Ammon unlöslich sein. — Nachdem alle löslichen Salze der geschmolzenen Masse ausgezogen sind, untersucht man den vielleicht gebliebenen metallischen Rückstand nach §. 133. 1 auf Zinn- und Antimon-Spuren (denn nur Spuren dieser beiden Metalle können sich, wenn man das angegebene Verfahren genau befolgt hat, hier vorfinden). Sollten dieselben irgend erheblich sein, so müsste in Betreff der Gewichtsbestimmung des Arsens eine entsprechende Correction vorgenommen werden.

8. Untersuchung der aufbewahrten Rückstände auf anderweitige Metalle der fünften und sechsten Gruppe.

a) Rückstand I, vergl. §. 223 1 (290).

303

Derselbe kann namentlich Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd, möglichenfalls auch Zinnoxid enthalten.

Man äschert denselben in einer Porzellanschale ein, verbrennt die Kohle mit Hülfe von etwas salpetersaurem Ammon, zieht den Rückstand mit Wasser aus, trocknet den unlöslichen Rückstand und schmelzt ihn mit Cyankalium in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten erschöpft man die Masse mit Wasser, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und verfährt überhaupt nach §. 179.

b) Rückstand II, vergl. §. 223. 3 (292).

304

Der bei der Reinigung des rohen Schwefelwasserstoffniederschleges mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhaltene kohlige Rückstand, welcher namentlich Blei, Quecksilber und Zinn, aber auch Wismuth und Antimon enthalten kann, wird mit Königswasser andauernd erhitzt. Nach dem Abfiltriren wäscht man den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Salzsäure zugefügt hat. — Das durch die Waschwasser verdünnte Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden Niederschlag nach §. 189., den in Königswasser unlöslichen Rückstand äschert man ein, schmelzt die Asche mit Cyankalium und verfährt mit der Schmelze wie in 8. a (303).

c) Rückstand III, vergl. §. 223. 6 (298).

305

Der in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag ist auf die Metalle der Gruppe V nach §. 191 zu prüfen.

d) Rückstand IV, vergl. 223. 6 (299).

306

Derselbe kann Zinn und Antimon, auch wohl Kupfer enthalten. Man behandelt denselben nach §. 190. 2. b (123). Wenn er schwarz

(kupferoxydhaltig) gewesen sein sollte, so behandelt man die reducirten Metalle nach §. 179.

9. Untersuchung des aufbewahrten Filtrates auf Metalle der vierten und dritten Gruppe, namentlich auf Zink und Chrom.

a) Die in §. 223. 2 (291) vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist oben bereits mit Schwefelammonium versetzt worden. Hierdurch wird in der Regel ein Niederschlag entstanden sein, welcher aus Schwefeleisen und phosphorsaurem Kalk besteht, aber auch Schwefelzink enthalten kann. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, löst ihn durch Erwärmen mit Salzsäure auf, kocht mit Salpetersäure, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, fügt nöthigenfalls noch so viel Eisenchlorid zu, dass in einer Probe kohlen-saures Natron einen bräunlichgelben Niederschlag giebt, neutralisirt fast mit kohlen-saurem Natron, fällt mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt den alles Eisenoxyd und alle Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, fällt mit verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus, filtrirt, macht mit Ammon alkalisch und fällt etwaiges Zink mit Schwefelammonium. — Wie der Niederschlag weiter geprüft werden kann, ist aus §. 105 bekannt.

b) Die in 9. a (307) von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit würde etwa anwesendes Chrom enthalten. Wollte man es nachweisen, so wäre die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand mit 3 Thln. Salpeter und 1 The. kohlen-saurem Natron zu mengen und in einen mässig glühenden hessischen Tiegel einzutragen. Kocht man die erkaltete Masse mit Wasser, so erscheint, bei Anwesenheit von Chrom, die Flüssigkeit gelb von chromsaurem Alkali. In Betreff weiterer Nachweisung vergl. §. 138.

II. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure.

§. 224.

Hat eine wirkliche oder muthmaassliche Vergiftung mit Blausäure stattgefunden und soll dieselbe aus Speisen oder dem Inhalte eines Magens abgeschieden und nachgewiesen werden, so ist es vor Allem nöthig, rasch zu handeln, da die Blausäure als ein leicht zersetzbarer Körper sich sonst zerlegen kann. Die Zersetzung erfolgt übrigens doch nicht so gar schnell und namentlich dauert es längere Zeit, bis sich alle Blausäure zersetzt hat ¹⁾.

¹⁾ So gelang es mir, aus dem Magen eines Mannes, der sich bei heisser Sommer-

Wenngleich sich nun die Blausäure schon mit ziemlicher Gewissheit, selbst bei kleinen Mengen, durch den Geruch erkennen lässt, so kann dies doch niemals als hinlänglicher Beweis ihrer Anwesenheit gelten. Man muss sie vielmehr stets abscheiden und in bekannte Verbindungen überführen, um den Beweis ihrer Anwesenheit zu liefern.

Die im Folgenden angegebene Methode beruht auf der Destillation der angesäuerten Masse und der Nachweisung der Blausäure im Destillate. — Da nun die nicht giftigen Salze, Ferro- oder Ferridcyankalium, dieser Operation unterworfen, ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat liefern, so muss man — wie Otto treffend bemerkt — zunächst prüfen, ob nicht etwa eines dieser Salze zugegen ist. — Man rührt zu dem Ende eine kleine Portion der zu untersuchenden Masse mit Wasser an, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft eine Probe desselben mit Eisenchlorid, eine zweite mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht weder in der einen, noch in der anderen ein blauer Niederschlag, so sind lösliche Ferro- oder Ferridcyanverbindungen nicht zugegen, und man kann mit voller Beruhigung den folgenden Weg einschlagen.

Man prüft zunächst die Reaction der zu untersuchenden, nöthigen- falls mit Wasser angerührten Masse, fügt, falls sie nicht schon stark sauer ist, so viel Weinsteinsäurelösung zu, bis Lackmus stark geröthet wird, bringt das Ganze in eine Retorte, befestigt dieselbe so, dass ihr Bauch in einem eisernen oder kupfernen Kessel sich befindet, ohne den Boden zu berühren, welchen man übrigens der Vorsicht halber mit einem Tuche bedeckt, füllt den Kessel mit einer Chlorcalciumlösung und erhitzt diese, so dass der Inhalt der Retorte, deren Hals man aufwärts richtet, in ein gelindes Sieden kommt. Die übergehenden Dämpfe leitet man mit Hülfe einer gut eingepassten, in ganz stumpfem Winkel gebogenen Röhre durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einem kleinen tarirten Kölbchen auf. Sobald etwa ein Loth überdestillirt ist, nimmt man das erste Kölbchen weg und ersetzt es durch einen ebenfalls tarirten etwas grösseren Kolben.

Man wägt nun das erste Destillat und prüft dasselbe wie folgt:

- a) Ein Viertel versetzt man mit etwas Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, fügt eine kleine Menge Eisen- vitriollösung, der man ein wenig Eisenchlorid zugemischt hat, hinzu, digerirt einige Minuten in sehr gelinder Wärme und übersättigt endlich mit Salzsäure. Entsteht ein blauer Niederschlag, so ist relativ viel, entsteht eine blaugrüne Lösung, aus der sich bei längerem

witterung mit Blausäure vergiftet hatte, und dessen Eingeweide mir erst nach 36 Stunden zur Untersuchung übergeben wurden, noch eine beträchtliche Menge Blausäure abzuscheiden; — ebenso liess sich in dem mit dem Blute vereinigten Mageninhalt eines Hundes, welcher mit einer ganz geringen Menge officineller Blausäure vergiftet worden war, dieselbe noch nachweisen, nachdem derselbe 24 Stunden bei heisser Sommerwitterung gelegen hatte.

- Stehen blaue Flöckchen abscheiden, so ist relativ wenig Blausäure in dem Destillate.
- b) Ein Viertel behandelt man nach §. 155. 7, um die Blausäure in die Form von Schwefelcyaneisen überzuführen. — Da aber das Destillat leicht Essigsäure enthalten kann, so versäume man nicht, zuletzt noch etwas mehr Salzsäure zuzufügen, um dem schädlichen Einfluss des essigsauren Ammons zu begegnen. 312
- c) Hat man durch die Versuche a und b die Gegenwart der Blausäure erwiesen, und soll nun auch deren Menge annäherungsweise bestimmt werden, so destillirt man zunächst weiter, so lange noch eine blausäurehaltige Flüssigkeit übergeht, vereinigt die Hälfte des Inhalts der zweiten Vorlage mit der noch vorhandenen Hälfte des erst übergegangenen Destillats, versetzt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, sodann mit Ammon bis zum Vorwalten, endlich mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, lässt den entstandenen Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn aufs Vollständigste bei 100° und wägt ihn. — Man glüht ihn hierauf in einem Porzellantiegelchen, zur Zerstörung des Cyansilbers, schmelzt den Rückstand mit kohlsaurem Natronkali (zur Zersetzung etwa beigemengten Chlorsilbers), kocht die Masse mit Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Gewicht des etwa niedergefallenen Chlorsilbers und zieht es von dem Gesamtgewicht des Chlor- und Cyansilbers ab. Aus der Differenz ergibt sich alsdann die Menge des letzteren; multiplicirt man das Cyansilber mit 0,2017, so findet man die Menge der ihm entsprechenden wasserfreien Blausäure, und multiplicirt man diese wiederum mit 2 (es wurde ja nur $\frac{1}{2}$ zur Bestimmung verwendet), so erfährt man die Quantität der im Ganzen vorhanden gewesenen Blausäure. 313

Statt dieses indirecten Verfahrens kann man auch folgendes directe wählen: Man bringt die zur Quantitätsbestimmung der Blausäure bestimmte Hälfte des Destillates mit gepulvertem Borax in eine Retorte, destillirt bis auf einen kleinen Rest ab und bestimmt im Destillat die Blausäure als Cyansilber. Chlorwasserstoffsäure kann in diesem Destillate nicht mehr enthalten sein, da dieselbe durch das Natron des Boraxes zurückgehalten worden ist (Wackendorfer). 314

III. Verfahren zur Ausmittlung des Phosphors.

§. 225.

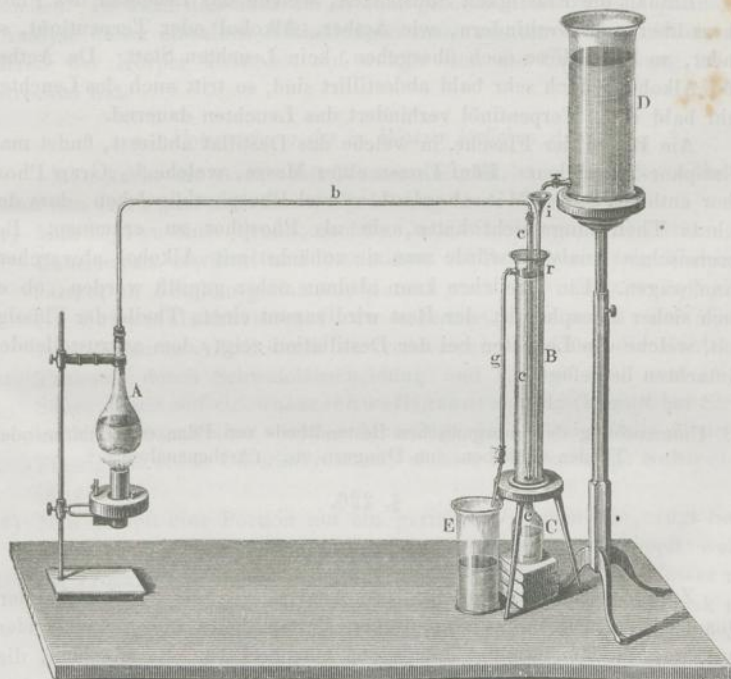
Seitdem der Phosphorbrei zur Vertilgung der Mäuse etc. in Gebrauch gekommen, auch die giftige Wirkung der Zündmasse der Streichhölzchen genugsam bekannt geworden ist, hat es an Versuchen 315

nicht gefehlt, den Phosphor zum Giftmorde zu verwenden. Es wird daher dem Chemiker zuweilen die Aufgabe gestellt, Phosphor im Mageninhalt oder in Speisen nachzuweisen. Dass hierbei sein ganzes Augenmerk darauf gerichtet sein muss, den Phosphor in freiem Zustande abzuschneiden oder solche Reactionen hervorzurufen, welche auf die Anwesenheit freien Phosphors schliessen lassen, liegt nahe, da ja das Auffinden von Phosphor in Form phosphorsaurer Salze ohne alle Bedeutung sein würde, insofern solche in Thier- und Pflanzen-Organismen stets vorkommen.

E. Mitscherlich, welcher über die vorliegende Frage die neueste Arbeit geliefert hat¹⁾, empfiehlt die im Nachstehenden beschriebene Methode als die einfachste und beste²⁾.

Man versetzt die zu prüfende Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* der Destillation. Mit

Fig. 31.



dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *b* in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccc*, welches durch den Boden des Cylin-

¹⁾ Journal für prakt. Chemie Bd. 66. S. 238.

²⁾ Ich habe dieselbe bei vorgenommener Prüfung in allen Beziehungen bewährt gefunden.

ders *B*, worin es mit einem Kork *a* befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefässe *D* lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter *i* fließen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; das erwärmte Kühlwasser fließt durch *g* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $\frac{1}{40}$ Gran Phosphor, also nur $\frac{1}{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten Statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Terpentinöl verhindert das Leuchten dauernd.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfließt, findet man 317 Phosphor-Kügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche $\frac{1}{3}$ Gran Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen. Bei forensischen Analysen würde man sie zunächst mit Alkohol abwaschen, dann wägen. Ein Theilchen kann alsdann näher geprüft werden, ob es auch sicher Phosphor ist, der Rest wird sammt einem Theile der Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, dem auszustellenden Gutachten beigelegt.

3. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse.)

§. 226.

A. Darstellung der Asche.

Zum Zwecke einer qualitativen Analyse genügt es, eine kleinere 318 Quantität der auf ihre unorganischen Bestandtheile zu untersuchenden, aufs Sorgfältigste gereinigten Substanz einzuäschern. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Muffel von Thon, kann aber auch ganz gut in einem schief gestellten hessischen Tiegel, unter Umständen auch in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale, ausgeführt werden. Die Hitze muss stets gemässigt sein, damit nicht einzelne Bestandtheile, namentlich Chlorometalle, sich verflüchtigen. Es ist nicht immer nothwendig, das Verbrennen so lange fortzusetzen, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei Aschen,

welche viel schmelzbare Salze enthalten, z. B. bei der Asche der Rübenmelasse, ist es vielmehr besser, nach dem vollständigen Verkohlen die Masse mit Wasser auszukochen und den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand alsdann weiter einzuzäschern. — Ausführlich ist dieser Gegenstand besprochen in meiner Anleitung zur quantitativ. chem. Analyse, dritte Auflage S. 504.

B. Untersuchung der Asche.

Da qualitative Aschenanalysen entweder zur Uebung, oder aber zur Feststellung des allgemeinen Charakters einer Asche, sowie zur Ermittlung des Zustandes, in welchem die oder jene Bestandtheile sich befinden, wohl auch zur annähernden Bestimmung ihrer Quantität — so weit dies durch Schätzung geschehen kann — ausgeführt werden, so ist es in der Regel am besten, den in Wasser und den nur in Salzsäure löslichen Antheil, sowie einen in beiden unlöslichen Rückstand gesondert zu untersuchen. Es kann dies auch um so eher geschehen, als sich die qualitative Analyse dieser einzelnen Abtheilungen rasch ausführen lässt, indem der Kreis der Körper klein ist, auf welche sich die Untersuchung zu erstrecken hat.

a. Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.

Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt und prüft, während man den Rückstand auswäscht, die Lösung also:

- 1) Man fügt zu einer Probe, nachdem man sie erhitzt hat, Salzsäure im Ueberschuss, erwärmt und lässt stehen. — Aufbrausen zeigt Kohlensäure, an Alkalien gebunden; Geruch nach Schwefelwasserstoff giebt ein Schwefelalkalimetall zu erkennen, entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle. — Trübung durch Schwefelabscheidung und Geruch nach schwefliger Säure deutet auf ein unterschwefligsaures Salz (kommt bei Steinkohlenasche zuweilen vor). — Man fügt der, nöthigenfalls filtrirten, Flüssigkeit etwas Chlorbaryum zu; weisser Niederschlag: Schwefelsäure.
- 2) Man dampft eine Portion auf ein geringes Volumen ein, fügt Salzsäure zu bis sauer (Aufbrausen: Kohlensäure), verdampft weiter zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Rückstand: Kieselsäure. Man filtrirt ab, fügt Ammon, Salniak und schwefelsaure Magnesia zu; weisser Niederschlag: Phosphorsäure. Statt dieser Reaction kann man auch die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Natron versetzen und dann vorsichtig Eisenchlorid zutropfeln, oder auch die Prüfung mit molybdänsaurem Ammon vornehmen (§. 143).
- 3) Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammon zu; bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelsilber (von

einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschwefligsauren Salze herrührend); man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte, Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis genau neutral. Entsteht hierdurch ein hellgelber Niederschlag, so ist in 2 gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser, als zweibasische vorhanden. Man fügt jetzt mehr Salpetersäure zu. Hierdurch lösen sich die phosphorsauren Silberniederschläge. Ist aber Chlor [Jod¹⁾, Brom] zugegen, so bleibt ein Niederschlag oder eine Trübung.

- 4) Man versetzt eine Portion, nachdem man sie mit Salzsäure sauer, dann mit Ammon wieder alkalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und lässt stehen. Weisser Niederschlag: Kalk. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron; krystallinischer Niederschlag, oft erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Magnesia. (Magnesia findet sich oft in deutlich nachweisbarer, Kalk nur in höchst geringer Menge, auch dann, wenn kohlen saure und phosphorsaure Alkalien zugegen sind.)
- 5) Auf Kali und Natron prüft man nach §. 195.

b. *Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.*

Die mit Wasser erschöpfte Substanz erwärmt man (wenn sie noch viel Kohle enthielt, nach weiterem Einäschern) mit Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure, an alkalische Erden gebunden; Chlorentwicklung: Manganoxycyd), verdampft das Ganze zur Trockne, erhitzt etwas stärker, um die Kieselsäure abzuschneiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab.

- 1) Man prüft mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch ein anderer als rein weisser Niederschlag, so ist derselbe nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse zu prüfen. (Die Pflanzenaschen enthalten zuweilen Kupfer; wenn die Gewächse mit durch salpetersaures Bleioxyd geruchlos gemachten Excrementen gedüngt wurden: Blei etc.)
- 2) Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit kohlen saurem Natron, so lange sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst, dann mit essigsäurem Natron und etwas Essigsäure. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxycyd. Ist die Flüssigkeit, in welcher derselbe suspendirt ist, röthlich, so ist mehr Eisenoxycyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. (Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxycyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphorsäure.) Man erhitzt nunmehr zum Kochen (sollte hierdurch die Flüssigkeit nicht farblos

¹⁾ Um das Jod in Wasser-Pflanzen nachzuweisen, taucht man dieselben in schwache Kalilauge (Chatin), trocknet sie, äschert sie ein und prüft die wässrige Lösung, wie oben §. 211. 2. c. β. aa. (258) angegeben.

werden, so müsste noch etwas essigsäures Natron zugefügt werden), filtrirt heiss ab, versetzt das Filtrat, nach Zusatz von Ammon mit gelblichem Schwefelammonium in einem zu verschliessenden Kolben, filtrirt einen nach längerem Stehen etwa entstandenen Niederschlag ab, prüft ihn vor dem Löthrohre auf Mangan, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit aber, wie üblich, auf Kalk und Magnesia, §. 226. B. a. 4 (323).

c. *Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.*

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält:

- 1) die bei der Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure; 326
- 2) die an und für sich in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche. Diese sind bei den meisten Aschen: Sand, Thon, Kohle; somit Substanzen, welche in Folge mangelhafter Reinigung oder Verbrennung der Pflanzen zugegen sind, oder vom Tiegel herrühren. Nur bei den sehr kieselsäurereichen Aschen der Getreidehalme etc. kommt es vor, dass ein Theil der eigentlichen Asche durch Salzsäure nicht völlig zersetzt wird.

Man kocht zunächst den ausgewaschenen Rückstand mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss; wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrat die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure nach. War nun die Asche eine solche, welche durch Salzsäure zerlegt wurde, so kann man in der Regel die Untersuchung als beendet betrachten (denn nur selten wird es von Interesse sein, die zufälligen Beimischungen von Thon und Sand durch Aufschliessen genauer zu untersuchen); war aber die Asche eine sehr kieselsäurereiche, von der zu vermuthen ist, dass sie durch Salzsäure nicht ganz zersetzt wurde, so dampft man den in kohlensaurer Natronlösung unlöslichen Rückstand zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne ein. Hierdurch werden die Silicate der Asche zersetzt, etwaiger Sand aber nur wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne etc., und verfährt überhaupt genau nach b (324), zur Auffindung der Alkalien aber benutzt man die andere Hälfte des Rückstandes. Vergl. §. 205. 2 (228).

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

Zu §§. 173 — 176.

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers, besonders wenn er kein Gemenge ist, lässt sich, wie oben bemerkt, in vielen Fällen ein gewisser Schluss auf seine Natur im Allgemeinen machen. Hat man z. B. einen weissen Körper, so schliesst man, es sei kein Zinnober; hat man einen sehr leichten, so vermuthet man, es sei keine Bleiverbindung u. s. w. — Solche Schlüsse führen häufig schneller zum Ziele und sind daher zulässig und rätlich, so lange sie in ihrer Allgemeinheit bleiben. Treten sie aber aus dieser heraus, so wird daraus leicht ein Rathen, es entstehen vorgefasste Meinungen, welche fast immer, indem sie für alle eintretenden widersprechenden Reactionen blind machen, zu falschen Resultaten führen.

Um das Verhalten einer Substanz in höherer Temperatur zu prüfen, kann man sich auch wohl kleiner Löffel von Eisen oder des Platinbleches bedienen, doch liefert der Versuch in der Glasröhre meist ein anschaulicheres Resultat und lässt flüchtige Körper weniger leicht übersehen, auch ihrer Natur nach besser beurtheilen. Zuweilen ist es auch zweckmässig, eine Probe des Körpers in einer schief gehaltenen kurzen, oben und unten offenen Glasröhre zu erhitzen, um seine etwaigen Oxydationsproducte kennen zu lernen; so entdeckt man z. B. auf diesem Wege leicht kleine Mengen eines Schwefelmetalles (§. 156. 6). — Bei Mineralien fügt man zu den übrigen Prüfungen auf trockenem Wege zweckmässig noch die auf Fluor (§. 147. 8).

Hinsichtlich der einleitenden Prüfung mit dem Löthrohre ist als wohl zu beachtend hinzuzufügen, dass der Anfänger, so lange ihm die bei Löthrohrversuchen so unentbehrliche Uebung und der dadurch sich bildende

richtige Blick fehlt, aus den pyrochemischen Versuchen nicht zu viel schliesse. Es geschieht gar leicht, dass, wenn man an einem schwachen Beschlage mit Bestimmtheit ein Metall erkennen will, oder wenn man sich durch nicht eintretende Reduction, nicht erfolgende Färbung mit Kobaltsolution u. s. w. für überzeugt hält, dieser oder jener Körper könne nicht zugegen sein, Irrungen und Uebersehen einzelner Bestandtheile die Folge sind, indem zwar die Erscheinungen meist untrüglich, ihre Hervorbringung aber nicht immer leicht ist, auch zufällige Umstände die Reactionen modificiren.

und Endlich ist noch als eine Erfahrungssache zu erwähnen, dass viele Anfänger, in der Meinung, sie würden durch die eigentliche Untersuchung die Natur der Substanz schon zu ermitteln wissen, die einleitende Prüfung zur Ersparung von Zeit und Mühe ganz vernachlässigen. Anstatt die Unklugheit dieser Ansicht nachzuweisen, bemerke ich nur beispielsweise, dass man in solcher Meinung Befangene stundenlang nach allen organischen Säuren suchen sieht, bis sie endlich finden, dass gar keine zugegen ist. Alles bloss, um Zeit und Mühe zu ersparen!

II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w.

Zu §§. 177 — 179.

Kör-
merkt,
neinen
es sei
es sei
neller
ihrer
laraus
immer,
achen,

Wenn man die Charakteristik der im §. 177 aufgestellten Classen, in welche wir die Körper, mit Ausnahme der regulinischen Metalle, nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln bringen, betrachtet, so scheinen sie schärfer begrenzt, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Unbestimmtheit rührt von den auf der Grenze stehenden, von den schwer löslichen Körper her und giebt dem Anfänger oft zu Irrungen Veranlassung. Es soll daher über diese Eintheilung im Allgemeinen Einiges hinzugefügt werden.

rufen,
leches
cha-
auch
ässig,
unten
ducte
leine
man
die

Am schwierigsten ist es, genau festzustellen, welche Körper man als in Wasser lösliche, welche als unlösliche zu betrachten habe, da die Zahl der in Wasser schwer löslichen besonders gross und die Uebergänge sehr allmähig sind. Der schwefelsaure Kalk, in 430 Theilen löslich, könnte vielleicht als Grenze dienen, da er in wässriger Lösung durch die scharfen Reagentien, welche wir für Kalk und Schwefelsäure besitzen, noch mit grosser Sicherheit erkannt werden kann.

wohl
e bei
lende

Prüft man eine wässrige Flüssigkeit durch Abdampfen einiger Tropfen auf Platinblech, ob sie einen festen Körper aufgelöst enthält, so bleibt oft ein ganz unbedeutender Rückstand, der über den zu ziehenden Schluss in Zweifel lässt. In diesem Falle prüft man erstens die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapieren, zweitens setzt man zu einem Theilchen derselben einen Tropfen Chlorbaryumlösung, und endlich zu einem anderen etwas kohlen-saures Natron. Entsteht durch diese Reagentien keine Veränderung, und ist die Flüssigkeit zugleich neutral, so hat man

nicht nöthig, dieselbe auf Basen oder Säuren weiter zu untersuchen. Man kann überzeugt sein, dass der Körper, von welchem der beim Verdampfen bleibende Rückstand herrührte, besser bei den in Wasser unlöslichen aufzufinden sei, da sowohl die Säuren als die Basen, welche vorzugsweise schwer lösliche Verbindungen bilden, durch die angewendeten Reagentien mit Empfindlichkeit angezeigt werden.

Hat Wasser irgend Etwas aufgelöst, so thut der Anfänger stets am besten, diese Lösung in Bezug auf Basen und Säuren für sich zu untersuchen, da ein solches Verfahren leichter die Natur der vorhandenen Verbindung erkennen lässt und grössere Sicherheit gewährt; zwei Vorzüge, die leicht die Unannehmlichkeit, in wässriger und saurer Lösung zuweilen auf denselben Stoff zu stossen, aufwiegen.

In Wasser unlöslich, aber in Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind, freilich mit Ausnahmen, die phosphorsauren, arseniksauren, arsenigsauren, borsaauren, kohlsauren und oxalsauren Erd- und Metallsalze; ferner verschiedene weinsteinsäure, citronensäure, äpfelsäure, benzoësaure und bernsteinsäure Salze, die Oxyde und Schwefelverbindungen der schweren Metalle, Thonerde, Magnesia, viele Jod- und Cyanmetalle u. s. w. Diese Verbindungen werden nun zwar fast alle, wenn nicht durch verdünnte, doch durch concentrirte kochende Salzsäure zersetzt (die Ausnahmen siehe §. 201), jedoch entstehen dadurch bei Anwesenheit von Silberoxyd unlösliche, bei Gegenwart von Quecksilberoxydul und Blei aber schwer lösliche Producte. Bei Anwendung von Salpetersäure findet dies nicht Statt, daher man oft mit dieser eine vollständige Auflösung erhält, wenn Salzsäure einen Rückstand lässt. Salpetersäure lässt dagegen, ausser den in einfachen Säuren überhaupt unlöslichen Körpern, Antimonoxyd, Zinnoxid, Bleisuperoxyd etc. zurück und löst manche andere mehr oder minder vollkommen.

In Wasser nicht lösliche Substanzen behandelt man somit kurz ausgedrückt also: Man sucht sie in verdünnter oder concentrirter kalter oder kochender Salzsäure zu lösen; gelingt dies nicht oder nicht vollständig, so versucht man die Lösung einer anderen Portion mit Salpetersäure zu bewirken; gelingt dies auch nicht, so behandelt man den Körper mit Königswasser, welches namentlich für Schwefelmetalle ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel abgiebt. — Die Untersuchung der salzsauren oder salpetersauren Lösung einerseits, und der in Königswasser andererseits gesondert vorzunehmen, ist in den meisten Fällen weder nothwendig, noch auch zweckmässig.

In Bezug auf die Auflösung regulinischer Metalle und Legirungen ist zu bemerken, dass sich beim Kochen derselben mit Salpetersäure häufig weisse Niederschläge bilden, auch wenn kein Zinn und Antimon zugegen ist. Diese Niederschläge werden von Anfängern öfters mit den Oxyden der eben genannten Metalle verwechselt, obgleich sie ein ganz anderes Ansehen haben. Es sind salpetersaure Salze, welche in der vorhandenen Salpetersäure schwer löslich, in Wasser hingegen leicht löslich

sind.
Zinn
in W

A.

welch
sen i
angef
der t
meine
schei
nung
ausei
gen,
vorau
genor
habe,
Viele
ständ
lich i
dingu
Schlü
gegel
ich a
J
zur T
Schw
Am m
selbe,
spielt
I
säure
ren lö
der al
dem C
in Au

sind. Bevor man also aus einem ungelösten weissen Rückstande auf Zinn oder Antimon schliesst, ist wohl zu prüfen, ob sich derselbe nicht in Wasser löst.

III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung.

Zu §§. 180 — 201.

A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.

a. Auffindung der Basen.

Wir haben oben in dem dritten Abschnitte der ersten Abtheilung, welcher von dem Verhalten der Körper zu Reagentien handelt, die Basen in sechs Gruppen getheilt und an den betreffenden Stellen bereits angeführt, wie man die in diese Gruppen gehörenden Basen von einander trennt oder neben einander erkennt. Diese Gruppen sind im Allgemeinen dieselben, in welche wir die Basen bei dem Gange der Analyse scheiden. Auf dieser Trennung in Gruppen und auf der Einzelerkennung der gruppenweise geschiedenen Metalle beruht der §. 180 — 196 auseinandergesetzte Gang der Analyse zur Untersuchung von Verbindungen, in welchen sämtliche hier überhaupt in Betracht kommende Basen vorausgesetzt werden. — Es wurde daselbst lediglich darauf Rücksicht genommen, eine praktische Anleitung zu geben, wie man zu verfahren habe, wenn man wirklich analysiren will. Da dieses Zweckes halber Vieles aufgenommen werden musste, was zum rein theoretischen Verständnisse nicht nothwendig und zur schnellen Uebersicht eher hinderlich ist, und da Verständniss und Uebersicht als die unerlässlichsten Bedingungen zu erfolgreicher Arbeit erscheinen, so soll hier kurz der Schlüssel zu obigem Verfahren, was die Scheidung in Gruppen betrifft, gegeben werden. In Bezug auf die Einzelerkennung der Basen verweise ich auf das §. 87 — 133 in den Zusätzen und Bemerkungen Gesagte.

Die allgemeinen Reagentien, deren wir uns im Gange der Analyse zur Trennung der Basen in Hauptgruppen bedienen, sind: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammon. Die Reihenfolge, in welcher sie angewendet werden, ist dieselbe, in der sie eben aufgezählt worden sind. Das Schwefelammonium spielt eine doppelte Rolle.

Nehmen wir an, wir hätten sämtliche Basen, arsenige und Arsen-säure und endlich phosphorsauren Kalk (der uns als Typus der in Säuren löslichen, durch Ammon unverändert abgeschieden werdenden Salze der alkalischen Erden dienen mag), d. h. alle Körper, welche wir oben bei dem Gange zur Auffindung der Basen berücksichtigt haben, gleichzeitig in Auflösung.

Chlor bildet nur mit Silber und Quecksilber unlösliche Verbindungen, Chlorblei ist in Wasser schwer löslich. Das unlösliche Chlorquecksilber entspricht dem Quecksilberoxydul. Setzen wir daher zu unserer Auflösung:

1) *Salzsäure,*

so entfernen wir aus der Lösung die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe, namentlich alles Silberoxyd und alles Quecksilberoxydul. Je nach der Concentration der Lösung fällt vielleicht auch ein Theil des Bleies als Chlorblei nieder. Das Letztere ist an und für sich unwesentlich, da jedenfalls eine zur Erkennung des Bleies genügende Menge in Lösung bleibt.

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung, welche eine freie Mineralsäure enthält, die Oxyde der fünften und sechsten Gruppe vollständig nieder, da die Verwandtschaft der metallischen Radicale der genannten Oxyde zum Schwefel nebst der des Wasserstoffs zum Sauerstoff so gross ist, dass sie die zwischen Metall und Sauerstoff, sammt der zwischen dem Oxyde und einer starken Säure bestehenden, überwindet, auch wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. — Alle anderen Basen aber werden unter den angegebenen Umständen nicht gefällt, und zwar die der ersten, zweiten und dritten Gruppe deswegen nicht, weil sie keine in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen bilden, die der vierten Gruppe aber aus dem Grunde nicht, weil die Verwandtschaft der metallischen Radicale derselben zum Schwefel, sammt der des Sauerstoffs zum Wasserstoff nicht gross genug ist, die des Metalls zum Sauerstoff und des Oxyds zu einer starken Säure zu überwinden, wenn die letztere im Ueberschuss vorhanden ist.

Setzen wir daher zu unserer Lösung, aus welcher wir mit Salzsäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul bereits vollständig entfernt haben und in welcher sich noch Salzsäure im freien Zustande befindet:

2) *Schwefelwasserstoff,*

so entfernen wir aus derselben den Rest der Oxyde der fünften und die Oxyde der sechsten Gruppe, also Blei-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Cadmiumoxyd, sowie Gold- und Platinoxid, Zinnoxidul, Zinn- und Antimonoxid, arsenige Säure und Arseniksäure. Alle übrigen Oxyde bleiben in Lösung, und zwar entweder unverändert, oder auf eine niederere Oxydationsstufe zurückgeführt, wie z. B. Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w.

Die den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben die Eigenschaft, sich mit basischen Schwefelmetallen (den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) zu in Wasser löslichen Schwefelsalzen zu verbinden; die den Oxyden der fünften Gruppe ent-

spre
nur i
Schw
Schw
Schw
samm
Schw

so bl
ungel
felp
arse
diese
was
nehm
Säur
felan
zerle
und i
setzt
Schw
Wass
stoff
den,
hält.
ihrer

die a
Schw
Schw
ten C
hätte
spre
wir
weg,
stoff

welc
nöthi
dure
Mag

sprechenden Schwefelverbindungen haben diese Eigenschaft nicht oder nur in beschränkterem Maasse (Quecksilbersulfid verbindet sich mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium, aber nicht mit Schwefelammonium; Schwefelkupfer löst sich ein wenig in Schwefelammonium, aber nicht in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium). — Behandeln wir daher die sämmtlichen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle

3) mit *Schwefelammonium* (beziehungsweise *Schwefelnatrium*),

so bleiben Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfid ungelöst, die übrigen Sulfide lösen sich als Schwefelgold-, Schwefelplatin-, Schwefelantimon-, Schwefelzinn-, Schwefelarsen-Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) auf und werden aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure entweder unverändert, oder, was Zinn- und Antimonsulfür betrifft, als höhere Schwefelungsstufen (sie nehmen vom gelben Schwefelammonium Schwefel auf) gefällt. Die Säure zersetzt nämlich das gebildete Sulfosalz. Die Sulfobase (Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) wird auf Kosten der Bestandtheile zerlegten Wassers in eine Sauerstoffbase (Ammoniumoxyd oder Natron) und in Schwefelwasserstoff zerlegt, erstere verbindet sich mit der zugesetzten Säure, letzteres entweicht; — das frei gewordene elektronegative Schwefelmetall (die Sulfosäure) aber fällt nieder. (Ist die Säure eine Wasserstoffsäure, so tritt ihr Radical mit dem Ammonium, ihr Wasserstoff mit dem Schwefel zusammen.) Zugleich wird Schwefel abgeschieden, da das Schwefelammonium meist einen Ueberschuss desselben enthält. Er macht die Farbe der gefällten Schwefelmetalle heller, was bei ihrer Beurtheilung zu berücksichtigen ist.

Von den noch in Lösung befindlichen Oxyden blieben die Alkalien, die alkalischen Erden, Thonerde und Chromoxyd in Auflösung, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, oder weil ihre Salze durch Schwefelwasserstoff gar keine Veränderung erleiden; die Oxyde der vierten Gruppe aber würden durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sein, hätte die anwesende freie Säure es nicht verhindert; denn die ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen sind ja in Wasser unlöslich. Nehmen wir daher diese Bedingung des Nichtgefälltwerdens, die freie Säure, weg, machen wir also die Lösung alkalisch und fügen Schwefelwasserstoff hinzu, oder setzen wir

4) *Schwefelammonium*,

welches beides in sich vereinigt, zur Lösung (nachdem man — um unnöthige Schwefelwasserstoffentwicklung zu vermeiden — die freie Säure durch Ammon abgestumpft, auch nöthigenfalls — um die Fällung der Magnesia durch Ammon sicher zu hindern — noch Chlorammonium zu-

gefügt hat), so fallen die den Oxyden der vierten Gruppe entsprechenden Schwefelmetalle, also Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink nieder. Mit ihnen aber werden Thonerdehydrat, Chromoxydhydrat und phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen, und zwar deswegen, weil die Verwandtschaft des Ammoniumoxyds zu der Säure des Chromoxyd- oder Thonerdesalzes oder zu der, welche die Bedingung des Gelöstseins beim phosphorsauren Kalk ist, eine Wasserersetzung veranlasst, in Folge welcher sich eben aus Schwefelammonium und Wasser Ammoniumoxyd und Schwefelwasserstoff bildet. Ersteres verbindet sich mit der Säure, — der Schwefelwasserstoff, unfähig, sich mit den ihrer Säure beraubten Oxyden oder mit dem phosphorsauren Kalke zu verbinden, entweicht, — die Oxyde und das Kalksalz fallen nieder.

In Lösung sind uns jetzt nur noch die alkalischen Erden und die Alkalien geblieben. — Die neutralen kohlen-sauren Verbindungen der ersteren sind in Wasser unlöslich, die der letzteren löslich. Setzen wir daher

5) *kohlen-saures Ammon*

zu und erwärmen, um etwa gebildete saure kohlen-saure Salze zu zersetzen, gelinde, so müssten die alkalischen Erden sämmtlich niedergeschlagen werden. Es ist dies jedoch nur in Bezug auf Baryt, Strontian und Kalk wahr; von der Magnesia wissen wir, dass sie wegen ihrer Neigung, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen zu bilden, nur theilweise und bei Anwesenheit eines anderweitigen Ammonsalzes gar nicht niedergeschlagen wird. Um diese Unsicherheit ganz zu vermeiden, setzt man daher vor dem Zusatz des kohlen-sauren Ammons Salmiak zu, wenn solcher noch nicht in genügender Menge zugegen ist, damit dadurch die Fällung der Magnesia ganz und gar verhindert werde.

In Lösung haben wir jetzt noch Magnesia und die Alkalien. Von der Anwesenheit der ersteren überzeugen wir uns durch phosphorsaures Natron und Ammon; die Abscheidung derselben nehmen wir jedoch auf andere Weise vor, um keine Phosphorsäure, welche die weitere Analyse erschweren würde, ins Spiel zu bekommen. Man gründet sie darauf, dass die Magnesia im reinen Zustande unlöslich ist. Man glüht nämlich, um die Ammonsalze zu verjagen, und schlägt die Magnesia mit Baryterde nieder, wobei die Alkalien nebst dem gebildeten Barytsalze und dem überschüssig zugesetzten Aetz-baryt in Lösung bleiben. Durch Zusatz von kohlen-saurem Ammon werden die Barytverbindungen entfernt und die fixen Alkalien alsdann nebst dem gebildeten und dem im Ueberschuss zugesetzten Ammonsalz in Lösung erhalten. Entfernt man diese durch Glühen, so erhält man jene allein. — Diese Methode, den Baryt abzuscheiden, hat vor der mit Schwefelsäure den Vorzug, dass die Alkalien als Chlormetalle, welche Form zu ihrer Unterscheidung und Trennung die geeignetste ist, erhalten werden. — Da aber der kohlen-saure

Baryt
kohle
nach
saure
steht,

beach
Class
sein k
hange

gebra
schen
den o
man s
ren zu

— Le
durch
diener
der B
selber
Anwe
überz

hier a
überh
bunde

Arsen
Oxals
das F
Verbi
Salzsä
nöthig

so erf
angef
schlag
erken
währe
wesen

Baryt in Ammonsalzen etwas löslich ist und, mit Chlorammonium verdampft, kohlen-saures Ammon und Chlorbaryum liefert, so muss man in der Regel, nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, nochmals mit kohlen-saurem Ammon fällen, um eine barytfreie Lösung zu erhalten.

Zur Aufsuchung des Ammons endlich muss, wie sich von selbst versteht, eine neue Probe genommen werden.

b. Auffindung der Säuren.

Bevor man zur Untersuchung der Säuren und Salzbildner übergeht, beachtet man, welche überhaupt, je nach den gefundenen Basen und der Classe, in welche der Körper nach seiner Löslichkeit gehört, vorhanden sein können, damit man nicht unnöthige Versuche mache. Die im Anhange IV. zugefügte Tabelle wird dem Anfänger dabei von Nutzen sein.

Die allgemeinen Reagentien, welche wir zur Auffindung der Säuren gebrauchen, sind, wie sich aus dem Früheren ergibt, bei den unorganischen Säuren Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, bei den organischen Chlorcalcium und Eisenchlorid. Vor Allem muss man sich daher überzeugt haben, ob man bloss mit unorganischen Säuren zu thun hat, oder ob auch auf organische Rücksicht zu nehmen ist. — Letzteres aber ist stets der Fall, wenn sich der Körper beim Glühen durch Kohleabscheidung schwärzt. — Bei der Untersuchung auf Basen dienen uns die allgemeinen Reagentien dazu, die verschiedenen Gruppen der Basen wirklich zu trennen; bei den Säuren bedienen wir uns derselben in anderer Art, nämlich nur, um uns von der Abwesenheit oder Anwesenheit der in die verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren zu überzeugen.

Nehmen wir, wie wir es eben bei den Basen gethan haben, auch hier an, wir hätten eine wässerige Lösung, in welcher alle Säuren, welche überhaupt in den obigen Gang aufgenommen sind, etwa an Natron gebunden, zugegen wären.

Baryt bildet mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit arseniger Säure, Arsensäure, mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure unlösliche Verbindungen, auch das Fluorbaryum ist unlöslich oder wenigstens schwer löslich; alle diese Verbindungen lösen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Salzsäure. Setzen wir daher zu einem Theilchen unserer neutralen oder nöthigenfalls neutral gemachten Auflösung

1) Chlorbaryum,

so erfahren wir sogleich allgemein, dass wenigstens eine von den oben angeführten Säuren zugegen ist. Fügen wir zu dem entstandenen Niederschlage Salzsäure, so giebt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen, indem ja die anderen Barytsalze sämmtlich gelöst werden, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt. — Bei seiner Anwesenheit lässt sich nur die Gegenwart eines Theils der übrigen eben

genannten Säuren durch die Reaction mit Chlorbaryum mit Sicherheit erkennen. Denn wenn man die salzsaure Auflösung der Niederschläge abfiltrirt und mit Ammon übersättigt, so wird z. B. der borsaure, der weinsaure, citronensaure u. s. w. Baryt nicht immer wieder niederfallen, weil diese Niederschläge vom gebildeten Salmiak in Auflösung gehalten werden. Aus diesem Grunde kann Chlorbaryum nicht zur wirklichen Abscheidung der sämmtlichen genannten Säuren dienen, und wir legen daher darauf, was die Einzelerkennung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, anbelangt, kein weiteres Gewicht. Von grosser Bedeutung ist es uns aber deswegen, weil durch nicht entstehende Fällung in neutraler oder alkalischer Lösung ein so grosser Theil der Säuren alsbald geschlossen wird.

Silber bildet mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Cyan, Ferrocyanoxyd und Ferridcyan, Silberoxyd mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in Wasser unlösliche Verbindungen. Dieselben sind mit Ausnahme des Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyano-, Ferridcyano- und Schwefelsilbers in verdünnter Salpetersäure löslich. Setzen wir daher zu unserer Auflösung, welche aus dem eben angeführten Grunde ganz neutral sein muss:

2) *salpetersaures Silberoxyd,*

so giebt sich uns die Anwesenheit einer oder mehrerer der genannten Säuren alsbald kund, und zwar, was die meisten anbelangt, nur allgemein. Chromsäure, Arsensäure und andere, deren Silbersalze gefärbt sind, können jedoch mit ziemlicher Sicherheit schon aus der Farbe des Niederschlags erkannt werden. Setzen wir zu dem Niederschlage Salpetersäure, so giebt sich uns die Anwesenheit der Haloidverbindungen und des Schwefelsilbers zu erkennen, da sie ungelöst bleiben, während die Oxydsalze sich sämmtlich lösen. — Die vollständige Abscheidung der Säuren, welche mit Silberoxyd in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, durch salpetersaures Silberoxyd, gelingt aus derselben Ursache nicht, welche die Abtrennung der Säuren durch Chlorbaryum unsicher macht. Das entstehende Ammonsalz verhindert nämlich, wie oben die Wiederfällung mehrerer Barytsalze, so hier die Wiederausscheidung mehrerer Silbersalze durch Ammon aus der sauren Lösung. Das salpetersaure Silberoxyd ist demnach, abgesehen davon, dass es zur Abscheidung des Chlors, Broms, Jods, Cyans u. s. w. dient und auf Chromsäure u. s. w. hinweist, besonders auch, wie das Chlorbaryum, dazu wichtig, dass es, wenn neutrale Lösungen nicht davon gefällt werden, die Abwesenheit vieler Säuren von vornherein anzeigt.

Das Verhalten zu untersuchender Lösungen zu diesen beiden Reactionen giebt daher gleich von Anfang guten Aufschluss, ob man alle angeführten Proben machen müsse, oder welche man überschlagen könne. Hat man z. B. durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen, durch

salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht, so wird es, angenommen, die Lösung enthielte nicht schon Ammonsalze, überflüssig sein, auf Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zu prüfen. Derselbe Umstand wird eintreten, im Falle man nur durch Silberlösung, nicht aber durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen hat. Es ist einleuchtend, wie viele Einzelversuche durch diese einfachen Combinationen erspart werden.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen nun wieder zu unserem vorliegenden Falle, in dem wir alle Säuren als gleichzeitig anwesend voraussetzen, zurückkehren, so wären wir also auf die nähere Prüfung auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel (deren Trennung und specielle Erkennung schon in §. 157 auseinandergesetzt ist) hingewiesen und hätten die Anwesenheit der Schwefelsäure bereits erkannt, auch wäre Grund und Ursache vorhanden, auf alle übrigen durch beide Reagentien gefällt werdenden Säuren Rücksicht zu nehmen. Die Erkennung derselben beruht auf den Resultaten von lauter einzelnen Versuchen, welche, da sie oben schon abgehandelt und erklärt sind, hier übergangen werden können. Das Nämliche gilt von dem Reste der unorganischen Säuren, also von der Salpetersäure und der Chlorsäure.

Von den organischen Säuren werden in der Kälte durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak die Oxalsäure (die Traubensäure) und die Weinsäure gefällt, und zwar die beiden ersteren sogleich, die letztere öfters erst nach längerem Stehen; das Niederfallen des citronensauren Kalkes hingegen wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen hintertrieben und tritt erst beim Kochen der Lösung oder beim Vermischen derselben mit Alkohol ein; das letzte Mittel dient uns auch zur Abscheidung des äpfelsauren Kalkes aus wässriger Lösung. Setzen wir daher zu unserer Flüssigkeit

3) *Chlorcalcium* und Salmiak,

so werden Oxalsäure, Traubensäure und Weinsteinsäure gefällt, gleichzeitig fallen jedoch die Kalksalze einiger nicht abgeschiedenen unorganischen Säuren, z. B. phosphorsaurer Kalk, mit nieder. Wir müssen daher zur Einzelerkennung der gefällten organischen Säuren solche Reactionen wählen, welche keine Verwechslung derselben mit den ebenfalls gefällten unorganischen Säuren zulassen. — Zur Erkennung der Oxalsäure wählen wir demnach Gypslösung unter Zusatz von Essigsäure (§. 146), zur Auffindung der Weinsteinsäure (und Traubensäure) aber behandeln wir den durch Chlorcalcium erzeugten Niederschlag mit Natronlauge, da hierin nur die Kalksalze der beiden genannten Säuren in der Kälte löslich, beim Kochen aber unlöslich sind.

In Lösung haben wir jetzt von organischen Säuren noch Citronensäure und Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoëssäure, Essigsäure und

Ameisensäure. Die Citronensäure und Aepfelsäure werden abgetrennt, wenn man zu der von dem oxalsauren, weinsauren etc. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Chlorcalcium enthält, Alkohol setzt. Mit dem äpfelsauren und citronensauren Kalke fällt stets schwefelsaurer und borsaurer Kalk nieder, wenn Schwefelsäure oder Borsäure zugegen ist, daher man sich wohl zu hüten hat, die Kalkniederschläge dieser Säuren mit denen der Citronensäure und Aepfelsäure zu verwechseln. Durch Abdampfen entfernen wir jetzt den Alkohol und setzen alsdann der ganz neutralen Flüssigkeit

4) *Eisenchlorid*

zu. Bernsteinsäure und Benzoësäure werden dadurch in Verbindung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, Ameisensäure und Essigsäure bleiben in Lösung. Die Methoden zur weiteren Trennung der Gruppen und die Reactionen, worauf die Erkennung der einzelnen Säuren beruht, sind oben bereits ausführlich angegeben worden und können daher hier übergangen werden.

B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

Zu §. 187.

Im Anfange des §. 187 ist vorgeschrieben, neutrale oder saure wässrige Lösungen mit Salzsäure zu versetzen. Man thut dies tropfenweise. Entsteht kein Niederschlag, so genügen wenige Tropfen, weil ja alsdann die Flüssigkeit nur sauer gemacht werden soll, um die Fällung der Metalle aus der Eisengruppe durch Schwefelwasserstoff zu verhüten. Entsteht einer, so könnte man, wie dies von Anderen vorgeschlagen worden ist, eine neue Probe nehmen und diese mit Salpetersäure ansäuern. Aber abgesehen davon, dass man auch durch diese in manchen Fällen Niederschläge bekommt, z. B. in einer Lösung von Brechweinstein, ziehe ich die Anwendung der Salzsäure, d. h. die völlige Ausfällung des dadurch Fällbaren, aus drei Gründen vor. Einmal lassen sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Metalle durch Schwefelwasserstoff besser fällen, als aus einer durch Salpetersäure sauren Flüssigkeit, — ferner wird die weitere Analyse, falls man Silber, Quecksilberoxydul oder Blei in Lösung hat, durch die völlige oder theilweise Ausfällung dieser Metalle als Chlormetalle wesentlich erleichtert, und endlich ist es unmöglich, die genannten drei Metalle in einer Form abzuscheiden, die geeigneter wäre, sie neben einander zu erkennen, als gerade in der der Chlormetalle. Ausserdem erspart man bei der Anwendung der Salzsäure die weitere Prüfung, ob etwa bei den Metallen der fünften Gruppe gefundenes Quecksilber als Oxyd oder Oxydul zugegen war. — Dass man das Blei, wenn solches in grösserer Menge vorhanden ist, sowohl bei

den Chlormetallen als bei dem in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag erhalte, kann kaum ein Vorwurf dieser Methode genannt werden, indem die Untersuchung auf andere Metalle der fünften und auch der sechsten Gruppe dadurch nur erleichtert wird, dass man den grössten Theil des Bleies gleich anfangs aus der Lösung entfernt.

Mit den zwei unlöslichen Chlormetallen und dem schwer löslichen Chlorblei könnte, wie gesagt, ein basisches Antimonoxydsalz, z. B. aus dem Brechweinstein oder einer analogen Verbindung, abgeschieden werden. Ein solcher Niederschlag löst sich jedoch mit Leichtigkeit in dem zuzusetzenden Ueberschuss der Salzsäure und hat daher auf das weitere Verfahren keinen Einfluss. Es ist weder gut, noch nöthig, die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dadurch ein wenig etwa gefällten Quecksilberchlorürs in Chlorid übergeführt werden könnte.

Bei dem Auswaschen des durch Salzsäure entstandenen Niederschlages mit Wasser wird, wenn Wismuth oder Chlorantimon zugegen ist, bei der Vereinigung des ablaufenden Wassers mit dem ersten Filtrat eine Trübung entstehen, im Falle die Quantität der vorhandenen freien Salzsäure nicht hinreichend ist, die das Trübwerden veranlassende Ausscheidung der basischen Salze zu verhindern. Gleichgültig ob eine Trübung entsteht oder nicht, das weitere Verfahren wird dadurch nicht verändert; denn diese fein zertheilten Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff ebenso leicht in Schwefelverbindungen umgewandelt, als wenn die Metalle in Lösung gewesen wären.

Setzt man Salzsäure zu einer alkalischen Lösung, so ist dabei zu berücksichtigen, dass man so lange zutröpfle, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Es wird durch die Säure der die alkalische Reaction bedingende Körper gebunden, und die etwa in ihm aufgelösten und mit ihm vereinigten Substanzen scheiden sich aus. War das Alkali frei vorhanden, so kann also hier z. B. Zinkoxyd, Thonerde etc. gefällt werden. Diese lösen sich aber im Ueberschuss der Salzsäure wieder auf. Chlorsilber hingegen würde sich nicht, Chlorblei nur schwierig lösen. War die alkalische Reaction durch ein metallisches Schwefelsalz bedingt, so wird durch Zusatz der Salzsäure die Sulfosäure ausgeschieden, z. B. Schwefelantimon, während die Sulfobase, z. B. Schwefelnatrium, mit den Bestandtheilen der Chlorwasserstoffsäure Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet. Rührt sie von einem kohlensauren Alkali, einem Cyan- oder Schwefelalkali-Metall her, so entweicht Kohlensäure, Blausäure und Schwefelwasserstoff. Alle diese Erscheinungen sind gehörig zu beachten, da sie nicht allein die Anwesenheit der betreffenden Substanzen zu erkennen geben, sondern auch ganze Reihen von Körpern von der Untersuchung ausschliessen.

Zu §. 188.

Um Analysen in möglichst kurzer Zeit zu machen, muss man sich daran gewöhnen, Mancherlei gleichzeitig zu thun, und nicht z. B. nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Hände in den Schooss legen, bis der entstandene Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Die ersten ablaufenden Tropfen genügen ja schon, um zu prüfen, ob auch ein durch Schwefelammonium fällbarer Körper zugegen sei, oder wenn dieses nicht der Fall ist, ob durch kohlen-saures Ammon ein Niederschlag entsteht. Je nach den erhaltenen Resultaten wird man sodann, während man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag auswäscht, die davon abfiltrirte Flüssigkeit alsobald mit Schwefelammonium oder kohlen-saurem Ammon fallen; — während man alsdann den ersten Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt, wird der zweite ausgewaschen u. s. w. — Wenn man sich auf diese Art gewöhnt hat, seine Zeit einzutheilen, kann man, ohne im Geringsten flüchtig zu arbeiten, in einer Stunde noch einmal so viel zu Stande bringen, als im anderen Falle in zwei.

In den Fällen, in welchen man nur mit Metalloxyden aus der sechsten Gruppe, z. B. mit Antimonoxyd, und mit solchen aus der vierten oder fünften Gruppe, z. B. mit Eisen oder Wismuth, zu thun hat, kann man zur Trennung derselben die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus angesäuertem Lösung ganz ersparen und zu der neutral gemachten Lösung gleich von Anfang Schwefelammonium im Ueberschuss setzen. Man erhält alsdann das Schwefeleisen etc. im Niederschlage, das Antimon etc. in einer Lösung, aus welcher es durch Zusatz einer Säure sogleich als Schwefelantimon gefällt wird. Man hat dabei den Vortheil, dass die Flüssigkeit weniger verdünnt wird, als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser, und dass die Operation schneller und bequemer auszuführen ist, als wenn man Schwefelwasserstoffgas einleitet. — Endlich mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie ausserordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, durch Hinzufügung einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine zu concentrirte, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung, ihre Arbeit erschweren. Man denke sich z. B. in einer sehr sauren Lösung Wismuth und Eisen neben einander. Leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, oder setzt man ein Paar Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, so entsteht kein Niederschlag; die Gegenwart des grossen Ueberschusses von concentrirter Säure macht sein Entstehen unmöglich. Schliesst man nun, es sei kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen, und geht zu der Fällung mit Schwefelammonium über, so bekommt man das Schwefelwismuth bei dem Schwefeleisen. Behandelt man diese Niederschläge mit Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand; nichts liegt

also näher, als auf Kobalt und Nickel zu schliessen. — Sobald man sich aber einmal auf diese Art vom rechten Weg entfernt hat, ist es für den Anfänger ausserordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sich wieder zu recht zu finden. — Es ist kaum eine andere Klippé im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, dass der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt.

Zu §. 191.

Ausser der im Gange der Analyse angegebenen Methode zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuths führt auch folgende mit grosser Sicherheit zum Ziele. — Man setzt zu der salpetersauren Lösung kohlen-saures Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann fügt man Cyankaliumlösung im Ueberschuss hinzu und erwärmt. Blei und Wismuth werden hierdurch vollständig als kohlen-saure Salze abgeschieden, Kupfer und Cadmium bekommt man als Cyankupfer-Cyankalium und Cyankadmium-Cyankalium in Lösung. Die ersteren können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, die letzteren scheidet man, indem man der Lösung ihrer Cyanverbindungen in Cyankalium Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zusetzt, erwärmt und zur Wiederlösung etwa mit niedergefallenen Schwefelkupfers nochmals etwas Cyankalium hinzufügt. Ein darin unlöslicher gelber Niederschlag von Schwefelcadmium lässt Cadmium erkennen. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer zeigt Kupfer an.

Zu §. 202.

Die Analyse der Cyanverbindungen ist in gewissen Fällen nicht ganz leicht, besonders ist es zuweilen schwierig, nur erst zu finden, dass man überhaupt mit einer solchen zu thun hat. Beachtet man jedoch die Erscheinungen beim Glühen der Substanz, §. 174. A. I. 2. e (8), sowie, ob sich beim Kochen mit Salzsäure ein Geruch nach Blausäure entwickelt, §. 178. 2 (34), so wird man über die Anwesenheit einer Cyanverbindung im Allgemeinen in der Regel nicht lange im Zweifel sein.

Man hat nun vor Allem ins Auge zu fassen, dass die in der Pharmacie u. s. w. vorkommenden unlöslichen Cyanverbindungen zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Es sind nämlich entweder einfache Cyanverbindungen, oder es sind Verbindungen von Metallen mit Ferrocyan oder einem anderen von diesen zusammengesetzten Radicalen.

Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle und Cyanwasserstoffsäure zerlegt. Ihre Analyse ist daher niemals schwierig. Die Ferrocyanverbindungen etc. jedoch, auf welche sich der in §. 202 angegebene Gang auch eigentlich allein bezieht, erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass

ihre Analyse auf diese Art nicht leicht gelingt. — Weit einfacher gestaltet sich stets ihre Zersetzung durch Kali (oder Natron). Dasselbe scheidet nämlich das mit dem Ferrocyan oder überhaupt mit dem zusammengesetzten Radical verbundene Metall als Oxyd ab, indem es an dasselbe seinen Sauerstoff abgibt und als Metall mit den Radicalen zu löslichem Ferrocyankalium etc. in Verbindung tritt. — Im Ueberschuss des Kalis sind nun aber mehrere Oxyde löslich, als Bleioxyd, Zinkoxyd etc. Kocht man daher z. B. das Ferrocyanzinkkalium mit kaustischem Kali, so löst es sich gänzlich auf; wir können annehmen, dass in der Lösung Ferrocyankalium, und Zinkoxyd in Kali gelöst, vorhanden sind. Fügten wir zu dieser Lösung eine Säure, so bekämen wir, wie natürlich, unseren ursprünglichen Niederschlag von Ferrocyanzinkkalium wieder und hätten somit durch die Operation nichts erreicht. Wir leiten also, um diesem Uebel vorzubeugen, in die kalische Lösung Schwefelwasserstoff. Hierdurch werden alle schweren Metalle, welche sich als Oxyde in Kali gelöst befinden, in Schwefelmetalle verwandelt. Die in Kali unlöslichen, als Schwefelblei, Schwefelzink etc., scheiden sich aus, die in alkalischen Schwefelmetallen löslichen, als Schwefelzinn, Schwefelantimon etc., bleiben gelöst und scheiden sich erst beim Zusatz einer Säure aus.

In der von den Oxyden und Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit hat man das Cyan also stets (im Falle man nämlich wirklich mit Verbindungen zusammengesetzter Cyan-Radicale zu thun hat) als Ferrocyan- etc. Kalium. Aus den meisten derselben (dem Ferrocyan-, Ferridcyan-, Chromidcyan- und Manganocyan-Kalium) wird das Cyan theilweise als Cyanwasserstoffsäure abgeschieden, wenn man die Lösungen derselben mit Schwefelsäure kocht, und kann also auf diese Art leicht aufgefunden werden, wenn die directe Nachweisung der Radicale nicht gelingen sollte. — Das Kobaltidcyankalium aber kann durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, daher man darauf hingewiesen ist, das darin enthaltene zusammengesetzte Radikal als solches (mittelst Nickel-Mangan-Zinklösung etc.) zu erkennen. — Durch Schmelzen mit Salpeter werden sämtliche in Rede stehenden Verbindungen, auch das Kobaltidcyankalium, zersetzt. Dampft man dieselben nicht zuvor mit einem Ueberschuss von Salpetersäure ein, so entstehen bei dem Schmelzen mit Salpeter leicht Explosionen. — Man thut überhaupt wohl daran, bei dieser Operation vorsichtig zu sein.

Will man endlich in einfachen oder zusammengesetzten Cyanverbindungen nur auf gewisse Basen prüfen und zu dem Ende die Cyanverbindung zerstören, so mischt man sie mit 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammon und erhitzt in einem Porzellantiegel unter einem Dunstabzuge. Schon bei mässiger Hitze erfolgt unter Verglimmen eine vollständige Zersetzung, indem sich alles Cyan in Form von Cyanammonium und von dessen Zersetzungsproducten verflüchtigt, während die Metalle als schwefelsaure Salze zurückbleiben (Bolley).

A n h a n g.

I.

Verhalten der wichtigsten officinellen Alkaloide zu Reagentien
und deren Ausmittlung in systematischem Gange.

§. 227.

Ungleich schwieriger, als die Unterscheidung und Ausmittlung der meisten unorganischen Basen, ist die Auffindung und Trennung der Alkaloide durch Reagentien. Liegt auch ein Grund dieser grösseren Schwierigkeit darin, dass fast keine der Verbindungen, welche die Alkaloide mit anderen Körpern eingehen, völlig unlöslich oder durch Farbe und sonstige Eigenschaften besonders ausgezeichnet sind, so ist doch als der hauptsächlichste Mangel an erschöpfenden Untersuchungen über die Salze und anderweitigen Verbindungen der Alkaloide, sowie über ihre Zersetzungsproducte zu betrachten. Aus dem letzteren Grunde folgt, dass wir die Reactionen meist nur in ihrer äusseren Erscheinung auffassen, nicht aber auf ihre Ursachen zurückführen können, wodurch es unmöglich ist, alle Bedingungen zu erkennen, welche auf das Eintreten der Reactionen modificirend einwirken.

Wenngleich daher ein Versuch, die wichtigsten Alkaloide in ihrem Verhalten zu Reagentien zu charakterisiren und daraus eine Methode zu entwickeln, wie sie von einander getrennt oder wenigstens neben einander erkannt werden können, zur Zeit den Stempel der Vollkommenheit noch nicht tragen kann; so habe ich ihn doch, mich stützend auf eine grosse Reihe eigener Versuche, gemacht, damit junge Chemiker, namentlich Pharmaceuten, für welche der Gegenstand ein besonderes Interesse hat, sich auch in dieser Art von analytischen Versuchen zu üben im Stande sind.

Wir berücksichtigen im Folgenden, behufs der Eintheilung der Alkaloide in Gruppen, weder ihr Vorkommen noch ihre Zusammensetzung, sondern wählen, unserem speciellen Zwecke gemäss und in Uebereinstimmung mit unserem bisherigen Verfahren, das Verhalten derselben zu gewissen allgemeinen Reagentien als Eintheilungsgrund. Alle anzuführenden Reactionen sind von mir selbst vielfach geprüft worden.

I. Flüchtige Alkaloide.

Die flüchtigen Alkaloide sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich sowohl in reinem Zustande, als auch mit Wasser verflüchtigen. Man erhält sie daher im Destillate, wenn man ihre Salze mit starken fixen Basen und Wasser destillirt. Ihre Dämpfe bilden, mit denen flüchtiger Säuren zusammenkommend, Nebel.

1. Nicotin ($C_{10}H_7N$).

§. 228.

1) Das Nicotin stellt im völlig reinen Zustande eine farblose, nach Einwirkung der Luft aber eine etwas gelbliche oder bräunliche ölige Flüssigkeit dar von 1,048 specif. Gewicht. Es siedet bei $250^{\circ}C.$, zersetzt sich aber dabei zum Theil, im Wasserstoffstrom dagegen destillirt es zwischen 100° und 200° unzersetzt über. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Das Nicotin riecht eigenthümlich, unangenehm, etwas ätherisch, an Taback erinnernd, schmeckt scharf, brennend, wirkt sehr giftig. Es bewirkt auf Papier einen langsam wieder verschwindenden durchscheinenden Flecken, es bräunt Curcuma- und bläut geröthetes Lackmuspapier. Deutlicher als bei dem reinen Nicotin treten diese Reactionen bei seiner concentrirten wässrigen Lösung hervor.

2) Das Nicotin hat den Charakter einer ziemlich starken Base, es fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen und bildet mit Säuren Salze. Dieselben sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich, zum Theil krystallisirbar, geruchlos, aber von starkem Tabacksgeschmack. Ihre Lösungen liefern, mit Kalilauge destillirt, ein Nicotin enthaltendes Destillat. — Neutralisirt man dies mit Oxalsäure und verdampft, so erhält man oxalsaures Nicotin, welches von etwa beigemengtem oxalsauren Ammon durch Weingeist, worin ersteres löslich, letzteres unlöslich ist, getrennt werden kann.

3) Schüttelt man eine wässrige Lösung von Nicotin oder eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung eines Nicotinsalzes mit Aether, so wird das Nicotin von dem Aether aufgenommen. Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Nicotin in Tropfen und Streifen zurück. Erwärmt man das Uhrglas, so verflüchtigen sich die Tropfen in weissen, stark riechenden Dämpfen.

4) *Platinchlorid* fällt wässrige Nicotininlösungen weisslich-gelb. Der Niederschlag ist flockig. Erhitzt man die ihn enthaltende Flüssigkeit, so löst er sich, scheidet sich aber bei fortgesetztem Erhitzen sehr bald wieder aus in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen, schweren Pulvers, welches unter dem Mikroskop als aus rundlichen

Krystallkörnern bestehend erscheint. — Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte ziemlich verdünnte Nicotinelösung mit Platinchlorid, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach einiger Zeit aber scheidet sich das Doppelsalz in, schon mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren, Kryställchen (schiefen, vierseitigen Säulen) aus.

- 5) Goldchlorid erzeugt einen röthlichgelben, flockigen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.
- 6) Eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung in geringer Menge zu einer wässrigen Nicotinelösung gesetzt, erzeugt einen gelben, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Niederschlag. Fügt man mehr Jodlösung hinzu, so entsteht ein reichlicher kermesfarbiger Niederschlag. Aber auch dieser verschwindet nach einiger Zeit wieder.
- 7) Eine Auflösung von Gerbesäure bewirkt einen starken weissen Niederschlag. Fügt man etwas Salzsäure hinzu, so löst sich derselbe, vermischt man aber jetzt die Lösung mit viel Salzsäure, so entsteht wieder eine starke Fällung.
- 8) Fügt man zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässrige Nicotinelösung, so entsteht ein reichlicher, flockiger weisser Niederschlag. Setzt man jetzt Salmiaklösung in nicht zu geringer Menge hinzu, so löst sich derselbe ganz oder grösstentheils. Sehr bald aber trübt sich die Flüssigkeit wieder und setzt einen schweren weissen Niederschlag ab.

2. Coniin ($C_{16}H_{16}N$).

§. 229.

- 1) Das Coniin stellt eine farblose ölige, durch Luftenwirkung braun werdende Flüssigkeit dar von 0,89 specif. Gewicht. — Es siedet im reinen Zustande bei etwa $200^{\circ}C$. und destillirt, im Wasserstoffstrom, unzersetzt über, während es, in lufthaltigen Gefässen destillirt, sich bräunt und theilweise zerlegt; mit Wasserdämpfen geht es leicht über. Es löst sich in Wasser schwierig. 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur nehmen 1 Thl. Coniin auf. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Mit Weingeist und Aether mischt sich Coniin in allen Verhältnissen. — Die wässrige und alkoholische Lösung zeigen stark alkalische Reaction.

Das Coniin hat einen sehr starken, widerlich stechenden, den Kopf einnehmenden Geruch, einen höchst scharfen und widerlichen Geschmack und wirkt sehr giftig.

- 2) Das Coniin ist eine starke Basis, fällt daher Metalloxyde aus ihren Lösungen ähnlich dem Ammon und bildet mit Säuren Salze; dieselben sind in Wasser und Weingeist löslich, in Aether aber fast unlöslich. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen unter theilweiser Zersetzung des Coniins bräunlich. Die Salze zeigen trocken keinen, befeuchtet einen nur schwachen Coniingeruch,

entwickeln ihn aber sofort stark, wenn Natronlauge hinzugefügt wird; destillirt man dann, so geht ein coniinhaltes Destillat über. Neutralisirt man dasselbe mit Oxalsäure, verdampft und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so löst sich das oxalsaure Coniin, während etwa beigemengtes oxalsaures Ammon ungelöst bleibt.

Da das Coniin in Wasser schwer und in wässerigen Alkalien noch schwerer löslich ist, so trübt sich eine concentrirte Coniinsalzlösung milchig, wenn man Natronlauge zusetzt. Die anfangs ausgeschiedenen Tröpfchen vereinigen sich allmählig und sammeln sich auf der Oberfläche.

- 3) Schüttelt man die wässerige Auflösung eines Coniinsalzes mit Natronlauge und Aether, so wird das Coniin von dem Aether aufgenommen. Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Coniin in gelblich gefärbten öligen Tropfen zurück.
- 4) *Concentrirte Salpetersäure* färbt das Coniin schön blutroth, — *Schwefelsäure* purpurroth, später olivengrün.
- 5) *Goldchlorid* erzeugt einen gelblich-weißen, in Salzsäure nicht löslichen, *Quecksilberchlorid* einen starken weißen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Platinchlorid* fällt die wässerige Lösung der Coniinsalze nicht, denn die dem Platinsalmiak entsprechende Coniinverbindung ist zwar in Weingeist und Aether unlöslich, aber in Wasser löslich.
- 6) Zu einer Lösung von *Jod in Jodkalium* und Wasser, sowie zu Gerbesäurelösung verhält sich Coniin wie Nicotin.
- 7) *Chlorwasser* erzeugt in einer Mischung von Wasser und Coniin eine starke weiße Trübung.

Die flüchtigen Alkaloide sind am leichtesten im reinen Zustande zu erkennen. Man wird daher zu ihrer Erkennung stets zunächst danach trachten, sie im reinen Zustande zu erhalten. Der Weg, welcher dazu gelangen lässt, ist bei Nicotin wie Coniin der nämliche und oben bereits bezeichnet. Man destillirt unter Zusatz von Natronlauge, neutralisirt durch Oxalsäure, verdampft, löst in Alkohol, lässt die Lösung verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt Natronlauge zu, schüttelt mit Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Das Coniin unterscheidet sich vom Nicotin namentlich durch seinen Geruch, seine Schwerlöslichkeit in Wasser und sein Verhalten zu Chlorwasser.

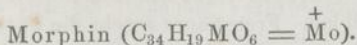
II. Nicht flüchtige Alkaloide.

Die nicht flüchtigen Alkaloide sind fest, sie lassen sich mit Wasser nicht überdestilliren.

Erste Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali oder Natron gefällt und im Ueberschuss des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.

Von den hier in Betracht kommenden Alkaloiden gehört in diese Gruppe nur



§. 230.

- 1) Das krystallisirte Morphin ($\overset{+}{\text{M}}\text{o} + 2 \text{ aq.}$) stellt in der Regel farblose, glänzende, vierseitige Säulen oder (durch Fällung erhalten) ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es schmeckt bitterlich, löst sich sehr schwierig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser. Kalter Alkohol löst etwa $\frac{1}{90}$, kochender $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Gewichts. Die Auflösungen reagiren, ebenso wie die in heissem Wasser, deutlich alkalisch. In Aether ist das Morphin fast unlöslich. Bei mässiger Hitze verliert das krystallisirte Morphin die beiden Aequivalente Wasser.
- 2) Das Morphin neutralisirt Säuren vollständig und bildet damit die Morphinsalze. Dieselben sind meistens krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, von widerlich bitterem Geschmack.
- 3) Kali und Ammon schlagen aus den Auflösungen der Morphinsalze (meistens erst nach einiger Zeit) $\overset{+}{\text{M}}\text{o} + 2 \text{ aq.}$ in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder. Umrühren und Reiben der Glaswände unter der Flüssigkeit befördert seine Abscheidung. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in überschüssigem Kali, schwieriger in Ammon, auch von Chlorammonium und kohlen-saurem Ammon wird er, von letzterem aber nur schwierig, gelöst.
- 4) Kohlen-saures Kali und kohlen-saures Natron bewirken denselben Niederschlag, wie Kali und Ammon. Im Ueberschusse der Fällungsmittel ist er unlöslich. Setzt man daher zu einer Lösung von Morphin in kaustischem Kali ein fixes doppelt-kohlen-saures Alkali oder leitet man Kohlensäure ein, so scheidet sich, namentlich nach vorhergegangnem Kochen, $\overset{+}{\text{M}}\text{o} + 2 \text{ aq.}$ als krystallinisches Pulver ab. Bei genauerer Betrachtung, namentlich mit der Loupe, sieht man deutlich, dass es aus kleinen spießigen Krystallen besteht; bei 100facher Vergrößerung erscheinen dieselben als vierseitige Säulen.
- 5) Doppelt-kohlen-saures Natron oder Kali schlagen aus den Lösungen neutraler Morphinsalze nach ganz kurzer Zeit wasserhaltiges Morphin als Krystallpulver nieder. Der Niederschlag ist im Ueberschusse der Fällungsmittel unauflöslich. Angesäuerte Morphinsalzlösungen werden in der Kälte nicht gefällt.
- 6) Bringt man Morphin oder eine Morphinverbindung in fester Form oder in concentrirter Lösung mit starker Salpetersäure zusammen, so erhält man eine rothe bis gelbrothe Flüssigkeit. Verdünnte Lösungen

- verändern ihre Farbe nach dem Zusatz der Säure in der Kälte nicht, beim Erhitzen nehmen sie eine gelbe Farbe an.
- 7) Neutrales Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen von Morphinsalzen schön dunkelblau. Freie Säure macht die Färbung verschwinden. Enthalten die Lösungen thierische oder vegetabilische Extractivstoffe oder essigsäure Salze beigemischt, so wird die Färbung unrein und minder deutlich.
 - 8) Bringt man Jodsäure mit einer Lösung von Morphin oder mit der eines Morphinsalzes zusammen, so scheidet sich Jod ab. Waren die Lösungen wässerig und concentrirt, so erscheint es als kermesbrauner Niederschlag, waren sie alkoholisch oder verdünnt, so ertheilt es denselben eine braune oder gelbbraune Farbe. Setzt man der Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze der Jodsäure Stärkekleister zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend gesteigert, indem die blaue Färbung des entstehenden Jodamylums bis zu weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die braune des Jods. — Da andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Casein, Fibrin etc.) die Jodsäure ebenfalls reduciren, so hat diese Reaction nur einen relativen Werth.

Zweite Gruppe.

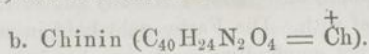
Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, und welche durch doppelt-kohlensaures Natron auch aus sauren Lösungen Fällung erleiden, sofern dieselben nicht verdünnter sind als 1 : 100; Narcotin, Chinin, Cinchonin.

1. Narcotin ($C_{46}H_{25}NO_{14} = Na$).

§. 231.

- 1) Das krystallisirte Narcotin ($Na + aq.$) stellt in der Regel farblose, glänzende, gerade rhombische Säulen, oder (durch Alkalien gefällt) ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte schwer, beim Erhitzen wird es etwas leichter aufgenommen. In Substanz ist es geschmacklos, seine alkoholische oder ätherische Lösung schmeckt sehr bitter. Pflanzenfarben verändert es nicht. Bei 170° schmilzt es unter Verlust von 1 Aeq. Wasser.
- 2) Das Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu Salzen vereinigt. Dieselben reagiren immer sauer. Die mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser und, wenn die Säuren flüchtig sind, auch beim Abdampfen zersetzt. Die meisten sind unkrystallisirbar und auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmecken bitter.

- 3) Reine, einfach- und doppelt- kohlen- saure Alkalien fällen aus den Auflösungen der Narcotinsalze $\overset{+}{\text{Na}} + \text{aq.}$ sogleich als weisses Pulver, welches sich bei 100facher Vergrösserung als ein Aggregat kleiner, nadelförmiger Krystalle zu erkennen giebt. Im Ueberschuss der Fällungsmittel ist der Niederschlag unlöslich. — Versetzt man eine Narcotinlösung mit Ammon und mischt alsdann Aether in nicht zu geringer Menge zu, so erhält man, indem sich das abgeschiedene Oxyd im Aether löst, zwei klare Schichten. Lässt man einen Tropfen der ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen und betrachtet den Rückstand bei 100facher Vergrösserung, so sieht man, dass er aus deutlichen, langgestreckten, zum Theil spiessigen Kryställchen besteht.
- 4) Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin zu einer farblosen, beim Erwärmen rein gelb werdenden Flüssigkeit aufgenommen.
- 5) In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin zu einer gelben, beim Erwärmen braun werdenden Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure jedoch, der man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat, löst es sich mit intensiver, blutrother Farbe. — Zusatz von etwas mehr Salpetersäure macht die Färbung verschwinden.
- 6) Versetzt man die Auflösung eines Narcotinsalzes mit Chlorwasser, so wird sie gelb mit einem Stich ins Grüne, fügt man Ammon zu, so erhält man eine weit intensiver gefärbte, gelbrothe Flüssigkeit.
- 7) Löst man Narcotin oder eine Verbindung desselben in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas fein gepulverten Braunstein zu und erhält ein paar Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammon kein Narcotin mehr fällt. Das letztere ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin (eine in Wasser lösliche Basis) und Kohlensäure.



§. 232.

- 1) Das krystallisirte Chinin ($\overset{+}{\text{Ch}} + 2 \text{ aq.}$) erscheint entweder in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln, oder als ein lockeres, weisses Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter löslich. Weingeist nimmt es sowohl in der Kälte als Wärme leicht auf, weniger leicht löslich ist es in Aether. Es schmeckt sehr bitter, seine Lösungen reagiren alkalisch. Beim Erwärmen verliert es die 2 Aeq. H O.
- 2) Säuren neutralisirt das Chinin vollständig. Die Salze sind meist krystallisirbar, grösstentheils leicht löslich in Wasser und Weingeist, von sehr bitterem Geschmack. Saure Lösungen schillern bläulich.
- 3) Kali, Ammon, sowie die einfach-kohlensauren Alkalien

fällen aus den Lösungen der Chininsalze, wenn sie nicht zu verdünnt sind, mit Wasser verbundenes Chinin als weisses, lockeres, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung undurchsichtig und amorph, nach längerer Zeit als ein Aggregat nadelförmiger Krystalle erscheinendes Pulver. Der Niederschlag löst sich kaum in überschüssigem Kali, leichter in Ammon. Von den fixen kohlen-sauren Alkalien wird es kaum leichter gelöst, als von reinem Wasser. Versetzt man die Lösung mit Ammon und schüttelt mit Aether, so verschwindet der Niederschlag und es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten. (Wesentlicher Unterschied von Cinchonin, welches man daher mittelst dieser Reaction leicht neben Chinin erkennen und von diesem trennen kann.)

- 4) Doppelt-kohlen-saures Natron bewirkt ebenfalls, und zwar sowohl in neutralen wie sauren Lösungen, einen weissen Niederschlag. Sind angesäuerte Lösungen so verdünnt, dass sie auf 1 Chinin 100 Säure und Wasser enthalten, so entsteht der Niederschlag sogleich, bei dem Verhältniss 1 : 150 scheidet er sich nach 1 bis 2 Stunden in Form von deutlichen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus, bei dem Verhältniss 1 : 200 bleibt die Flüssigkeit klar, und etwa nach 12 bis 24 Stunden zeigt sich eine geringe Ausscheidung. — Der Niederschlag ist in dem Fällungsmittel nicht völlig unlöslich, daher die Abscheidung um so vollständiger, je geringer der Ueberschuss desselben; er enthält Kohlensäure.
- 5) Von concentrirter Salpetersäure wird das Chinin zur farblosen, beim Erhitzen gelblich werdenden Flüssigkeit aufgelöst.
- 6) Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht oder kaum, fügt man Ammon zu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Lösung. — Setzt man nach Zusatz des Chlorwassers etwas Ferrocyankaliumlösung, dann ein Paar Tropfen Ammon (oder auch ein anderes Alkali) zu, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig tief roth. Die Farbe geht bald in schmutzig braun über. Die Reaction ist empfindlich und charakteristisch. Fügt man zu der rothen Flüssigkeit eine Säure, am besten Essigsäure, so verschwindet die Farbe, erscheint aber wieder bei vorsichtigem Zusatz von Ammon. (O. Livonius, briefl. Mitth.; A. Vogel.)
- 7) Concentrirte Schwefelsäure löst reines Chinin oder reine Chininverbindungen ebenfalls zur farblosen Flüssigkeit. Erhitzt, bis die Schwefelsäure eben anfängt zu verdampfen, färbt sich die Lösung nicht, später wird sie gelb, dann braun. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure löst Chinin zu einer farblosen oder kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.

c. Cinchonin ($C_{40}H_{24}N_2O_2 = \overset{+}{\text{Ci}}$).

§. 233.

- 1) Das Cinchonin stellt entweder wasserhelle, glänzende, vierseitige Prismen, oder feine weisse Nadeln, oder endlich (durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten) ein lockeres, weisses Pulver dar. Im Anfange geschmacklos, entwickelt es später einen bitteren Chinageschmack. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem überaus schwierig löslich. In kaltem wasserhaltigen Weingeist löst sich das Cinchonin wenig, leichter in heissem, am leichtesten in absolutem Alkohol. Aus den heissen, alkoholischen Lösungen krystallisirt der grösste Theil des gelöst gewesenen Cinchonins beim Erkalten heraus. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren alkalisch. — Von Aether wird es nicht aufgenommen ¹⁾.
- 2) Säuren neutralisirt das Cinchonin vollständig. Die Salze sind von bitterem Chinageschmack, meistens krystallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist, als die entsprechenden Chininsalze. Von Aether werden sie nicht gelöst.
- 3) Erhitzt man Cinchonin vorsichtig, so schmilzt es zuerst (ohne Wasserverlust), alsdann erheben sich weisse Dämpfe, welche sich an kalte Körper, ähnlich der Benzoësäure, in Gestalt kleiner glänzender Nadeln oder als lockerer Sublimat anlegen. Gleichzeitig verbreitet sich ein eigenthümlicher, aromatischer Geruch. Erhitzt man es in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man lange glänzende Prismen (Hlasiwetz).
- 4) Kali, Ammon und neutrale kohlen saure Alkalien fallen aus den Lösungen der Salze Cinchonin als lockeren, weissen Niederschlag. Derselbe ist in einem Ueberschusse der genannten Fällungsmittel nicht löslich. War die Lösung concentrirt, so erscheint der Niederschlag auch bei 200facher Vergrösserung nur unendlich krystallinisch, war sie aber so verdünnt, dass sich der Niederschlag erst nach einigem Stehen bildete, so erscheint er unter dem Mikroskop als aus deutlichen, sternförmig vereinigten Nadeln bestehend.
- 5) Doppelt-kohlen saures Natron oder Kali fallen sowohl aus neutralen als auch sauren Lösungen von Cinchoninsalzen Cinchonin in der sub 4 beschriebenen Gestalt, jedoch nicht so vollständig, als die einfach-kohlen sauren Alkalien. In Lösungen, welche auf 1 Cinchonin 200 Wasser + Säure enthalten, entsteht noch der Niederschlag sogleich, seine Menge vermehrt sich beim Stehen.

¹⁾ Das käufliche Cinchonin enthält in der Regel ein in Aether lösliches Alkaloid (Cinchotin) beigemengt. — Dieses krystallisirt in grossen, diamantglänzenden, rhomboidalen Krystallen, die in der Wärme schmelzen und weder für sich, noch im Wasserstoffstrom sublimirbar sind (Hlasiwetz).

- 6) Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinchonin zu einer farblosen, beim Erwärmen braun und endlich schwarz werdenden Flüssigkeit aufgenommen. — Bei Zusatz von etwas Salpetersäure ist die Lösung in der Kälte ebenfalls farblos, beim Erwärmen geht sie durch Gelbbraun und Braun in Schwarz über.
- 7) Versetzt man die Auflösung eines Cinchoninsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht, fügt man Ammon zu, so entsteht ein gelblich weisser Niederschlag.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

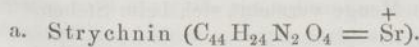
§. 234.

Die Alkaloide der zweiten Gruppe werden ausserdem noch durch verschiedene andere Reagentien verändert oder gefällt, die Reactionen sind jedoch nicht geeignet, die einzelnen, in die Gruppe gehörenden Alkaloide von einander zu trennen oder zu unterscheiden; so werden z. B. die Salzlösungen aller drei durch Platinchlorid gelblichweiss, durch Quecksilberchlorid weiss, durch Galläpfelinctur gelblichweiss, flockig gefällt etc.

Die Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether giebt, da Narcotin und Chinin darin löslich sind, das beste Mittel an die Hand, die Alkaloide der zweiten Gruppe von einander zu scheiden. Man versetzt nämlich die Lösung mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Aether. Cinchonin scheidet sich aus, Chinin und Narcotin befinden sich in der ätherischen Lösung. Verdunstet man dieselbe, löst den Rückstand in Salzsäure und so viel Wasser, dass die Verdünnung 1 : 200 beträgt, und fügt alsdann doppelt-kohlensaures Natron zu, so schlägt sich das Narcotin nieder, während das Chinin gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung und Behandeln mit Wasser wird es isolirt erhalten.

Dritte Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, die aber durch doppelt-kohlensaure fixe Alkalien aus sauren Auflösungen keine Fällung erleiden, auch wenn dieselben ziemlich concentrirt sind; Strychnin, Brucin, Veratrin.

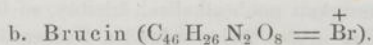


§. 235.

- 1) Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende rhombische Säulen oder (durch Fällung oder schnelles Abdampfen erhalten) ein weisses

- Pulver dar. Es schmeckt überaus bitter. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem kaum löslich. Absoluter Alkohol und Aether lösen es nicht, wasserhaltiger Weingeist schwierig. Beim Erhitzen schmilzt es nicht.
- 2) Säuren neutralisirt das Strychnin vollständig. Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich. Alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack und sind, wie auch das reine Strychnin, im höchsten Grade giftig.
 - 3) Kali und kohlensaures Natron fällen die Salzlösungen weiss. Der Niederschlag (Strychnin) ist im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich. Unter dem Mikroskop sieht man schon bei 100facher Vergrösserung, dass der Niederschlag ein Aggregat kleiner nadelförmiger Krystalle ist; bei verdünnten Lösungen erscheint derselbe erst nach einiger Zeit und stellt dann, schon dem unbewaffneten Auge sichtbare, Nadeln dar.
 - 4) Ammon bringt denselben Niederschlag hervor wie Kali. Derselbe löst sich in überschüssig zugesetztem Fällungsmittel. Nach kurzer (bei grosser Verdünnung längerer) Zeit krystallisirt jedoch das Strychnin in, schon dem blossen Auge deutlich sichtbaren, nadelförmigen Krystallen aus der ammonhaltigen Lösung heraus.
 - 5) Versetzt man eine neutrale Lösung eines Strychninsalzes mit doppelt-kohlensaurem Natron, so scheidet sich nach kurzer Zeit Strychnin in feinen Nadeln aus. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen Säure zu (so wenig, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt), so löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit. Versetzt man eine saure Strychninlösung mit doppelt-kohlensaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag. Erst nach 24 Stunden oder noch längerer Zeit krystallisirt in dem Maasse, als die freie Kohlensäure entweicht, Strychnin in deutlichen Prismen heraus. Kocht man eine mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigte Lösung eine Zeit lang, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Einengen ein Niederschlag.
 - 6) Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit Schwefelcyankalium, so entsteht bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnteren nach einiger Zeit, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus platten, abgestutzten oder in spitzem Winkel zugeschärften Nadeln bestehend darstellt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.
 - 7) Bringt man einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure auf ein Uhrglas und setzt etwas Strychnin oder Strychninsalz hinzu, so erfolgt die Lösung ohne besondere Erscheinung. Fügt man aber jetzt ein Tröpfchen gelösten chromsauren Kalis hinzu, so entsteht auf der Stelle eine tief blaue, bald roth werdende Färbung (Otto). — Reibt

- man das Strychnin mit Bleihyperoxyd und concentrirter, 1 Proc. Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure zusammen, so färbt sich die Masse erst blau, dann violett, roth und endlich zeisiggelb (E. Marchand). — Die auf die zuerst angegebene Art angestellte Reaction verliert an Schärfe oder tritt wohl auch gar nicht ein, wenn manche andere organische Verbindungen, z. B. Chinin, Zucker, beigemischt sind (Brieger). Mittelst der zweiten Methode dagegen lässt sich Strychnin deutlich nachweisen, auch wenn es mit viel Zucker gemengt ist. — Auch Ferridcyankalium ist sehr geeignet, um die Reaction hervorzurufen (W. Davy). Der Farbenwechsel von Violett in Roth und Gelb erfolgt bei diesem Oxydationsmittel langsamer.
- 8) Quecksilberchlorid bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in, mit der Loupe deutlich sichtbare, sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösen sie sich und beim Erkalten erhält man die Doppelverbindung in deutlichen Nadeln.
 - 9) Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit starkem Chlorwasser, so entsteht ein weisser, in Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslicher Niederschlag.
 - 10) In concentrirter Salpetersäure löst sich Strychnin oder ein Strychninsalz zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.

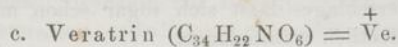


§. 236.

- 1) Das krystallisirte Brucin ($Br^+ + 7aq.$) stellt entweder durchsichtige, gerade rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, oder ein aus kleinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, von absolutem, sowie von wasserhaltigem Alkohol wird es leicht, von Aether hingegen nicht aufgenommen. Es schmeckt sehr bitter. Beim Erwärmen schmilzt es unter Verlust seines Wassers.
- 2) Säuren neutralisirt das Brucin vollständig. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack.
- 3) Kali und kohlen-saures Natron fällen aus den Brucinsalzen Brucin als weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, erscheint er als aus sehr kleinen Körnchen bestehend. Beobachtet man jedoch weiter, so sieht man, dass dieselben (unter Bindung von Wasser) sich plötzlich zu Nadeln vereinigen und dass diese wiederum sich ohne Ausnahme concentrisch gruppiren. Diese

Veränderung des Niederschlages lässt sich sogar schon mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen.

- 4) Ammon fällt Brucinsalze weisslich. Der am Anfange wie Oeltröpfchen aussehende Niederschlag verwandelt sich allmählig (unter Bindung von Wasser) in kleine Nadeln. Der Niederschlag verschwindet, unmittelbar nach der Fällung, in einem Ueberschusse des Ammons mit grösster Leichtigkeit. Nach ganz kurzer Zeit (nach längerer bei verdünnten Lösungen) krystallisirt jedoch mit Krystallwasser verbundenes Brucin aus der Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln heraus, ohne sich alsdann in mehr zugesetztem Ammon wieder zu lösen.
- 5) Doppelt-kohlensaures Natron zu einer neutralen Brucinsalzlösung gesetzt, bewirkt in kurzer Zeit eine Abscheidung von mit Krystallwasser verbundenem Brucin in Gestalt seidenglänzender, concentrisch gruppirter Nadeln, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in freier Kohlensäure (vergl. Strychnin) löslich sind. Saure Brucinsalzlösungen werden nicht gefällt. Erst nach langer Zeit scheidet sich, mit dem Entweichen der Kohlensäure, die oben genannte Verbindung in regelmässigen, verhältnissmässig grossen Krystallen ab.
- 6) Bringt man Brucin oder eine Verbindung desselben mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so erhält man eine im ersten Moment hochrothe, dann gelbrothe, intensiv gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird. Setzt man der bis zu diesem Punkt erwärmten Flüssigkeit, gleichgültig ob concentrirt oder nach dem Verdünnen mit Wasser, Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die wenig intensive, gelbe Farbe in eine höchst intensive, violette über.
- 7) Versetzt man eine Brucinsalzlösung mit Chlorwasser, so wird sie schön hellroth, setzt man Ammon zu, so geht die Farbe in Gelbbraun über.
- 8) Bringt man Brucin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich zu einer wenig intensiv gefärbten, rosarothern Flüssigkeit.
- 9) Versetzt man Brucinsalzlösungen mit Schwefelcyankalium, so entsteht in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwände, ein körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als verschiedenartig an einander gereichte, polyëdrische Krystallkörner.
- 10) Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen weissen, körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint.



§. 237.

- 1) Das Veratrin stellt in der Regel ein rein weisses, gelblich oder grünlich weisses Pulver dar, von brennend scharfem, nicht bitterem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Sein Staub erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol nimmt es leicht, Aether schwieriger auf. In gelinder Wärme schmilzt es wie Wachs und geseht beim Erkalten alsdann zu einer durchscheinenden gelben Masse.
- 2) Säuren neutralisirt das Veratrin vollständig. Die Salze sind theils krystallisirbar, theils trocknen sie gummiartig ein. Sie sind in Wasser löslich und von scharfem, brennendem Geschmack.
- 3) Kali, Ammon und einfach-kohlensaure Alkalien bewirken in den Auflösungen der Veratrinsalze einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, nicht krystallinisch ist. Nach einigen Minuten verändert derselbe jedoch seinen Zustand, und beobachtet man jetzt wieder, so sieht man anstatt des Gerinnsels, als welches der Niederschlag am Anfang erschien, hie und da kleine, aus kurzen Säulchen gebildete Krystallgruppen. Der Niederschlag ist im Ueberschusse von Kali und kohlensaurem Kali nicht auflöslich. Ammon nimmt in der Kälte ein wenig auf, beim Erhitzen scheidet sich die gelöste Portion wieder ab.
- 4) Zu doppelt-kohlensaurem Natron und Kali verhalten sich die Salze des Veratrins, wie die des Strychnins und Brucins. Beim Kochen scheidet sich jedoch das Veratrin auch aus verdünnten Lösungen leicht ab.
- 5) Bringt man Veratrin mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so ballt es sich zu harzartigen Klümpchen, welche sich langsam mit wenig intensiver, rothgelber Farbe lösen.
- 6) Bringt man Veratrin in concentrirte Schwefelsäure, so ballt es sich ebenfalls harzartig zusammen. Die Klümpchen lösen sich aber leicht zu einer, wenig intensiven, gelben Flüssigkeit, deren Farbe immer dunkler gelb wird, dann durch Rothgelb in ein intensives Blutroth übergeht, dann carmoisinroth und nach längerer Zeit violett wird.
- 7) Schwefelcyankalium erzeugt nur in concentrirteren Lösungen der Veratrinsalze einen flockig-gelatinösen Niederschlag.
- 8) Versetzt man eine Veratrinsalzlösung mit Chlorwasser, so färbt sie sich gelblich, bei Zusatz von Ammon wenig intensiv bräunlich. In concentrirten Lösungen entsteht durch Chlor ein weisser Niederschlag.

rere
tinc
pun
sindAlk
löse
Sch
kali
stal
For
den
eina
hufe
säur
acht
steh
alle
sein
thei
beol
mites n
die

1)

2)]

3)

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 238.

Auch die Alkaloide der dritten Gruppe werden noch durch mehrere andere Reagentien gefällt, so durch Galläpfeltinctur, durch Platinchlorid etc. Die Reactionen sind aber von analytischem Gesichtspunkte aus von geringerem Interesse, weil sie allen gemeinschaftlich sind.

Das Strychnin lässt sich von Brucin und Veratrin durch absoluten Alkohol, in dem es unlöslich ist, während sich die letzteren darin leicht lösen, trennen. Erkennen kann man es am besten an der Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium, sowie an seiner unter dem Mikroskop zu beobachtenden Krystallform, wenn es durch Alkalien gefällt wurde, oder endlich an der Form der durch Schwefeleyankalium und Quecksilberchlorid entstehenden Niederschläge. — Brucin und Veratrin lassen sich nicht gut von einander trennen, wohl aber neben einander erkennen. Zu diesem Behufe wählt man für Brucin am besten die Reactionen mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder Schwefelammonium, oder auch die Beobachtung der Krystallform des in Brucinsalzlösungen durch Ammon entstehenden Niederschlages. — Um Veratrin von Brucin, wie auch von allen anderen abgehandelten Alkaloiden zu unterscheiden, genügt es, sein Verhalten in gelinder Wärme, welches keins der anderen mit ihm theilt, sowie auch seine Form, wenn es durch Alkalien gefällt wird, zu beobachten. Um es neben Brucin zu erkennen, wählt man die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Den abgehandelten Alkaloiden wollen wir endlich noch, obgleich es nicht in diese Classe chemischer Verbindungen gehört, das Salicin an die Seite stellen.

§. 239.

Salicin ($C_{26}H_{18}O_{14}$).

- 1) Das Salicin erscheint entweder in weissen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, oder, wenn diese sehr fein und klein sind, als ein seidenglänzendes Pulver. Es schmeckt bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, von Aether wird es nicht aufgenommen.
- 2) Das Salicin wird durch kein Reagens in der Art gefällt, dass es in dem Niederschlage noch als solches vorhanden wäre.
- 3) Bringt man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt es sich intensiv blutroth, indem es sich harzartig zu-

sammenballt, ohne sich zu lösen. Die Schwefelsäure selbst färbt sich anfangs nicht.

- 4) Versetzt man eine wässrige Salicinlösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und kocht kurze Zeit, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag ab (Saliretin).

Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten nicht flüchtigen Alkaloide und des Salicins.

§. 240.

Bei der Aufstellung der im Folgenden unter I. und II. zu beschreibenden Gänge wurde vorausgesetzt, dass man eins oder mehrere der besprochenen nicht flüchtigen Alkaloide durch Vermittelung einer Säure in concentrirter wässriger Auflösung habe, und dass die Lösung frei sei von anderweitigen, die Reactionen verdeckenden oder modificirenden Substanzen. Wenn wir den unter diesen Bedingungen einzuhaltenden Gang kennen gelernt haben werden, wollen wir in III. die Methoden besprechen, deren man sich am zweckmässigsten bedient, um den störenden Einfluss von Farb- oder Extractivstoffen etc. zu beseitigen.

- I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird.

§. 241.

- 1) Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit aller Alkaloide, lässt Salicin vermuthen. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und ferner mit Salzsäure (vergl. §. 239).
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.
- α) Der Niederschlag verschwindet: Morphin. Ueberzeugung durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Jodsäure, sowie durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit Salpetersäure (§. 230).
- β) Der Niederschlag verschwindet nicht: Anwesenheit eines Alkaloids der zweiten oder dritten Gruppe. Man geht zu 2 über.
- 2) Zu einem zweiten Theile der ursprünglichen Lösung setzt man zwei oder drei Tropfen verdünnte Schwefelsäure, ferner eine gesättigte Lö-

sung von doppelt-kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction eben verschwindet; alsdann reibt man die Gefässwände unter der Flüssigkeit heftig und lässt die Mischung eine halbe Stunde lang stehen.

- a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man geht zu 3 über.
- b) Es entsteht ein Niederschlag: Narcotin, Cinchonin, vielleicht auch Chinin (da dessen Fällbarkeit durch doppelt-kohlensaures Natron ganz abhängig ist vom Zustande der Verdünnung). Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon im Ueberschusse, dann (eine nicht zu geringe Menge) Aether und schüttelt.
- α) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether gelöst, man hat zwei klare Flüssigkeitsschichten: Narcotin oder Chinin. Zur Unterscheidung beider prüft man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung mit Chlorwasser und Ammon. Wird die Lösung grün, so ist Chinin, wird sie gelbroth, Narcotin zugegen.
- β) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht gelöst: Cinchonin. Zur Ueberzeugung prüft man das Verhalten beim Erhitzen (§. 233. 3).
- 3) Man bringt in einem Uhrglase ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des durch Abdampfen der Lösung zu erhaltenden Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zusammen.
- a) Man erhält eine rosaroth Lösung, welche bei Zusatz von Salpetersäure hochroth wird: Brucin. Ueberzeugung durch die Reaction mit Salpetersäure und Zinnchlorür (§. 236. 6).
- b) Man erhält eine gelbe, allmählig gelbroth, blutroth und carmoisinroth werdende Lösung: Veratrin.
- c) Man erhält eine farblose Lösung, welche sich auch nach einigem Stehen nicht färbt.
- Man fügt zu derselben einen Tropfen chromsaures Kali, tief blaue Färbung: Strychnin, keine Veränderung: Chinin. Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon.

II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden.

§. 242.

- 1) Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit aller Alkaloide, Hindeutung auf Salicin; Ueberzeugung wie oben §. 241. 1. a.
- b) Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel

Kali oder Natron hinzu, bis die Flüssigkeit ganz stark alkalisch reagirt.

- α) Der Niederschlag verschwindet: Abwesenheit aller Alkaloide der zweiten und dritten Gruppe. Hindeutung auf Morphin. Ueberzeugung wie oben (§. 241. 1. b. α). — Prüfung auf Salicin nach 4.
- β) Der Niederschlag verschwindet nicht oder wenigstens nicht vollständig. Man filtrirt denselben ab und verfährt damit nach 2. Das Filtrat sättigt man mit Kohlensäure (oder versetzt man mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali) und dampft kochend bis fast zur Trockne ein. Löst sich der Rückstand klar in Wasser, so ist kein Morphin zugegen; ein unlöslicher Rückstand dagegen deutet darauf hin. Ueberzeugung wie oben (§. 241. 1. b. α).
- 2) Den in §. 242. 1. b. β erhaltenen und abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, so dass die Lösung ein wenig Säure im Ueberschuss enthält, fügt eine Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction hinzu, rührt heftig reibend um und lässt eine Stunde stehen.
- a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man dampft die Lösung kochend ein fast bis zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf. Bleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so geht man zu 4. über, bleibt einer, so untersucht man denselben nach 3. auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin.
- b) Es entsteht ein Niederschlag. (Derselbe kann Narcotin, Cinchonin und auch Chinin enthalten, vergl. §. 241. 2. b.) Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat wie in §. 242. 2. a, mit dem Niederschlage aber also:
- Man wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, löst ihn in wenig Salzsäure, setzt Ammon im Ueberschuss, dann eine nicht zu kleine Menge Aether zu.
- α) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether vollständig gelöst, man hat zwei klare Schichten: Abwesenheit des Cinchonins, Anwesenheit des Chinins oder Narcotins. — Man verdampft die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand mit ein wenig Salzsäure und soviel Wasser auf, dass die Verdünnung wenigstens 1 : 200 ist, fügt doppelt-kohlensaures Natron zu, bis neutral, und lässt einige Zeit stehen. Niederschlag: Narcotin (Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon); die klar bleibende oder vom Narcotin abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben

aus, löst ihn in Salzsäure, setzt Chlorwasser und Ammon zu. Grüne Färbung: Chinin.

β) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht oder nicht vollständig gelöst: Cinchonin, vielleicht auch Chinin oder Narcotin. Man filtrirt ab und prüft das Filtrat, wie in α, auf Chinin und Narcotin, der Niederschlag ist Cinchonin und kann nach §. 233. 3. näher geprüft werden.

3) Mit dem in §. 242. 2. a durch Abdampfen der mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzten Flüssigkeit erhaltenen, in Wasser unlöslichen, und damit ausgewaschenen Rückstande verfährt man zur Untersuchung desselben auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin folgendermassen:

Man trocknet ihn im Wasserbade und digerirt ihn mit absolutem Alkohol.

a) Er löst sich vollständig: Abwesenheit des Strychnins, Anwesenheit des (Chinins) Brucins oder Veratrin. Zu ihrer näheren Erkennung verdampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Trockne, theilt, falls man oben schon Chinin gefunden hat, den Rückstand in zwei Theile und prüft den einen mittelst Salpetersäure und Zinnchlorür auf Brucin (§. 236. 6), den anderen mit concentrirter Schwefelsäure auf Veratrin (§. 237. 6), — hat man dagegen noch kein Chinin gefunden, so theilt man den Rückstand in drei Theile, a, b und c, prüft a und b wie angegeben auf Brucin und Veratrin, c aber mit Chlorwasser und Ammon auf Chinin. — Wäre jedoch Brucin zugegen, so müsste man c in Salzsäure lösen, Ammon und Aether zufügen, längere Zeit stehen lassen, die ätherische Lösung verdampfen und den Rückstand auf Chinin prüfen.

b) Er löst sich nicht oder wenigstens nicht vollständig: Anwesenheit des Strychnins, vielleicht auch des (Chinins) Brucins und Veratrin. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat zur Entdeckung des (Chinins) Brucins und Veratrin nach §. 242. 3. a, den Niederschlag prüft man zur Vergewisserung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali (§. 235. 7).

4) Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Salicin übrig. Man versetzt zu diesem Behufe einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure und kocht eine Zeit lang. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Abwesenheit, entsteht einer, die Gegenwart des Salicins erwiesen. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure (§. 239. 3).

III. Ausmittelung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien.

§. 243.

Ungleich schwieriger, als unter den zuvor angenommenen Bedingungen, ist die Nachweisung der Alkaloide bei Gegenwart schleimiger, extractiver und färbender Stoffe; auch lässt sich kein zuverlässiges Mittel bezeichnen, um durch einen vorläufigen Versuch im Allgemeinen zu entscheiden, ob eins der in Rede stehenden Alkaloide überhaupt zugegen ist oder nicht. — Ich theile nun im Folgenden verschiedene Verfahrungsweisen mit, welche eine Trennung der Alkaloide von den anderweitigen Stoffen und somit auch eine Erkennung jener gestatten. Je nach Umständen wird man bald die eine, bald die andere Methode zu wählen haben.

1. Methode von Stas zur Auffindung giftiger Alkaloide *).

a) Ist die organische Base in dem Inhalte des Magens oder der Eingeweide, in Speisen oder überhaupt in breiartigen Materien aufzusuchen, so erwärmt man diese mit dem doppelten Gewichte starken Alkohols unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gramm Weinsäure oder Oxalsäure auf 70 bis 75° C. — Nach völligem Erkalten wird abfiltrirt und das Unlösliche mit starkem Alkohol nachgewaschen.

Sollen die Basen in Herz, Leber, Lunge oder ähnlichen Organen nachgewiesen werden, so zerschneidet man solche fein, befeuchtet sie mit dem nach obiger Angabe angesäuerten Alkohol, presst aus, wiederholt dies, bis alles Lösliche ausgezogen ist, und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten.

b) Die alkoholischen Flüssigkeiten werden nunmehr bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur eingeengt und, wenn sich hierbei nichts Unlösliches ausscheidet, bis fast zur Trockne verdampft. Es geschieht dies entweder unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit oder ohne Verdünnung der Luft, oder auch in einer Retorte, durch deren Tubulus man einen Luftstrom einleitet.

Scheiden sich beim Eindampfen fette Materien oder andere Stoffe unlöslich aus, so filtrirt man die eingeengte Flüssigkeit durch ein angehängtes Filter und verdampft das Filtrat, nach einer der oben bezeichneten Arten, bis fast zur Trockne.

c) Den Rückstand digerirt man mit kaltem absoluten Alkohol, filtrirt, wäscht den nicht löslichen Rückstand mit Alkohol vollständig aus, lässt die alkoholische Lösung an der Luft oder im Vacuum verdunsten,

*) Bull. de l'académie de médecine de Belgique IX. 304. — Jahrb. f. prakt. Pharm. XXIV. 313. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 640.

löst den sauren Rückstand in wenig Wasser und setzt so lange doppelt-kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen erfolgt.

d) Man übergiesst und schüttelt darauf das Ganze mit dem 4- bis 5fachen Volum Aether, stellt es ruhig hin und lässt etwas von dem oben aufschwimmenden Aether auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Bleiben hierbei ölige Streifen auf dem Uhrglase, die sich nach und nach zu einem Tropfen ansammeln und — gelinde erwärmt — einen unangenehmen, stechenden und erstickenden Geruch verbreiten, so hat man Grund, auf eine flüssige flüchtige Base zu schliessen, während ein fester Rückstand oder eine trübe Flüssigkeit, in welcher feste Theilchen suspendirt sind, eine nicht flüchtige, feste Base vermuthen lässt. Der Geruch kann in dem Fall animalisch, unangenehm sein, aber er ist nicht stechend, wie bei flüchtigen Basen. Geröthetes Lackmuspapier wird dauernd gebläut. — Blicke kein Rückstand, so fügt man der Flüssigkeit etwas Natron- oder Kalilauge zu und schüttelt mit mehrmals erneutem Aether, welcher alsdann die Basis aufnimmt. — Aus der Voraussetzung, dass die vorhandenen Basen in die ätherische Lösung übergehen sollen, ergibt sich, dass das Verfahren von Stas sich vorzugsweise auf die giftigen Alkaloide bezieht, welche in Aether löslich, wenschon zum Theil schwer löslich sind. Die Basen, welche Stas namentlich als solche aufführt, die mittelst seines Verfahrens entdeckt werden können, sind folgende: Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codein, Brucin, Strychnin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin und Hyoscyamin.

a. Man hat Grund, auf eine flüchtige Base zu schliessen.

Man fügt zu dem Inhalte des Gefässes, aus dem man die Probe Aether abgossen hatte, ein bis zwei Cubikcentimeter starke Kali- oder Natronlauge, schüttelt, giesst nach dem Ablagern den Aether in einen Kolben ab und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Aether noch drei- oder viermal, bis eine Probe des zuletzt abgossenen Aethers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man vermischt jetzt die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure, bis die umgeschüttelte Flüssigkeit sauer reagirt, lässt sich ablagern, giesst den Aether von der sauren wässerigen Flüssigkeit ab und behandelt letztere auf gleiche Art nochmals mit Aether.

aa) Die rückständige saure Lösung (welche schwefelsaures Ammon, — Nicotin, — Anilin, — Picolin und Petinin enthalten kann, beziehungsweise enthalten muss, da diese Basen in ihrer Verbindung mit Schwefelsäure in Aether ganz unlöslich sind, und in der sich ausserdem, bei Anwesenheit von Coniin, der grössere Theil desselben findet) versetzt man mit concentrirter Natron- oder Kalilösung bis zum Vorwalten, behandelt mit Aether, welcher die freigewordenen Basen wiederum aufnimmt, giesst den Aether ab, überlässt ihn — bei möglichst niedriger Temperatur — der freiwilligen Verdunstung und bringt das den Rück-

stand enthaltende Schälchen zuletzt ins Vacuum über Schwefelsäure. — Bei dieser Operation entweicht der Aether, wie auch das Ammoniak, während die flüchtige organische Base (deren Natur nun weiter festzustellen ist) rein zurückbleibt.

bb) Der von der sauren Lösung abgegossene Aether enthält die animalischen Materien, welche derselbe der alkalischen Flüssigkeit entzogen hat. Er hinterlässt daher bei freiwilligem Verdunsten einen geringen, schwach gelb gefärbten Rückstand von widrigem Geruch, in welchem sich auch etwas schwefelsaures Coniin vorfindet, sofern diese Base vorhanden war.

β. Man hat Grund, auf eine feste Base zu schliessen.

Die ätherische Lösung, welche man durch Erschöpfen des entweder nur mit doppelt-kohlensaurem Natron oder ausserdem mit Kali- oder Natronlauge versetzten, zuvor sauer gewordenen Rückstandes (siehe c und d) erhalten hat, überlässt man, nachdem einige Tropfen Alkohol zugefügt worden sind, der freiwilligen Verdunstung. Erhält man hierbei die Base nicht deutlich krystallisirt und hinlänglich rein, so fügt man einige Tropfen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zu, wodurch sich die Masse in der Regel in einen fettigen, der Schale anhaftenden Theil und in eine saure wässerige Lösung scheidet, in der die Base als saures schwefelsaures Salz gelöst ist. Man decantirt oder filtrirt diese ab, wäscht mit wenig schwach angesäuertem Wasser aus und verdampft die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stark. Den Rückstand vermischt man mit einer ganz concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Kali, behandelt das Ganze mit absolutem Alkohol, decantirt und lässt die alkoholische Flüssigkeit verdunsten, wobei alsdann die Base rein oder fast rein zurückbleibt.

Diese Methode, welche bei in Aether löslichen Alkaloiden, also namentlich bei den flüchtigen, sehr gute Resultate liefert, kann bei denen Irrthümer veranlassen, welche sich in Aether nicht oder nur schwierig lösen, wie dies namentlich bei Morphium der Fall ist, dessen Lösung in ätzenden Alkalilaugen an Aether fast kein Morphium abgiebt. — Man versäume daher nie, die in d erhaltene, mit Aether mehrmals ausgezogene alkalische Flüssigkeit, nachdem man sie mit etwas mehr Natronlauge versetzt hat, um etwa ausgeschiedenes Morphium zu lösen, und nachdem der noch beigemischte Aether verdunstet ist, mit einer concentrirten Salmiaklösung zu vermischen und an der Luft offen stehen zu lassen. Ist Morphium vorhanden, so krystallisirt es aus*).

*) Die in diesem Betreff von Otto (Anleitung zur Ausmittelung der Gifte) mitgetheilten Erfahrungen stimmen mit denen ganz überein, welche in meinem Laboratorium gemacht worden sind.

2. Verfahren von Merck, zur Nachweisung aller nicht-flüchtigen Alkaloide.

Man versetzt die zu untersuchenden Substanzen mit concentrirter Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, trennt nach mehrstündiger Digestion das Flüssige von dem Festen durch Coliren und Abpressen, wäscht das Ungelöste nochmals mit essigsäurehaltigem Wasser aus und verdampft die sämtlichen Flüssigkeiten im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand kocht man zuerst mit reinem, dann mit etwas Essigsäure enthaltendem Weingeist aus, verdampft die Lösungen im Wasserbade bis fast zur Trockne, verdünnt mit Wasser, setzt kohlensaures Natron zu bis zu schwach alkalischer Reaction, verdampft zur Syrupconsistenz, lässt 24 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, digerirt ihn mit concentrirter Essigsäure, verdünnt mit Wasser, entfärbt mit reiner Blutkohle und verfäbrt mit der so erhaltenen Lösung alsdann nach dem obigen Gange.

Da die Blutkohle Alkaloide zurückhalten kann, so versäume man nicht, die gebrauchte nach dem in 3 mitzutheilenden Verfahren zu untersuchen.

3. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwendeten, um Strychnin in Bier nachzuweisen*).

Diese Methode, welche sich auf die schon früher bekannte Thatsache stützt, dass eine Strychninsalzlösung, mit Thierkohle geschüttelt, ihr Strychnin an die Kohle abgibt, wird sich ohne Zweifel auch zur Auffindung anderer Alkaloide häufig anwenden lassen. Sie wird folgendermaassen ausgeführt:

Man schüttelt die auf Strychnin zu untersuchende wässerige, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit mit Thierkohle (Graham und Hofmann wendeten auf das Liter Flüssigkeit 30 Gramm an), lässt 12 bis 24 Stunden unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Aufschütteln stehen, filtrirt ab, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus und kocht sie sodann mit Weingeist von 80 bis 90 Proc., und zwar mit etwa viermal so viel, als man Kohle genommen hatte, eine halbe Stunde lang, indem man das Verdampfen des Weingeistes durch eine geeignete Vorrichtung verhindert. Den von der Kohle heiss abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum bleibenden wässerigen Rückstand etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether und decantirt denselben. Beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt derselbe das Strychnin in einem hinlänglichen Grade von Reinheit, so dass es durch Reagentien leicht weiter geprüft werden kann (s. §. 235).

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 83. 39.

II.

Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.

Wenn man sich mit dem Verhalten der Körper zu Reagentien vertraut gemacht, auch erlernt und erprobt hat, wie man mit Hilfe derselben Basen und Säuren verschiedener Gruppen, sowie die Glieder einer und derselben Gruppe, von einander scheidet oder neben einander erkennt, so geht man behufs der Erlernung der qualitativen chemischen Analyse zu wirklichen Untersuchungen über. Es ist nicht gleichgültig, ob man dabei in der Reihenfolge der Substanzen, die man zur Uebung analysirt, ganz regellos verfährt, oder ob man sämtliche Untersuchungen unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringt. Viele Wege können zum Ziele führen, aber einer ist immer der nächste. — Um auch in dieser Beziehung Anfänger nicht ohne Leitung zu lassen, theile ich in Folgendem einen Faden mit, an welchem fortschreitend man, wie die Erfahrung gelehrt hat, schnell und sicher zum Ziele gelangt.

Vor Allem muss man, so lange man zur Uebung analysirt, mit grösster Bestimmtheit erfahren können, ob die gefundenen Resultate richtig sind, weil nur dadurch das Vertrauen auf die Sicherheit des Ganges hervorgerufen und eine gewisse Zuversicht, ein gewisses nothwendiges Selbstvertrauen geweckt wird; weil nur daraus die sichere Ueberzeugung erwächst, dass man bloss durch ein geregeltes und durchdachtes Verfahren zum Ziele gelangt. Man lasse sich also die zu untersuchenden Substanzen von einem Anderen, der ihre Bestandtheile ganz genau kennt, mischen. Hat man dazu keine Gelegenheit, so ist es noch besser, man mischt sie sich selbst und weist sodann, gerade als ob man sie noch nicht wüsste, die Bestandtheile nach, als wenn man ganz unbekannte Substanzen zur Untersuchung wählt. Man gebe nur einem Anfänger ein Gemenge, dessen Bestandtheile man selbst nicht genau kennt, zum Analysiren; er findet dies und jenes, das unterliegt keinem Zweifel, wo soll aber sein Vertrauen auf die Methode und auf die eigene Kraft herkommen, wenn man ihm nur antworten kann: „es ist leicht möglich, es kann wohl sein“, und wenn man nicht zu sagen vermag „ja“ oder „nein“. —

Je nach der Individualität und den Vorkenntnissen wird der Eine sehr viele, der Andere nur eine geringere Anzahl von Untersuchungen machen müssen, bevor er seiner Sache gewiss wird. Ich theile das folgende Schema in hundert Nummern, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass eine solche Anzahl zweckmässig ausgewählter Analysen zur gründlichen Erlernung des Verfahrens im Durchschnitte hinreichend ist.

A. Von 1 bis 20.

Wässerige Lösungen einfacher Salze, z. B. von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Kalk, Chlorkupfer etc.

Zur Erlernung des Ganges bei der Analyse von in Wasser löslichen Substanzen, die nur eine Base enthalten. Hierbei soll nur nachgewiesen werden, welche Base in der Flüssigkeit gelöst ist, auf den Beweis aber, dass sonst keine andere zugegen ist, wie auch auf die Auffindung der Säure, kein Gewicht gelegt werden.

B. Von 21 bis 50.

Eine Säure und eine Base enthaltende Salze etc. in fester Form (zerrieben), z. B. kohlensaurer Baryt, borsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, arsenige Säure, Chlornatrium, Weinstein, Grünspan, schwefelsaurer Baryt, Chlorblei etc.

Zur Erlernung, wie eine feste Substanz durch Erhitzen im Röhrchen und vor dem Löthrohre einleitend geprüft und in eine zur Untersuchung geeignete Form gebracht (also aufgelöst oder aufgeschlossen) wird, wie ein Metalloxyd gefunden wird, wenn der Körper auch nicht in Wasser löslich ist, und wie man die Gegenwart einer Säure nachweist. — Base und Säure muss gefunden werden; der Beweis, dass sonst keine Bestandtheile vorhanden sind, ist nicht zu führen.

C. Von 51 bis 65.

Wässerige oder saure Lösung mehrerer Basen.

Zur Erlernung der Trennung und Unterscheidung mehrerer Metalloxyde. Es muss der Beweis geführt werden, dass ausser den gefundenen Basen keine weiteren vorhanden sind. Die Säuren bleiben unberücksichtigt.

D. Von 66 bis 80.

Trockne Gemenge der mannigfaltigsten Art. Die Salze seien theils unorganische, theils organische, die Gemengtheile theils in Wasser oder Salzsäure löslich, theils unlöslich, also z. B. Chlornatrium, kohlensaurer Kalk und Kupferoxyd, — phosphorsaure Ammon-Magnesia und arsenige Säure, — weinsteinsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, — phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammon und essigsaures Kali etc.

Zur Erlernung der Behandlung mannigfach gemengter Substanzen mit Lösungsmitteln, der Auffindung mehrerer Säuren neben einander, der Erkennung der Basen auch bei Gegenwart phosphorsaurer alkalischer Erden; wie überhaupt zur Vorbereitung auf Analysen, wie sie in der Wissenschaft und im Leben vorkommen.

Es müssen alle Bestandtheile gefunden, es muss die Natur der Substanz erforscht werden.

E. Von 81 bis 100.

Gegenstände, wie sie die Natur bietet, wie sie im Handel vorkommen etc. — Brunnenwasser, Mineralien aller Art, Ackererde, Pottasche, Soda, Metalllegirungen, Farben etc.

zur
eck-ver-
ben
und
ennt,
lyse
man
sirt,
nter
Ziele
ezie-
dem
ge-mit
rich-
nges
tiges
ung
rfah-
Sub-
ennt,
man
nicht
stan-
Ge-
aly-
soll
com-
cann
—
Eine
ngen
fol-
ge-
ysen
re-

III.

Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen.

So lange man zur Uebung analysirt, ist es nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Resultate aufschreibt, und wenn auch alle Darstellungsweisen des Gefundenen zuletzt dasselbe Ziel erreichen lassen, so ist doch eine geeigneter als die andere, zu einem raschen Eindringen in den Gegenstand, zu einem schnellen und doch gründlichen Umfassen des ganzen Gebietes hinzuführen.

Aus den folgenden Beispielen möge man die Art ersehen, die sich mir in der Praxis als die zweckmässigste und geeignetste dauernd bewährt hat.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 1 bis 20.

Farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction.

ClH O	HS O	NH ₄ S O	NH ₄ O, CO ₂ und NH ₄ Cl, weisser Niederschlag, also entweder
also kein	kein PbO	kein FeO	BaO, SrO oder CaO,
AgO	„ HgO	„ MnO	durch Gypslösung kein Nieder-
Hg ₂ O	„ CuO	„ NiO	schlag, also
	„ BiO ₃	„ CoO	Kalk.
	„ CdO	„ ZnO	Bestätigung durch
	„ AsO ₃	„ Al ₂ O ₃	O
	„ AsO ₅	„ Cr ₂ O ₃	
	„ SbO ₃		
	„ SnO ₂		
	„ SnO		
	„ AuO ₃		
	„ PtO ₂		
	„ Fe ₂ O ₃		

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 21 bis 50.

Weisses Pulver, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend, alsdann unveränderlich. In Wasser löslich, Reaction neutral.

ClH O	HS O	NH ₄ S O	NH ₄ O, CO ₂ und NH ₄ Cl O	PO ₅ , 2 NaO, HO und NH ₄ O, weisser Niederschlag, also Magnesia.
----------	---------	------------------------	---	---

ist) r
Säur
also

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 51 bis 100.

Fr.

Die Säure kann (da die Base MgO und die Substanz in Wasser löslich ist) nur Cl, J, Br, SO₃, NO₃, A etc. sein. Die Abwesenheit der organischen Säuren und der Salpetersäure ergibt sich aus der vorläufigen Prüfung.

BaCl erzeugt einen weissen Niederschlag. Derselbe ist in ClH unlöslich, also Schwefelsäure.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 51 bis 100.

Weisses Pulver, beim Erhitzen bleibend gelb werdend. Vor dem Löthrohre dehnbares Metallkorn und gelber, nach aussen beim Erkalten weisser Beschlag. — In Wasser unlöslich, mit Salzsäure aufbrausend, darin nicht völlig löslich, in Salpetersäure leicht löslich.

ClH	HS	NH ₄ S	NH ₄ O, CO ₂	Beim Abdampfen kein fixer Rückstand.	Kalkhydrat entband kein Ammon.
weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich, durch Ammon unverändert; Blei. Bestätigung durch SO ₃ .	schwarzer Niederschlag, in Schwefelammonium unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. SO ₃ erzeugt weissen Niederschlag: Blei, Prüfungen auf Cu, Bi und Cd negativen Resultates.	weisser Niederschlag. Ammon allein gab keinen. Salzsaure Lösung mit Natron im Ueberschuss klar.	weisser Niederschlag, in Salzsäure gelöst. Gypslösung nach einiger Zeit weissen Niederschlag: Strontian.		
	NH ₄ Cl NH ₄ O	HS weisser Niederschlag: Zink.	Anfällen mit schwefelsaurem Kali, Filtrat mit O auf Kalk geprüft O.		

Von Säuren hat sich Kohlensäure bereits ergeben. Von den übrigen können folgende nicht zugegen sein. Organische Säuren nicht nach der vorläufigen Prüfung;

NO₃ und ClO₃, auch ClH, JH und BrH nicht, weil in Wasser ganz unlöslich;

S und SO₃ nicht, weil in Salpetersäure leicht löslich;

CrO₃ nicht wegen der Farbe;

PO₃, SiO₂, F₂H und O nicht, weil die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Ammon allein nicht gefällt wurde;

BO₃ konnte in geringer Menge zugegen sein, eine Prüfung auf dieselbe gab ein negatives Resultat.

Also vorhanden { Basen: Bleioxyd, Zinkoxyd, Strontian.

{ Säuren: Kohlensäure.

IV.

Z u s a m m e n s t e l l u n g

der

häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper,

mit besonderer Berücksichtigung der Classen,

in welche sie nach ihrer Löslichkeit

in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser

gehören.

Vorbemerkungen.

Der Kürze wegen sind die Classen, in welche die Verbindungen nach der in §. 177 gemachten Eintheilung gehören, durch Zahlen ausgedrückt. Es bedeutet also 1 einen in Wasser löslichen, — 2 einen in Wasser unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen, — 3 einen in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Körper. Für die auf der Grenze stehenden Körper sind die Zahlen der betreffenden Classen verbunden angegeben. Es bezeichnet also 1 — 2 einen Körper, der in Wasser schwer löslich ist, von Salzsäure oder Salpetersäure aber gelöst wird. 1 — 3 einen in Wasser schwer löslichen Körper, dessen Löslichkeit durch Zusatz von Säuren nicht erheblich vermehrt wird, und 2 — 3 einen in Wasser unlöslichen, in Säuren schwer löslichen Körper. Ist das Verhalten einer Verbindung zu Salzsäure von dem zu Salpetersäure wesentlich verschieden, so wird es in den Anmerkungen gesagt.

Die Haloidsalze und Schwefelverbindungen sind der Uebersichtlichkeit wegen, je nachdem sie ihnen entsprechen, in den Columnen des Oxyds oder Oxyduls ohne besondere Ueberschrift des reinen Metalls angeführt.

Die officinellen und in der Industrie häufiger angewandten Verbindungen sind mit römischen Zahlen bezeichnet.

Unter den Salzen sind im Durchschnitt die neutralen verstanden, basische und saure aber, wie auch Doppelsalze, im Falle sie officinell sind, in den Anmerkungen angeführt. Die bei den betreffenden neutralen oder einfachen Salzen stehenden kleineren Zahlen deuten auf sie hin.

Cyan, Chlorsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure kommen nur in Verbindung mit wenigen Basen öfter vor und sind daher nicht in die Tabelle aufgenommen. Die am häufigsten vorkommenden Verbindungen dieser Körper sind: Cyankalium I, Ferrocyankalium I, Ferridcyankalium I, Eisenferrocyanid (Berlinerblau) III, Ferrocyanzinkkalium II — III, chlorsaures Kali I, citronensaure Alkalien I, äpfelsaure Alkalien I, äpfelsaures Eisenoxyd I, benzoësaure Alkalien I, bernsteinsaure Alkalien I, ameisensaure Alkalien I.

	KO	NaO	NH ₄ O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	ZnO
	I	I	I	I	I	I-II	II	II	2	2	II	II	II	II
S	I	I	I	I	I	I-II	2		II	II	2	2 ₁₅	2 ₁₆	2 ₁₇
Cl	I	I	I ₁₄	I	I	I	1	1	I	I	I ₁₃	I	I	1
J	I	1	1	1	1	1	1		1	1	1			1
SO ₂	I ₁	I	I ₁₂	III	III	I-III	I	I _{11, 12}	I	I	I	1	I	I
NO ₂	I	I	I	I	I	1	1	1	1	1	1	I	1	1
PO ₃	1	I ₁₀	1 ₁₀	2	2	II ₁₄	2		2	2	II	2	2	2
CO ₂	I ₈	I ₁₁	I	II	II	II	II		II	II		2	2	II
C ₂ O ₃	I ₉	1	I	2	2	II	2	2	2	1-2	1-2	2		2
BO ₂	1 ₄	I ₄	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
\bar{A}	I	I	I	I	1	I	1	1	1	1	I	1	1	I
\bar{T}	I ₁₅	I ₇	1 ₄	2	2	II	1-2	1	1-2	1-2	I ₆	1		2
As ₂ O ₃	I	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
As ₂ O ₅	I	1	1	2	2	2				2		2	2	
CrO ₂	I	1	1	2	2	2	1	2	1		1	2	2	1

Anmerkungen.

- Schwefelsaure Kalithonerde I.
- Doppelt-kohlensaures Kali I.
- Saures oxalsaures Kali I.
- Boraxweinstein I.
- Saures weinsteinsaures Kali I — II.
- Weinsteinsaures Ammon-Kali I.
- Weinsteinsaures Natron-Kali I.
- Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali I.
- Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali I.
- Phosphorsaures Natron-Ammon I.
- Doppelt-kohlensaures Natron I.
- Ammoniumeisenchlorid I.
- Schwefelsaure Ammonthonerde I.
- Basisch phosphorsaurer Kalk II.
- Schwefelkobalt wird von Salpetersäure ziemlich leicht, von Salzsäure sehr schwierig zersetzt, nicht officinell.
- Schwefelnickel wie Schwefelkobalt.
- Schwefelzink in Salpetersäure leicht, in Salzsäure etwas schwerer löslich.
- Mennige wird von Salzsäure in Chlorblei, von Salpetersäure in vom Ueberschuss der Säure gelöst werdendes Oxyd und in braunes in Salpetersäure unlösliches Bleisuperoxyd verwandelt.
- Drittelessigsäures Bleioxyd I.

	CdO	PbO	SnO	SnO ₂	BiO ₂	CuO	Hg ₂ O	HgO	AgO	PtO ₂	AuO ₂	SbO ₂	Cr ₂ O ₃
	2	II ₁₈	2	2 e3	2	II ₂₂	II	II	2	2		25	II et III
S	2	II	2 ₂₀	2 ₂₀	2	2 ₂₃	II	II	2 ₂₀	2 ₂₁		II ₂₅	
Cl	1	I-III	I	1	I	I ₂₄	II-III	I ₂₀	III	I ₂₂₋₂₃	I ₂₄	I ₂₇	I et III
J	1	I-II	2	1			II	II	3				
SO ₂	I	II-III	1		1	I ₂₅	1-2	1 ₂₅	I-II	1		2	I et III
NO ₂	1	I			I ₂₁	I	I ₂₇	1	I	1			1
PO ₃	2	2				2	2	2	2	2			2
CO ₂	2	II			2	II	2	2	2	2			2
C ₂ O ₃	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2		1-2	1
BO ₂	1-2	2	2		2	2	1						2
\bar{A}	1	I ₁₅	1	1	1	I ₆	1-2	1	1			1	1
\bar{T}	1-2	2	1-2		2	1	1-2	2	2			I ₂₈	1
As ₂ O ₃					2	2	2	2	2			2	2
As ₂ O ₅						II	2	2	2			2	
CrO ₂		II-III	2		2	2	2	1-2	2			2	2

- Zinnsulfuret und Zinnsulfid werden von Salzsäure zersetzt und aufgelöst, von Salpetersäure in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd verwandelt. Sublimirtes Zinnsulfid wird nur von Königswasser aufgelöst.
- Basisch salpetersaures Wismuthoxyd II.
- Kupferoxydammoniak 1.
- Schwefelkupfer wird von Salzsäure schwierig, von Salpetersäure leicht zersetzt.
- Ammoniumkupferchlorid I.
- Schwefelsaures Kupferoxydammoniak I.
- Basisch essigsäures Kupferoxyd, in Wasser partiell, in Säuren vollständig löslich.
- Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammon II.
- Quecksilberchlorid-Quecksilberamid II.
- Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd II.
- Schwefelsilber nur in Salpetersäure löslich.
- Schwefelplatin wird von Salzsäure nicht, von kochender Salpetersäure wenig angegriffen, von erhitztem Königswasser gelöst.
- Kaliumplatinchlorid 1 — 3.
- Ammoniumplatinchlorid 1 — 3.
- Natrium-Goldchlorid I.
- Antimonoxyd in Salzsäure, nicht in Salpetersäure löslich.
- Schwefelantimoncalcium I — II.
- Basisches Antimonchlorid II.
- Weinsaures Antimonoxydkali I.

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text appears to be organized in columns, possibly a table or list.]

Abds
 Aecke
 Aeppf
 bir
 Ve
 — V
 Aeth
 Alka
 be
 Alka

 Alko
 Amei
 Ve

 — V
 Amm
 — E
 21
 er
 Mi
 — V
 — k
 — n
 — o
 Antir
 — V
 Antir
 bir
 in
 — V
 Appa
 Arsen
 — I
 au
 Arsen
 Arsen

Alphabetisches Register.

A.

Abdampfen 12.
Ackererde, Analyse 271.
Aepfelsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 214, in zusammengesetzten Verbindungen 245.
— Verhalten zu Reagentien 180.
Aether, als Reagens 29.
Alkalische Lösungen, Untersuchung derselben 222.
Alkaloide, Ausmittelung 326, in Speisen etc. 330.
Alkohol, als Reagens 29.
Ameisensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 215, in zusammengesetzten 246.
— Verhalten zu Reagentien 186.
Ammon, als Reagens 45.
— Entdeckung in einfachen Verbindungen 211, in zusammengesetzten 241, in Ackererden 274, in Brunnenwassern 262, in Mineralwassern 269.
— Verhalten zu Reagentien 80.
— kohlen-saures, als Reagens 54.
— molybdänsaures, als Reagens 56.
— oxalsaures, als Reagens 52.
Antimon, Entdeckung in Legirungen 205.
— Verhalten 123.
Antimonoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 207, in zusammengesetzten 229, in Quellensintern 270, in Speisen etc. 287.
— Verhalten zu Reagentien 123.
Apparat, analytischer 21.
Arsen, Verhalten 126.
— Darstellung aus arseniger Säure 132, aus Schwefelarsen etc. 133. 134.
Arsenige Säure, Verhalten zu Reagentien 126.
Arsensäure, Verhalten zu Reagentien 135.

Arsenige und Arsensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 207, in zusammengesetzten 227, in Mineralwassern 265, in Quellensintern 270, in Speisen, Leichnamen etc. 279.
— Unterscheidung beider 139.
Asche von Pflanzen, Thieren, Düngern etc. Untersuchung derselben 292.
Auflösung 5.
— behufs der Analyse 202.
Aufschliessen 15.
Ausssäsen 11.
Auswaschen 11.

B.

Baryt, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 211, in einfachen unlöslichen 220, in zusammengesetzten löslichen 239, in zusammengesetzten unlöslichen 248, in Mineralwassern 266, in Quellensintern 269.
— hydrat, als Reagens 71.
— kohlen-saurer, als Reagens 61.
— salpetersaurer, als Reagens 61.
— Verhalten zu Reagentien 83.
— wasser als Reagens 46.
Basen, als Reagentien, Eintheilung und Charakter 42.
Bechergläser 25.
Benzoësäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 215, in zusammengesetzten 245.
— Verhalten zu Reagentien 184.
Bernsteinsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 215, in zusammengesetzten 245.
— Verhalten zu Reagentien 183.
Blausäure, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 288.
— Verhalten zu Reagentien 168.
Blei, Verhalten 108.

Bleioxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 206. 208, in einfachen unlöslichen 219, in zusammengesetzten löslichen 221. 231, in unlöslichen 248, in Quellensintern 269, in Speisen etc. 287.
 — essigsäures, als Reagens 64.
 — Verhalten zu Reagentien 108.
 Blutlaugensalz, als Reagens 58.
 Borax, als Reagens 73.
 Borsäure, Entdeckung derselben in einfachen Verbindungen 213. 217, in zusammengesetzten 244. 246, in Silicaten 256, in Mineralwassern 267.
 — Verhalten zu Reagentien 152.
 Brom, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213.
 — Verhalten 164.
 Bromwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 164.
 Brucin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 327, in zusammengesetzten 329.
 — Verhalten zu Reagentien 322.
 Brunnenwasser, Analyse 260.

C.

Cadmium, Verhalten 114.
 Cadmiumoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 207, in zusammengesetzten 230.
 — Verhalten zu Reagentien 114.
 Chinin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 327, in zusammengesetzten 329.
 — Verhalten zu Reagentien 317.
 Chlor, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 213, in einfachen unlöslichen 219, in zusammengesetzten unlöslichen 243. 246, in zusammengesetzten unlöslichen 248, in Ackererden 273, in Brunnen- und Mineralwassern 261, in Silicaten 256. 258.
 — Verhalten 162.
 — und Chlorwasser, als Reagens 35.
 Chlorammonium, als Reagens 57.
 Chlorbaryum, als Reagens 60.
 Chlorcalcium, als Reagens 62.
 Chlorsäure, Entdeckung in Verbindungen 213. 243.
 — Verhalten zu Reagentien 175.
 Chlorsilber, als Reagens 75.
 Chlorwasserstoffsäure, als Reagens 34.
 — Verhalten zu Reagentien 162.
 Chromeisenstein, Zersetzung 251.
 Chromoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 209, in zusammengesetzten löslichen 198. 202, in unlöslichen 234. 237.
 — Verhalten zu Reagentien 91.
 Chromsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 212, in zusammengesetzten 242. 246.

Chromsäure, Verhalten zu Reagentien 143.
 Cinchonin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 327, in zusammengesetzten 329.
 — Verhalten zu Reagentien 319.
 Citronensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 214. 218, in zusammengesetzten 245.
 — Verhalten zu Reagentien 179.
 Coniin, Verhalten zu Reagentien 313.
 Curcumapapier 68.
 Cyan, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 213, in zusammengesetzten löslichen 243. 247.
 Cyankalium, als Reagens auf nassem Wege 57, auf trockenem Wege 73.
 Cyanmetalle, in Wasser unlösliche, Analyse 253.
 Cyanwasserstoffsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213, in zusammengesetzten 243. 247, in Speisen, Leichnamen 288.
 — Verhalten zu Reagentien 168.

D.

Decantation 11.
 Destillation 13.
 Destillirapparat 14.

E.

Einleitende Prüfung fester Körper 194.
 — — flüssiger Körper 200.
 Eisen, als Reagens 48.
 — Verhalten 100.
 Eisenchlorid, als Reagens 63.
 Eisenoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 207, in zusammengesetzten 234. 237, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261. 265.
 — Verhalten zu Reagentien 101
 Eisenoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 209, in zusammengesetzten 234. 237, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261. 265.
 Eisenoxydul, schwefelsaures, als Reagens 62.
 — Verhalten zu Reagentien 100.
 Essigsäure, als Reagens 33.
 — Entdeckung in einfachen Verbindungen 215, in zusammengesetzten 246.
 — Verhalten zu Reagentien 185.

F.

Fällung 9.
 Ferridcyan, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213, in zusammengesetzten 243. 252. 254.
 Ferridcyanalkalium, als Reagens 59.
 Ferridcyanwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 170.

Ferro
bin

Ferro

Ferro

Re

Filtr

Filtr

Flam

Fluor

ge

lich

Mi

in

Fluor

Fluor

ge

Gasla

Güns

Georg

Glüh

Gold,

— V

Golde

Golde

bin

— V

Gyps

Hum

Indig

Jod,

ge

24

— V

Jodw

tie

Kali,

—

ge

Ac

ra

— V

— a

— c

— e

Ferrocyan, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213, in zusammengesetzten 243. 252. 254.

Ferrocyanalkalium, als Reagens 58.

Ferrocyanwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 169.

Filtration 10.

Filtrirgestell 11.

Filtrirpapier 10.

Flamme, Theile derselben 17.

Fluor, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213. 216, in zusammengesetzten löslichen 244. 247, in unlöslichen 248, in Mineralwassern 266, in Quellensintern 271, in Silicaten 256. 258.

Fluorcalcium, als Reagens 71.

Fluorwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 154.

G.

Gaslampe 22.

Geänsäure, Entdeckung in Ackererde 275.

Georginenpapier 68.

Glühen 14.

Gold, Entdeckung in Legirungen 205.

— Verhalten 118.

Goldchlorid, als Reagens 76.

Goldoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 208, in zusammengesetzten 229.

— Verhalten zu Reagentien 118.

Gypslösung, als Reagens 61.

H.

Huminsäure, Entdeckung in Ackererde 275.

I.

Indigolösung, als Reagens 69.

J.

Jod, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213, in zusammengesetzten 243. 246. 251, in Mineralwassern 267.

— Verhalten 165.

Jodwasserstoffsäure, Verhalten zu Reagentien 165.

K.

Kali, als Reagens 43.

— Entdeckung in einfachen Verbindungen 211, in zusammengesetzten 240, in Ackererden 273, in Brunnen- und Mineralwassern 262, in Silicaten 255. 257.

— Verhalten zu Reagentien 78.

— antimonsaures, als Reagens 56.

— chromsaures, als Reagens 55.

— salpétrigsaures, als Reagens 55.

— schwefelsaures, als Reagens 51.

Kalk, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 211, in einfachen unlöslichen 218, in zusammengesetzten löslichen 239, in unlöslichen 248, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261.

— Verhalten zu Reagentien 85.

— schwefelsaurer, als Reagens 61.

Kalkhydrat und Kalkwasser, als Reagens 47.

Kieselsäure, Entdeckung vor d. Löthrohr 199, in löslichen Verbindungen 209. 212, in einfachen unlöslichen 216. 217, in zusammengesetzten löslichen 235. 242, in zusammengesetzten unlöslichen 248, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 262.

— Verhalten zu Reagentien 160.

Kieselsäuresalze, Analyse derselben 252.

Kieselfluorwasserstoffsäure, als Reagens 36.

— Verhalten zu Reagentien 147.

Kleesäure, Verhalten zu Reagentien 153.

Kobalt, Verhalten 98.

Kobaltoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 209, in zusammengesetzten 235. 236.

— Verhalten zu Reagentien 98.

— salpetersaures, als Reagens 75.

Kohle, zu Löthrohrversuchen 20.

— Entdeckung in Verbindungen 249, in Silicaten 256.

Kohlensäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 212, in zusammengesetzten 242. 246, in Ackererde 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261. 262.

— Verhalten zu Reagentien 159.

Kohlenstoff, Verhalten 159.

Kolben 25.

Königswasser, als Reagens 36.

Krystallisation 8.

Kupfer, als Reagens 48.

— Verhalten 111.

Kupferoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 208, in zusammengesetzten 230, in Quellensintern 270.

— Verhalten zu Reagentien 111.

— schwefelsaures, als Reagens 65.

L.

Lackmuspapier 67.

Lithion, Entdeckung in Mineralwassern 268.

— Verhalten zu Reagentien 82.

Löffelchen, eiserne 25.

Löslichkeitstabelle 340.

Löthrohr 16.

Löthrohrflamme 19.

M.

Magnesia, Entdeckung in einfachen Verbindungen 211, in zusammengesetzten 240, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261.

Magnesia, schwefelsaure, als Reagens 62.
 — Verhalten zu Reagentien 86.
 Mangan, Verhalten 96.
 Manganoxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 209, in zusammengesetzten 234. 238, in Ackererden 273. 274, in Mineralwassern 267.
 — Verhalten zu Reagentien 96.
 Marsh'scher Apparat 130.
 Metalllegirungen, ihre Untersuchung 199. 204.
 Metallgifte, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 278.
 Mineralwasser, Analyse 263.
 Molybdänsäure, Verhalten zu Reagentien 140.
 Morphin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 326, in zusammengesetzten 328.
 — Verhalten zu Reagentien 315.

N.

Narcotin, Entdeckung in einfachen Verbindungen 327, in zusammengesetzten 328.
 — Verhalten zu Reagentien 316.
 Natrium-Palladiumchlorür, als Reagens 76.
 Natron, als Reagens 43.
 — Entdeckung in einfachen Verbindungen 211, in zusammengesetzten 240, in Ackererden 273, in Brunnen- und Mineralwassern 262, in Silicaten 255. 257.
 — Verhalten zu Reagentien 79.
 — ammon, phosphorsaures, als Reagens 74.
 — borsaures, als Reagens 73.
 — essigsäures, als Reagens 52.
 — kali, kohlsaures, als Reagens 69.
 — kohlsaures, als Reagens 53. 72.
 — phosphorsaures, als Reagens 52.
 — salpetersaures, als Reagens 72.
 — schwefligsaures, als Reagens 54.
 Nickel, Verhalten 97.
 Nickeloxydul, Entdeckung in einfachen Verbindungen 209, in zusammengesetzten 235. 236.
 — Verhalten zu Reagentien 97.
 Nicotin, Verhalten zu Reagentien 312.

O.

Oxalsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 213. 214. 216, in zusammengesetzten 238. 244.
 — Verhalten zu Reagentien 153.
 Oxydationsflamme 19.

P.

Palladium, Verhalten zu Reagentien 116.
 Palladium-Natriumchlorür, als Reagens 67.
 Phosphor, Ausmittelung in Speisen etc. 290.
 — Verhalten 148.
 Phosphorsalz, als Reagens 74.

Phosphorsäure, Entdeckung in einfachen Verbindungen 212. 216, in zusammengesetzten 238. 244. 247. 250, in Ackererden 273. 274, in Brunnen- und Mineralwassern 261. 265, in Silicaten 256. 258.
 — dreibasische, Verhalten zu Reagentien 148.
 — einbasische, Verhalten zu Reagentien 151.
 — zweibasische, Verhalten zu Reagentien 151.
 Phosphorsaure alkalische Erden, Entdeckung in einfachen Verbindungen 216, in zusammengesetzten 235. 247.
 Phosphorsaure Thonerde, Entdeckung in einfachen Verbindungen 216, in zusammengesetzten 238.
 Pincette 25.
 Platin, Entdeckung in Legirungen 205.
 — Verhalten 119.
 Platinblech und Draht 20. 24.
 Platinchlorid, als Reagens 66.
 Platinoxid, Entdeckung in einfachen Verbindungen 208, in zusammengesetzten 230.
 — Verhalten zu Reagentien 119.
 Platintiegel und deren Gebrauch 16. 24.
 Porzellanschalen und Tiegel 25.
 Präcipitation 9.
 Probeeylinder 24.

Q.

Quecksilber, Entdeckung in Speisen, Leichnamen etc. 287.
 — Verhalten 107.
 Quecksilberchlorid, als Reagens 65.
 Quecksilberoxyd, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 208, in zusammengesetzten löslichen 231.
 — Verhalten zu Reagentien 110.
 Quecksilberoxydul, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 206, in zusammengesetzten 221.
 — Verhalten zu Reagentien 107.
 — salpetersaures, als Reagens 65.
 Quellensinter, Analyse 269.
 Quellsäure, Entdeckung in Ackererden 275, in Sintern 271.
 Quellsatzsäure, Entdeckung in Ackererden 275, in Sintern 271.

R.

Reagentien 25.
 Reductionsflamme 19.
 Rhodankalium, als Reagens 59.

S.

Säuren als Reagentien, Eintheilung und Charakter 30.
 Salicin, Verhalten zu Reagentien 325, Entdeckung in einfachen Verbindungen 326, in zusammengesetzten 327.

Salpet
 — Er
 gen
 lösl
 in P
 — Ve
 Salpet
 Salzsä
 Sauer
 Sauer
 Schme
 Schw
 ten
 — Ve
 Schw
 Schw
 Schw
 Schw
 Ver
 ges
 Schw
 Schw
 — E
 ger
 san
 und
 Br
 in
 — V
 Schw
 — E
 bin
 24
 — V
 Schw
 Schw
 tie
 Selen
 Silber
 Silber
 bin
 ter
 — s
 — V
 Silica
 Sinte
 Spirit
 Sprit
 Stror
 ch
 un
 lös
 lös
 in
 — V
 Stry
 Er
 32
 Subli

Salpetersäure, als Reagens 32.
 — Entdeckung in einfachen Verbindungen 213. 217, in zusammengesetzten löslichen 243. 246, in Ackererde 273, in Brunnen- und Mineralwassern 262. 267.
 — Verhalten zu Reagentien 174.
 Salpetrige Säure, Verhalten zu Reagentien 173.
 Salzsäure, siehe Chlorwasserstoffsäure.
 Sauerstoffbasen, als Reagentien 42. 43.
 Sauerstoffsäuren, als Reagentien 30. 31.
 Schmelzen 15.
 Schwefel, Entdeckung in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 248.
 — Verhalten 170.
 Schwefelammonium, als Reagens 49.
 Schwefelcyankalium, als Reagens 59.
 Schwefeleisen 37.
 Schwefelmetalle, Entdeckung in einfachen Verbindungen 212. 217, in zusammengesetzten 242. 246, in Silicaten 256.
 Schwefelnatrium, als Reagens 51.
 Schwefelsäure, als Reagens 31.
 — Entdeckung in einfachen Verbindungen 212, in unlöslichen 217. 218, in zusammengesetzten löslichen 242. 246, in unlöslichen 248, in Ackererden 273, in Brunnen- und Mineralwassern 261, in in Silicaten 256. 258.
 — Verhalten zu Reagentien 146.
 Schwefelwasserstoff, als Reagens 37.
 — Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 212, in zusammengesetzten 242. 246, in Mineralwassern 264.
 — Verhalten zu Reagentien 170.
 Schwefelwasserstoffwasser, als Reagens 37.
 Schweflige Säure, Verhalten zu Reagentien 145.
 Selenige Säure, Verhalten zu Reagentien 144.
 Silber, Entdeckung in Speisen etc. 287.
 Silberoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 206. 218, in zusammengesetzten löslichen 221, unlöslichen 248.
 — salpetersaures, als Reagens 64.
 — Verhalten zu Reagentien 106.
 Silicate, Analyse derselben 252.
 Sinter, Analyse 269.
 Spirituslampe 22.
 Spritzflasche 12. 25.
 Strontian, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 211, in einfachen unlöslichen 218, in zusammengesetzten löslichen 239, in zusammengesetzten unlöslichen 248, in Mineralwassern 266, in Sintern 269.
 — Verhalten zu Reagentien 84.
 Strychnin, Verhalten zu Reagentien 320, Entdeckung in einfachen Verbindungen 326, in zusammengesetzten 329.
 Sublimation 15.

Sulfobasen, als Reagentien 43. 49.
 Sulfosäuren, als Reagentien 30. 37.

T.

Thonerde, Entdeckung in einfachen Verbindungen 210. 216, in zusammengesetzten löslichen 233. 234. 237, in zusammengesetzten unlöslichen 248.
 — Verhalten zu Reagentien 90.
 Titansäure, Verhalten zu Reagentien 93.
 Traubensäure, Verhalten zu Reagentien 182.
 Trichter 11. 25.

U.

Ulmensäure, Entdeckung in Ackererde 275.
 Unorganische Körper, Entdeckung bei Gegenwart von organischen 276.
 Unterchlorige Säure, Verhalten zu Reagentien 173.
 Unterschweiflige Säure, Verhalten zu Reagentien 145.
 Uranoxyd, Verhalten zu Reagentien 105.

V.

Veratrin, Verhalten zu Reagentien 324, Entdeckung in einfachen Verbindungen 327, in zusammengesetzten 329.
 Verpuffung 16.

W.

Walderde, Analyse 271.
 Wasser, als Reagens 28.
 Wasser (Gewässer), natürliche, ihre Analyse 259.
 Wasserbad 13.
 Wasserstoffsäuren, als Reagentien 30. 34.
 Weingeistlampen 22.
 Weinsteinsäure, als Reagens 33.
 — Entdeckung in einfachen Verbindungen 214, in zusammengesetzten 245.
 — Verhalten zu Reagentien 177.
 Wismuth, Verhalten 113.
 Wismuthoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 208, in zusammengesetzten 231, in Speisen etc. 287.
 — Verhalten zu Reagentien 113.
 Wismuthoxydhydrat, als Reagens 49.

Z.

Zink, als Reagens 48.
 — Verhalten 94.
 Zinkoxyd, Entdeckung in einfachen Verbindungen 210. 216, in zusammengesetzten 233. 234. 237, in Quellensintern 270.

Zinkoxyd, Verhalten zu Reagentien 94.
Zinn, Verhalten 120.
Zinnchlorür, als Reagens 66.
Zinnoxid, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 207, in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 229, in unlöslichen Verbindungen 248, in Speisen etc. 287.

Zinnoxid, Verhalten zu Reagentien 121.
Zinnoxidul, Entdeckung in einfachen löslichen Verbindungen 207, in zusammengesetzten Verbindungen 229, in Speisen etc. 287.
— Verhalten zu Reagentien 120.

