

## Zweite Abtheilung.

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

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

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

## Vorprüfung.

### 1. Prüfung im Glühröhrchen.

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

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

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

c) Entwicklung von Dämpfen:

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

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

*γ. Violette Dämpfe*: Jod.

d) Geruch:

*α. Nach Ammoniak*: Ammoniaksalze, Cyanverbindungen.

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

*γ. Nach Knoblauch*: Arsenverbindungen.

*δ. Nach Cyan*: Cyanverbindungen.

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Prüfung auf der Kohle.

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

### *α.* Metallkörner.

*Blei*: weiss, ductil; gelber Beschlag.

*Wismuth*: weiss, spröde; gelber Beschlag.

*Zinn*: weiss, ductil; weisser Beschlag.

*Silber*: weiss, ductil; kein Beschlag.

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

*Gold*: gelb, ductil; kein Beschlag.

*Kupfer*: roth, ductil; kein Beschlag.

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

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

### *γ.* Beschläge ohne Metallkorn.

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

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

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

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

*Cadmium*: braunrother Beschlag.

 . Weder Metallkorn, noch Beschlag.

*Arsen*: Knoblauchgeruch.

*Quecksilber*.

e. Weisse, ungeschmolzene Massen (Erden).

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

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

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

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

 . Farbe der Schmelze.

*Grüne Schmelze*: Chromverbindungen;

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

### 3. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

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

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

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

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

a. Färbung in der Oxydationsflamme.

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

β. Färbung in der Reductionsflamme.

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

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

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

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

4. Färbung der Flamme.

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

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

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

#### 5. Prüfung auf Fluor.

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

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

#### 6. Prüfung auf Cyanverbindungen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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