

Eigentliche Analyse.

I. Auflösung oder Aufschliessung der Substanz.

Nach beendeter Vorprüfung ist die zu untersuchende Substanz zunächst in Lösung zu bringen. Je nach der Natur der Substanz (gekennzeichnet durch die Vorproben) ist die Art der Auflösung eine verschiedene; sie geschieht nach den unter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 angegebenen Verfahren.

1. Oxyde, Salze etc.

(Gewöhnliche Art der Auflösung.)

a) Eine erbsengrosse Menge der Substanz werde in einem Reagensglase mit etwa 1—1,5 cm *Wasser* geschüttelt und falls nicht sofortige Lösung eintritt, damit gekocht. Wird auf die eine oder die andere Weise eine vollständige Auflösung erzielt, so behandle man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach II (S. 53).

b) War durch Kochen mit Wasser keine Lösung erzielt, so füge man zu der gleichen Probe etwas *Salzsäure* und erhitze eventuell abermals zum Kochen. Findet hierbei eine vollständige Lösung statt, so behandle man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz in der gleichen Weise und prüfe die Lösung nach Gruppe **B** (Tab. I). Flüchtige Säuren werden hierbei entweichen:

Kohlensäure: geruchlos; braust auf, trübt sofort Barytwasser (Glasstab, der in Barytwasser eingetaucht ist).

Schwefelwasserstoff: am Geruch und an der Schwärzung von Bleipapier zu erkennen.

Cyanwasserstoff: am Geruch nach Bittermandelöl, sowie durch die Vorproben (S. 44) zu erkennen.

Schweflige Säure: am Geruch und an der Bläuung des Jodsäurestärkepapiers zu erkennen (s. S. 25).

Chlor, *Brom*, *Jod* können ebenfalls unter Umständen entweichen; durch Farbe, Geruch etc. leicht zu erkennen.

c) Wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure keine Lösung erzielt, so versuche man eine neue Probe der zu untersuchenden Substanz in *verdünnter Salpetersäure* zu lösen.

Die Abscheidung eines gelben oder grauen, zusammengeballten Rückstandes: *Schwefel*, deutet auf die Anwesenheit eines Schwefelmetalls hin. Derartig abgeschiedener Schwefel kennzeichnet sich nach dem Auswaschen dadurch, dass er beim Erhitzen auf einem Porzellanscherben ganz oder theilweise, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, mit blauer Flamme verbrennt.

Besteht das Ungelöste im Wesentlichen nur aus Schwefel, so ist die Substanz als gelöst zu betrachten. Ist somit durch verdünnte Salpetersäure eine vollständige Lösung der zu untersuchenden Substanz bewirkt worden, so behandle man 2—3 g davon in der gleichen Weise, *dampfe alsdann die erzielte Lösung auf ein kleines Volum ein*, verdünne den hierdurch von *Salpetersäureüberschuss möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung nach Gruppe **A** (S. 56). Eine durch den Wasserzusatz etwa eintretende Trübung ist zuvor durch Erwärmen, nöthigenfalls unter nochmaligem Zusatz von wenig Salpetersäure, zu beseitigen.

d) Ist weder durch Wasser, noch durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure eine vollständige Lösung erzielt, so erwärme man 2—3 g der zu untersuchenden Substanz mit *Königswasser* (3 Theile Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure). Wird hierdurch eine *vollständige Lösung* bewirkt, so *dampfe man dieselbe auf ein kleines Volum ein*, verdünne den hierdurch von *Säureüberschuss möglichst befreiten Rückstand* mit Wasser und untersuche diese Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung besondere Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe **B** (Tab. I).

Wird auch durch Königswasser *keine vollständige Lösung* erzielt,

die Abscheidung eines gelben oder grauen Rückstandes deutet auch hier auf das Vorhandensein eines Schwefelmetalles hin. Sollte dieser abgeschiedene Schwefel noch andere Substanzen einschliessen, so wasche man denselben aus, verflüchtige ihn nach dem Trocknen durch Erhitzen auf einem Porzellanscherben und behandle den Rückstand abermals mit Königswasser. Die hierdurch noch erzielte Lösung füge man zu der früher erhaltenen, das etwa ungelöst bleibende untersuche man nach III (Tab. VI),

so lasse man die Mischung absetzen, giesse die Flüssigkeit möglichst klar von dem Ungelösten durch ein Filter ab und behandle den Rückstand von Neuem mit Königswasser. Nach dem Absetzen filtrire man abermals, sammele das *Ungelöste* auf dem nämlichen Filter, wasche es zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und untersuche es als „*unlöslichen Rückstand*“ nach III (Tab. VI).

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirten, mit einander gemischten Lösungen werden *auf ein kleines Volum ein-*

gedampft, der hierdurch *von Säureüberschuss möglichst befreite Rückstand* mit Wasser verdünnt und die Lösung, ohne auf eine durch den Wasserzusatz entstandene Trübung (ev. von Basisch-Chlorwismuth, Basisch-Chlorantimon, Chlorblei herrührend) Rücksicht zu nehmen, nach Gruppe **B** (Tab. I) untersucht.

2. Metalle, Legirungen, Schwefelmetalle, Kiese, Blenden.

Obige Untersuchungsmaterialien, welche sich meist schon in ihrem Aeusseren, sowie auch durch die Vorproben kennzeichnen, werden in möglichst zerkleinertem Zustande mittelst Königswasser nach dem unter 1 d. angegebenen Verfahren (entweder ganz oder zum Theil) in Lösung gebracht.

3. Fluormetalle.

Hat die Fluorreaction bei den Vorproben ein positives Resultat ergeben, so rühre man die Menge der *fein gepulverten* Substanz, welche zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), in einem Platintiegel mit conc. Schwefelsäure zu einem *dünnen* Breie an und erhitze die Mischung anfänglich gelinde, schliesslich einige Zeit so stark, dass dichte weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat entweichen. Der auf diese Weise von Fluor befreite Rückstand werde hierauf behufs Auflösung nach den unter 1 a, b, c oder d angegebenen Methoden behandelt.

4. Cyanide, Rhodanide.

Sind Cyanide oder Rhodanide bei den Vorproben gefunden worden, so muss die Substanz, welche zur Untersuchung auf die Basen dienen soll (2—3 g), *vor der Auflösung*, zur Entfernung der Cyan- oder Rhodanwasserstoffsäure, einige Zeit lang mit Salpetersäure oder mit Königswasser gekocht werden. Sollte hierdurch die Substanz nicht bereits vollständig in Lösung gegangen sein, so werde das Ungelöste nach dem unter 1 d. erörterten Verfahren weiter behandelt. Die erzielte Lösung ist durch Eindampfen von Säureüberschuss möglichst zu befreien und alsdann in der üblichen Weise nach Gruppe **A** bezüglich Gruppe **B** zu untersuchen.

5. Ferrocyanide, Ferricyanide.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines Ferrocyanids oder Ferricyanids constatirt worden, so rühre man die Menge der feingepulverten Substanz, welche zur Prüfung auf die Basen dienen soll (2—3 g), mit conc. Schwefelsäure in einem Porzellan-

oder Platinschälchen zu einem *dünnen Brei* an und erhitze die Mischung so lange, bis weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat zu entweichen *beginnen*¹⁾ und bis eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe, auf Zusatz von Ferrichlorid- bezw. Ferrosulfatlösung, nicht mehr blau gefärbt wird. Der auf diese Weise von Ferro- und Ferricyaniden befreite Rückstand ist alsdann nach 1 a, b, c oder d in Lösung überzuführen und diese nach Gruppe **A** bezüglich Gruppe **B** zu untersuchen.

6. Silicate.

Silicate kennzeichnen sich durch ihr Verhalten in der Phosphorsalzperle (Kieselsäureskelett, s. S. 43), sowie häufig auch schon durch ihre physikalischen Eigenschaften.

Die Trennung der Kieselsäure von den betreffenden Basen, mit denen sie in künstlichen und natürlichen Silicaten vereinigt ist, kann je nach der Natur derselben verschieden geschehen. Alle Silicate müssen jedoch vor der Aufschliessung *auf das Feinste* gepulvert sein.

α. Ein Theil der wasserhaltigen Silicate (Zeolithe), der Ortho- und Metasilicate (z. B. Olivin, Wollastonit), sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Zwecke erwärme man das *fein gepulverte* Silicat so lange mit conc. Salzsäure, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die sandige Beschaffenheit also verschwunden ist. Hierauf dampfe man, zur Ueberführung der theilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure, die Flüssigkeit unter Umrühren im Wasserbade oder auf der Asbestpappe zur *staubigen Trockne* ein, befeuchte dann den Rückstand gleichmässig mit conc. Salzsäure (um basische Salze wieder zu lösen), lasse die Masse kurze Zeit stehen und ziehe sie endlich mit Wasser aus. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Lösung ist hierauf in der üblichen Weise zu untersuchen.

Bei *bleihaltigen Silicaten* ist die Anwendung der Salpetersäure an Stelle der Salzsäure vorzuziehen.

β. Die durch die Säuren nur unvollkommen oder gar nicht aufschliessbaren Silicate werden gewöhnlich durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zerlegt. Zu diesem Behufe mische man 1 Thl. des feinen Silicatpulvers in einem Platintiegel mit 4 Thln.

1) Ein zu starkes und zu langes Erhitzen mit Schwefelsäure ist zur Verhütung einer eventuellen Verflüchtigung von Quecksilberchlorid, Arsenchlorid etc. zu vermeiden.

eines Gemenges aus wasserfreiem Natrium- und Calciumcarbonat zu gleichen Theilen, erhitze die Mischung bis zum ruhigen Schmelzen und erhalte sie hierin 10—15 Minuten lang. Die erkaltete Schmelze werde hierauf zerrieben, mit Wasser aufgeweicht und mit Salzsäure im Ueberschuss, wie unter α . angegeben ist, eingedampft.

γ . Sind in dem zu untersuchenden Silicate Alkalien enthalten (häufig schon durch die Flammenfärbung zu erkennen, welche das mit Salzsäure oder Schwefelsäure durchfeuchtete Silicatpulver am Platindrahte hervorruft), so schliesse man zu deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit Baryum- oder Calciumcarbonat oder durch Behandeln mit Fluorammonium auf.

Zu diesem Zwecke erhitze man das mit der 6—8fachen Menge alkalifreien Baryum- oder Calciumcarbonats innig gemengte Silicat eine halbe Stunde lang im Gebläse oder im Hempel'schen Glühofen, zerreihe hierauf die erkaltete, zusammengesinterte Masse, digerire dieselbe mit Ammoniumcarbonatlösung und verwende alsdann das Filtrat zur Prüfung auf Alkalien. Dasselbe werde zu diesem Behufe eingedampft, der Rückstand durch Glühen von Ammoniaksalzen befreit und letzterer schliesslich in der üblichen Weise auf Alkalimetalle geprüft.

Zur Aufschliessung mit Fluorammonium menge man das feine Silicatpulver in einem Platintiegel mit der 8fachen Menge Fluorammonium, füge einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmässigen Brei zu verwandeln, und erwärme im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so werde sie vorsichtig auf directer Flamme bis zur beginnenden schwachen (dunklen) Rothgluth erhitzt und darin so lange erhalten, als noch Dämpfe von Ammoniaksalz etc. entweichen. Die als Fluoride zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure von Fluor zu befreien (siehe 3., S. 49) und der Rückstand hierauf in der üblichen Weise zur Prüfung auf die Basen zu verwenden.

An Stelle des Fluorammoniums kann auch conc. Flusssäure zur Aufschliessung der Silicate dienen. Zu diesem Zwecke übergiesse man das feine Silicatpulver in einem Platintiegel mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und conc. Schwefelsäure, setze dann *reine* conc. Flusssäure zu und erwärme unter Umrühren mit einem Plätinspatel im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lasse man erkalten, füge von Neuem Flusssäure zu und erwärme bis sich alles löst. Hierauf erhitze man stärker, um die Schwefelsäure zum grossen Theil zu verjagen und untersuche endlich den aus Sulfaten bestehenden Rückstand in der üblichen Weise.

7. *Chromoxyd, Chromeisenstein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd.*

Chromoxyd und *Chromeisenstein* kennzeichnen sich durch die Grünfärbung der Phosphorsalzperle, *Eisenoxyd* durch die physikalischen Eigenschaften, *Aluminiumoxyd* durch die blaue unschmelzbare Masse, welche nach dem Befeuchten mit Kobaltnitratlösung und dem darauffolgenden Glühen auf der Kohle resultirt.

Um vorstehende Oxyde, die im geglühten Zustande in Säuren unlöslich sind, in Lösung überzuführen, schmelze man dieselben im *feingepulverten Zustande* im Platintiegel mit der 10fachen Menge sauren Kaliumsulfats und löse dann die aus Sulfaten bestehende Schmelze nach dem Erkalten in Wasser oder in Salzsäure auf.

Chromeisenstein wird am besten derartig aufgeschlossen, dass man obiger Schmelze mit saurem Kaliumsulfat noch eine solche mit Natriumcarbonat und Salpeter folgen lässt. Zu diesem Zwecke lasse man die Schmelze mit saurem Kaliumsulfat, nachdem sie sich längere Zeit, unter häufigem Umrühren mit einem Platindrahte, im glühenden Flusse befunden hat, erkalten, füge wasserfreies Natriumcarbonat (die Hälfte vom angewendeten KHSO_4) zu, schmelze von Neuem und trage nach und nach eine dem Natriumcarbonat gleiche Menge Salpeter ein. Die nach längerem Schmelzen resultirende Masse giebt an Wasser das gebildete Kaliumchromat ab, während das Eisenoxyd im Rückstande verbleibt, dem es durch Salzsäure entzogen werden kann.

8. *Die natürlichen Sulfate,*

(BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4),

welche sich bei den Vorproben durch Heparbildung beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle kennzeichnen, werden durch Schmelzen mit der vierfachen Menge eines Gemisches gleicher Theile wasserfreien Natriumcarbonats und Kaliumcarbonats aufgeschlossen. Nach dem Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser enthält die Lösung das gebildete Natriumsulfat, der mit Wasser gut ausgewaschene Rückstand die Basen als Carbonate (nach dem Auswaschen in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure löslich).

9. *Zinnoxid (Zinnstein) und Antimonsäure,*

(bei den Vorproben, durch Schmelzen mit Soda auf der Kohle kenntlich) werden durch Schmelzen mit der 4fachen Menge Aetznatron in eine in Säuren lösliche Form übergeführt. Auch durch längere Digestion mit gelbem Schwefelammonium werden beide Verbindungen *bisweilen* als Sulfosalze gelöst; Salzsäure scheidet aus letzterer Lösung die Basen als Sulfide ab.

II. Untersuchung der nach I. (S. 48 u. f.) erhaltenen Lösungen.

a) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in Wasser vor, so prüfe man dieselbe zunächst mittelst Lackmuspapier auf ihre Reaction. *Neutral* oder *sauer reagirende* Lösungen sind nach **A.** (S. 56) zu untersuchen. *Alkalisch reagirende Lösungen* sind vor der weiteren Untersuchung nach **A.** mit Salpetersäure anzusäuern; hierbei beobachte man, ob sich Niederschläge ausscheiden, oder ob sich Gase entwickeln. Scheidet sich beim Ansäuern mit Salpetersäure ein Niederschlag aus, so untersuche man das Filtrat davon nach **B.** (Tab. I).

Als *Niederschläge* können sich ausscheiden: *Schwefel*, *Arsen-Antimon-* und *Zinnsulfid*, *Chlorsilber*, *Cyansilber* sowie *Kieselsäure*. Als *Gase* können entweichen: *Schwefelwasserstoff*, *schwefelige Säure*, *Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff*.

Schwefel scheidet sich meist unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff (aus Sulfiden und Sulfosalzen), seltener von Schwefligsäureanhydrid (aus Thiosulfaten) ab, und zwar entweder als milchige Trübung oder in zusammengeballten Massen. Derselbe kennzeichnet sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch die Brennbarkeit (blaue Flamme, SO_2 -Entwicklung) und durch die Heparbildung beim Zusammenschmelzen mit Soda auf der Kohle.

Arsen-, *Antimon-* und *Zinnsulfid* scheiden sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff als flockige, gelbe oder orangefarbene Niederschläge aus. Man erwärme die angesäuerte Flüssigkeit *gelinde* bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nahezu verschwunden ist, sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus und untersuche ihn nach **B.** b. (Tab. II).

Chlorsilber scheidet sich als weisser, käsiger, sich am Lichte violett färbender Niederschlag aus, der nach **A.** (S. 56) und beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle (s. S. 16 f.) leicht gekennzeichnet werden kann. *Cyansilber* ist in gleicher Weise auf der Kohle, sowie durch die Cyanreaction (s. S. 44) und das auf S. 34 a angegebene Verhalten zu characterisiren.

Kieselsäure, welche sich gallertartig, besonders in der Wärme abscheidet, ist weiter durch die Phosphorsalzperle (s. S. 30) zu kennzeichnen. In letzterem Falle verdampfe man die Lösung sammt dem Niederschlage im Wasserbade zur staubigen Trockne, durchfeuchte den Verdampfungs-

rückstand mit Salpetersäure, ziehe ihn nach kurzem Stehen mit Wasser aus und prüfe den Auszug (derselbe kann im Wesentlichen nur Alkalien enthalten) weiter.

Schwefelwasserstoff, *Schwefligsäureanhydrid*, *Kohlensäureanhydrid* und *Cyanwasserstoff* kennzeichnen sich durch den Geruch, bezüglich durch die auf S. 26, 25, 30 und 35 angegebenen Reactionen.

b) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in *Salpetersäure* vor, so beginne man die weitere Untersuchung bei **A.** (S. 56); handelt es sich dagegen um eine Lösung des Untersuchungsobjectes in *Salzsäure* oder in *Königswasser*, so beginne man die weitere Untersuchung derselben bei **B.** (Tab. I).

Zur Trennung der Basen bedient man sich *nach einander* folgender Gruppenreagentien: *Salzsäure*, *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelammonium* und *Ammoniumcarbonat*.

Entsteht durch eines der genannten Reagentien in *einer Probe* der Auflösung ein Niederschlag, so versetze man alsdann die ganze Menge derselben mit einem *zur vollständigen Ausfällung erforderlichen* Quantum des betreffenden Reagens, sammle hierauf den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn sorgfältig aus und prüfe alsdann das Filtrat [nachdem man sich überzeugt hat, dass die Ausfällung auch eine vollständige war, d. h., dass durch weiteren Zusatz des angewendeten Gruppenreagens in dem Filtrate kein Niederschlag mehr entsteht] mit dem nächstfolgenden Gruppenreagens. Die einzelnen Niederschläge sind nach den unter Gruppe **A.**, **B.**, **C.**, **D.** etc. angegebenen Verfahren weiter zu untersuchen.

Uebersicht des Verhaltens der Basen gegen die Gruppenreagentien.

Gruppe A. Durch *Salzsäure* werden als Chloride gefällt, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösen:

<i>Silber</i> : weiss, käsig,	} vollständig } fällbar.
<i>Quecksilberoxydul</i> : weiss, pulverig,	
<i>Blei</i> : weiss, krystallinisch, unvollständig fällbar.	

Gruppe B. Durch *Schwefelwasserstoff* werden aus saurer Lösung als Sulfide gefällt:

<i>Quecksilberoxyd</i> : schwarz,	<i>Arsen</i> : gelb,
<i>Blei</i> : schwarz,	<i>Antimon</i> : orangeroth,
<i>Wismuth</i> : schwarz,	<i>Zinnoxidul</i> : braun,
<i>Kupfer</i> : blauschwarz,	<i>Zinnoxid</i> : gelb,
<i>Cadmium</i> : gelb,	<i>Platin</i> : schwarzbraun,
<i>Gold</i> : schwarzbraun.	

a) Von diesen durch Schwefelwasserstoff gefällten Metallen sind in *Schwefelammonium* löslich: *Arsen-, Antimon-, Zinn-, Platin- und Goldsulfid*.

b) In *Schwefelammonium* sind unlöslich: *Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsulfid*.

Gruppe C. Bei Gegenwart von Chlorammonium werden durch *Schwefelwasserstoff* aus *alkalischer Lösung* (*Schwefelammonium*) gefällt (nicht dagegen aus saurer Lösung):

als *Sulfide*:

<i>Kobalt</i> : schwarz,	<i>Eisenoxyd</i> : schwarz,
<i>Nickel</i> : schwarz,	<i>Zink</i> : weiss,
<i>Eisenoxydul</i> : schwarz,	<i>Mangan</i> : fleischroth, an der Luft in braunschwarz übergehend.

Als *Hydroxyde*:

Aluminium: weiss, | *Chrom*: graublau.

event. als *Phosphate* und *Oxalate*:

Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium: weiss.

Gruppe D. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (bei Gegenwart von Chlorammonium) werden nicht gefällt, wohl aber durch *Ammoniumcarbonat* als Carbonate:

Calcium, Baryum, Strontium: weiss.

Gruppe E. Lösungen, welche durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat nicht gefällt werden oder von den dadurch entstandenen Niederschlägen abfiltrirt sind, können von Basen noch enthalten:

Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium.

Gruppe A.

Salzsäureniederschlag¹⁾.

Entsteht durch Salzsäure in einer Probe der neutralen oder schwach sauren Lösung des Untersuchungsobjects *kein Niederschlag*, so gehe man behufs weiterer Prüfung zu **B.** (Tab. I) über. *Entsteht* dagegen durch Salzsäure *ein Niederschlag*, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst²⁾, so behandle man die ganze Menge der Lösung in gleicher Weise. Es werden gefällt: *Quecksilberoxydul* als Hg^2Cl^2 , *Silber* als $AgCl$, *Blei* als $PbCl^2$ (unvollständig). Der Niederschlag werde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und alsdann mit viel Wasser ausgekocht:

In Lösung geht:
Chlorblei.

Kaliumchromat fällt daraus gelbes Bleichromat; *verdünnte Schwefelsäure* scheidet weisses Bleisulfat aus.

Ungelöst bleiben:
Chlorsilber, Quecksilberchlorür

mit *Ammoniak* digerirt, geht Chlorsilber in Lösung und kann aus der ev. filtrirten Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt werden; *Quecksilberchlorür* wird durch Ammoniak geschwärzt und bleibt ungelöst.

Das Filtrat von obigem Salzsäureniederschlage werde zur Prüfung nach **B.** (Tab. I) verwendet, nachdem es ev. durch Eindampfen von Säureüberschuss befreit ist.

Ist die *concentrirte Auflösung* der Substanz ungefärbt, so enthält dieselbe weder Kupfer-, noch Platin-, noch Gold-, noch Kobalt-, noch Nickel-, noch Eisenoxyd-, noch Chromoxydsalz, noch Chromsäure.

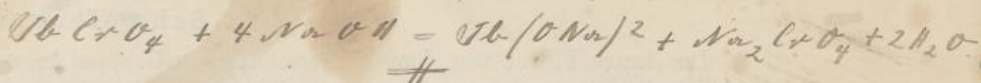
1) Liegt eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in Salzsäure oder in Königswasser vor, so ist es überflüssig, auf Gruppe A. Rücksicht zu nehmen; man beginne daher die Prüfung bei Gruppe B.

2) Aus Brechweinsteinlösung entsteht durch Salzsäure auch ein Niederschlag, der sich jedoch in einem Ueberschusse der Säure wieder löst; ähnlich verhalten sich unter Umständen auch Wismuthsalzlösungen.

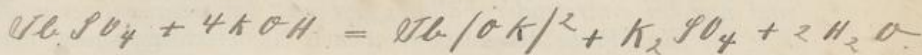
Blei



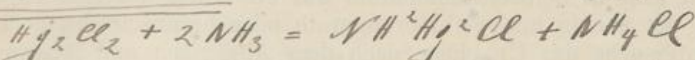
löslich in CH_3COOH u. NaOH



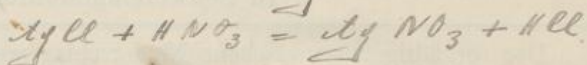
löslich in KOH



Quecksilber

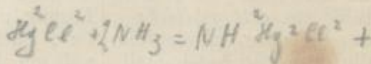


Silber. Wird durch NH_3 in neutraler Lösung gelöst
fällt als braunes Ag_2O , in saurer Lösung
keine Fällung



PbCrO_4

AgCl



Gruppe B.

Schwefelwasserstoffniederschlag.

auf die Probe mit H₂S auf die Lösung
und sauer versetzen, wenn fester Niederschlag
Gruppe C. an.

Tab. I.

Das saure Filtrat von dem Niederschlag der Gruppe A, oder die Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder endlich die Lösung der ursprünglichen Substanz in Salzsäure oder in Königswasser (nachdem sie durch Eindampfen möglichst von Säureüberschuss befreit ist, vgl. S. 48) werde mit H₂S vollständig gesättigt. Entsteht ein Niederschlag, so überzeuge man sich, dass durch H₂S Alles ausgefällt ist¹⁾, filtrire den Niederschlag ab und wasche ihn mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus. Das Filtrat werde zur weiteren Prüfung nach Gruppe C. aufbewahrt. Entsteht kein Niederschlag, so gehe man direct zu Gruppe C. über²⁾. Obige Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung erst mit der Gesammelmenge derselben auszuführen.

Eine Probe des ausgewaschenen Niederschlags werde hierauf mit gelbem Schwefelammonium digerirt (40—50° C.), die Lösung abfiltrirt und mit HCl im Ueberschusse versetzt. Entsteht hierdurch, auch nach gelindem Erwärmen, nur eine milchige Trübung, so sind As, Sb, Sn, Pt und Au nicht vorhanden; der Rest des Niederschlags ist daher direct nach a. zu untersuchen. Löst sich dagegen in Schwefelammonium der gesamte H₂S-Niederschlag, so sind Hg, Pb, Bi, Cu und Cd nicht vorhanden; der Rest des H₂S-Niederschlags ist daher direct nach b. (Tab. II) zu untersuchen. Hat sich in Schwefelammonium nur ein Theil des H₂S-Niederschlags gelöst (der durch HCl in der Schwefelammoniumlösung entstandene Niederschlag ist flockig und gelb, orangeroth oder braunschwarz gefärbt), so digerire man den Rest des H₂S-Niederschlags mit gelbem Schwefelammonium, untersuche das Ungelöste nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser nach a., das Gelöste, nachdem es durch Salzsäure und darauffolgendes gelindes Erwärmen wieder abgeschieden ist, nach b. (Tab. II).

Sollte die Schwefelammoniumlösung trübe durch das Filter gehen (HgS, oder CrS), so setze man derselben etwas Ammoniumnitrat zu und digerire nochmals.

a. In Schwefelammonium unlöslicher Theil: HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS.

Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag werde mit chlorefreier Salpetersäure von etwa 1,15 spec. Gewicht gekocht:			
a. Der Rückstand kann bestehen aus ³⁾ :		β. Die Lösung kann enthalten: Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Cadmiumnitrat; dieselbe wird mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag 1. von der Flüssigkeit 2., nach dem Erkalten, abfiltrirt.	
Schwefel, durch Zersetzung des PbS, Bi ₂ S ₃ etc. erst gebildet: gelbe oder graue, in letzterem Falle etwas Schwefelmetall einsehl. Klümpchen.	Quecksilbersulfid, schwarz und pulverig; die Lösung in Königswasser liefert, nach dem Verdampfen auf ein kleines Volum, auf Zusatz von SnCl ² einen weissen, beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von SnCl ² grau werdenden Niederschlag.	1. Der Niederschlag enthält: Pb, Bi.	2. Die Flüssigkeit enthält: Cu, Cd.
Bleisulfat, weiss und pulverig; nach Abstumpfung der freien Säure durch Ammoniak, in Ammoniumtartrat löslich; in dieser Lösung durch Kaliumchromat und verdünnte Schwefelsäure fällbar. Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. ist das Blei nur in β.	Bei ungenügendem Auswaschen oder beim Kochen, mit chlorhaltiger Salpetersäure löst sich auch grauweiss oder gelblich: 2HgS + HgNO ₂ , gefärbt. <i>2HgS + 2HNO₃ = Hg₂(NO₃)₂ + 2H₂S</i> <i>2HgS + 2HNO₃ = Hg₂(NO₃)₂ + 2H₂S</i>	Blei⁴⁾, Die Lösung des Niederschlags in möglichst wenig Salpetersäure gibt mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr ein Bleikorn und einen Bleibeslag liefert.	Wismuth⁵⁾, Die Lösung des Niederschlags in möglichst wenig Salpetersäure (in 3 Theile getheilt) wird durch Zusatz von viel Wasser, dem etwas Chlorammoniumlösung zugesetzt ist, weiss gefärbt. Jodkalium ruft in der obigen, schwach salpetersauren Lösung eine braunrothe Fällung hervor; Blei wird als gelbes Jodblei abgeschieden.
		Kupfer, Die ammoniakalische Lösung ist schön blau gefärbt; nach dem Ansäuern mit Salzsäure ruft Ferricyankalium einen rothbraunen Niederschlag hervor.	Cadmium, Bei Abwesenheit von Cu fällt H ₂ S in einer Probe der ammoniakalischen Lösung gelbes CdS ⁶⁾ . Bei Anwesenheit von Cu versetzt man eine Probe der blauen ammoniakalischen Lösung mit Cyankalium bis zur Entfärbung und prüfe dann mit H ₂ S ⁷⁾ .
		⁶⁾ Sollte durch H ₂ S, in Folge von gelbem Pb oder Bi, eine braunschwarze Färbung entstehen, so übersichtige man eine Probe der ammoniakalischen Lösung mit starkem H ₂ S-Wasser: allmählig eintretende gelbe Zone; oder man versetze die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und einem gleichen Volum Alkohol, lasse absetzen und übersichtige die klare Flüssigkeit mit starkem H ₂ S-Wasser: allmählig eintretende gelbe Zone.	

¹⁾ Die mit H₂S gesättigte Lösung stösst beim Umschütteln den Finger ab; die Ausfällung ist eine vollständige, wenn eine Probe des Filtrats nach dem Vermischen mit dem 3—4fachen Volum starken H₂S-Wassers, weder in der Kälte noch beim Erwärmen mehr verändert wird.

²⁾ Bisweilen findet auch beim Einleiten von H₂S nur eine Abscheidung von Schwefel statt; dieselbe kann bedingt sein durch Anwesenheit von Ferrisalzen, von Chromsäure, von Permanganaten, von schwefliger Säure, von Chlor, Brom, Jod etc., sie kann auch verursacht werden durch das Vorhandensein von zu viel Salpetersäure oder Königswasser. Im letzteren Falle ist die Lösung durch Eindampfen auf ein kleines Volum von Säureüberschuss noch zu befreien.

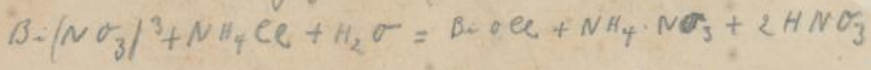
³⁾ Bei Gegenwart von Gold oder Platin enthält der Rückstand auch einen Theil dieser Metalle, die dann mit dem Quecksilber in Lösung gehen. Die Lösung ist daher gelb gefärbt. Man prüfe in diesem Falle auf Quecksilber (falls dessen An- oder Abwesenheit nicht schon durch die Vorproben dargelegt sein sollte), indem man einige Tropfen der eingedampften Lösung mit etwas überschüssigem Natriumcarbonat eintrocknet und den Rückstand im Glührohrchen erhitzt: grauer Quecksilberanflug. In einer anderen Probe weise man das Platin durch Salmiaklösung nach: gelber, krystallinischer Niederschlag — und in dem Rest das Gold als solches durch Erwärmen mit Eisenvitriollösung oder Oxalsäurelösung: rothbraunes Pulver.

⁴⁾ Bleisuperoxyd kennzeichnet sich (bei Abwesenheit von anderen Superoxyden und von Chromaten) durch Chlorentwicklung beim Erwärmen der ursprünglichen Substanz mit Salzsäure.

⁵⁾ Ist in wasserlöslichen Substanzen nicht enthalten.

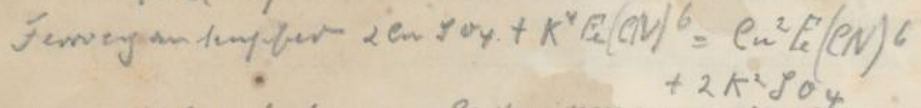
Von... abgelesen

Blauwe durch NH_3 gefüllt (braunes Bleisalz) wenn
 Bismitth ($\text{BiO} \cdot \text{OH}$ Bismitthhydrat) durch
 durch H_2O gefüllt (braunes Salz)



Bi gefüllt durch $\text{I} =$ braunes ^{sol-} Wismitth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{K}^3 = \text{BiI}^3 + 3\text{KNO}_3$)

Stupfer durch NH_3 füllt braunes Salz im Überschuß
 gehört zu Cuprian von einem sehr mit einem braunen Salz
Cu durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ braunrot in HCl unlöslich



Carbonium + Cyanidation = Carboniumcyanid - Cyanid
 Kalium $\text{Cd}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$

Erklärung der Gruppe B

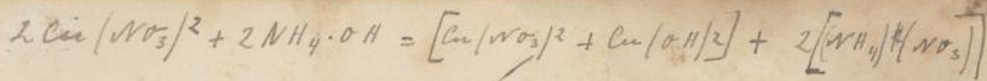
In saurer Lösung fallen als Sulfide durch
 $\text{H}_2\text{S} = \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Bi}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{St. tin}$

und ruhen als $\text{Hg}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Cu}_2\text{S}, \text{CdS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_3$
 aus Arsenoxydsäurelösungen, As_2S_5 aus Arsenlösung -
 lösungen, ebenso verhält sich Pb , nämlich
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Sb}_2\text{S}_5, \text{SnS}$ (aus Oxidulösung) SnS_2 (aus
 Oxidlösungen) St. S_2 u. tin_2S_3

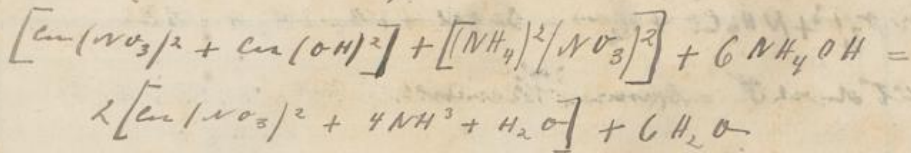
Erstere 5 in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unlöslich.
 Letztere 4 " " löslich

Der in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unlösliche Teil wird mit HNO_3 ge-
 kocht, der Rückstand besteht aus $\text{Pb}, \text{Sb}, \text{As}, \text{Hg}$
 die Lösung " " $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

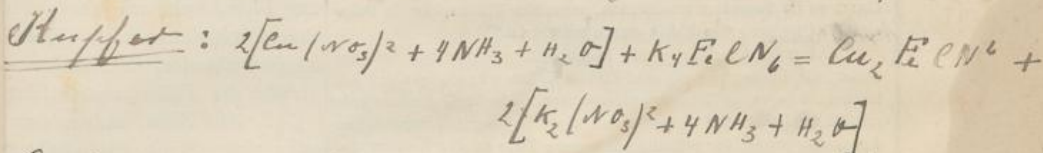
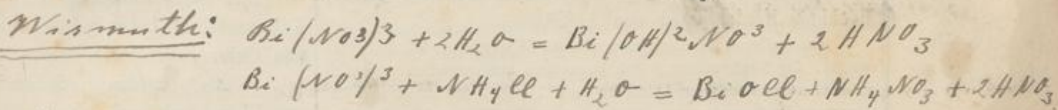
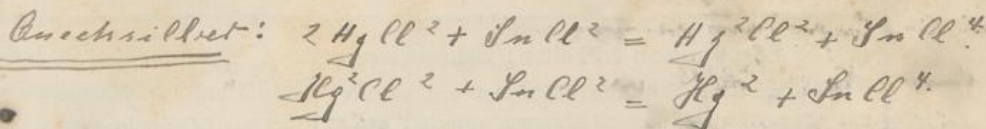
Erstere zwei in NH_3 unlöslich, letztere löslich.
 $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Sb}(\text{OH})_3 + 2(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$



Basisches Salz löslich im Überschuß des Fällungsmittels als Kupferammoniumsulfat (Laserblau)



Blei: Nachweise siehe Gruppe A.



Cobaltium: $\text{KCN} + \text{Kupfersalz} = \text{Kupfercyanidcyanat} (\text{Cu}^2(\text{CN})_4)$
 dieses ist Überschuß des Fällungsmittels
 löslich zur farblosen Kupfercyanid-Cyan-
 kobaltium $\text{Cu}^2(\text{CN})_4 + 2 \text{KCN}$
 #

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Gruppe B.

Tab. II.

Schwefelwasserstoffniederschlag (2. Theil).

b) In Schwefelammonium löslicher Theil.

<p>I. Der aus der Lösung in Schwefelammonium durch Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag ist <i>gelb</i> oder <i>orange-gelb</i> gefärbt: Gemenge von As^2S^3, Sb^2S^3, SnS^2, bei Gegenwart von Kupfer zeigt dieser Niederschlag häufig eine rothbraune Färbung. — Er werde mit Ammoniumcarbonatlösung im Ueberschuss digerirt (40—50° C.), nachdem er zuvor durch Auswaschen <i>sorgfältig</i> von H^2S befreit ist.</p>	<p>II. Der aus der Lösung in Schwefelammonium durch Salzsäure abgeschiedene Niederschlag ist <i>braunschwarz</i> gefärbt: Gemenge von As^2S^3, Sb^2S^3, SnS^2, PtS^2, Au^2S^3 und ev. CuS.</p>	
<p><i>α. Die Lösung</i> kann enthalten: <i>Schwefelarsen</i>. Sie wird mit Salzsäure übersättigt und dann ev. mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt: <i>gelber</i>, flockiger Niederschlag von As^2S^3. Zur weiteren Kennzeichnung des As^2S^3 werde die Mischung erwärmt, der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen und nach möglichst vollständigem Abtropfen nach 1 oder 2 auf <i>Arsen</i> geprüft. Letzteres ist besonders erforderlich, wenn der Niederschlag in Folge einer Beimengung von Sb^2S^3 orange gefärbt ist. 1. Der Niederschlag werde in wenig rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein sehr kleines Volum eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Ein Theil davon werde mit Silbernitratlösung versetzt und die Mischung mit verdünntem Ammoniak <i>geschüttelt</i>: allmählig rothbraune Zone an der Berührungsflechte; — ein anderer Theil davon werde mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur (klare Lösung von Magnesiumsulfat und Salmiak in verdünntem Ammoniak) versetzt: weisser, krystallinischer Niederschlag (häufig erst nach einiger Zeit). 2. Der Niederschlag werde in etwas Salzsäure und wenig Kaliumchlorat gelöst, das freie Chlor durch Erwärmen verjagt und die klare, <i>erkaltete</i> Lösung mit der 2—3fachen Menge Bottenbuschen Reagens (mit HCl gesättigter Zinnchloridlösung von 1,9 spec. Gew.) versetzt: allmählig eintretende Braunfärbung. Spuren von Arsen sind im Marsh'schen Apparat nachzuweisen.</p>	<p><i>β. Der von As^2S^3 befreite Rückstand</i> kann enthalten: <i>Schwefelantimon</i> und <i>Schwefelzinn</i>. Das Schwefelmetall werde mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat heiss gelöst, die Lösung durch Erwärmen von Chlor <i>vollständig</i> befreit und geprüft: 1. <i>Auf Antimon</i>, indem man einige Tropfen davon auf Platinblech mit einem kleinen Zinkkorn oder einem Stanniolkügelchen in Berührung bringt: <i>tief schwarzer</i>, am Platin haftender, in <i>Salzsäure unlöslicher</i> Fleck*) von der <i>Grösse des Flüssigkeitstropfens</i>. 2. <i>Auf Zinn</i>, indem man in die salzsäurehaltige Lösung einige Stücke Eisendraht bringt und sie damit <i>längere Zeit</i> digerirt. Das <i>farblose</i>, bezüglich <i>blau-grünliche</i> Filtrat mit wenig Quecksilberchloridlösung erwärmt, liefert einen weissen oder grauen, in <i>Salzsäure unlöslichen</i> Niederschlag: Hg^2Cl^2. — Etwa gleichzeitig vorhanden gewesenes Antimon wird durch das Eisen als schwarzes Pulver abgeschieden; letzteres kann nach dem Auswaschen durch Löthrohrreactionen (s. S. 21) als solches noch gekennzeichnet werden.</p>	<p>Die Schwefelmetalle werden mit <i>conc.</i> Salzsäure gekocht: Die <i>Lösung</i> enthält: <i>Antimon</i> und <i>Zinn</i>, deren Nachweis nach <i>Iβ</i> zu bewirken ist. Der <i>Rückstand</i> enthält: <i>Arsen-, Platin- und Goldsulfid</i>; er werde getrocknet und im Glühröhrchen der Sublimation unterworfen. Es sublimirt Schwefelarsen und Schwefel, auf dem Boden des Röhrchens verbleiben Platin und Gold. Das Glühröhrchen werde dann zerschnitten und das Sublimat mit Ammoniumcarbonatlösung nach <i>Ic</i> geprüft. Der aus Platin und Gold bestehende Rückstand werde in Königswasser gelöst, die Lösung vorsichtig auf ein kleines Volum verdampft und die rückständige Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit wenig Wasser, in 2 Theile getheilt. Ein Theil werde mit Salmiaklösung versetzt: allmählig gelber, krystallinischer Niederschlag von $(NH^4)^2PtCl^6$, — ein anderer Theil werde mit Eisenvitriol- oder Oxalsäurelösung erwärmt: rothbrauner Niederschlag von metallischem Gold. — (Vgl. Tab. I, Anm. 3.)</p>

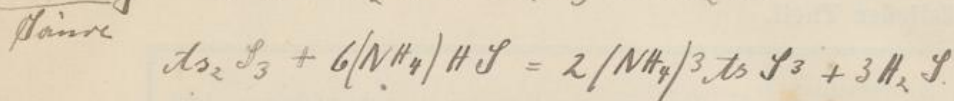
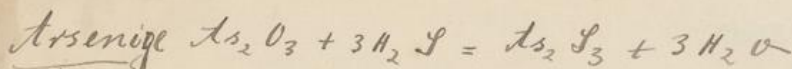
*) Bei Gegenwart von *Kupfer* tritt *unter dem Zinkkorn* ein *rothbrauner*; bei Gegenwart von *Zinn* ein *grauer*, in *Salzsäure löslicher* Fleck auf. In letzterem Falle wende man an Stelle des Zinkkorns ein Stanniolkügelchen an. Bei *gleichzeitiger* Gegenwart von *Kupfer* und *Antimon* löst sich der Fleck häufig auch in Salzsäure.

Ob das *Quecksilber* als *Mercurio-* oder *Mercuriverbindung* in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, ist in *allen Fällen* nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Anhaltspunkte liefert meist schon das Verhalten des im Glühröhrchen erzeugten Sublimats (vgl. S. 40). Ungefärbte oder wenig gefärbte Substanzen durchfeuchte man mit Natronlauge, wodurch Mercurosalze schwarz, Mercurisalze rothgelb gefärbt werden. Endlich kann die Substanz auch mit kalter verdünnter Salpetersäure extrahirt und das Filtrat mit Salzsäure geprüft werden. Mercurosalze werden weiss gefällt, Mercurisalze dagegen nicht; letztere sind in dem Filtrate der Salzsäurelösung oder ev. direct in der salpetersauren Lösung durch Zinnchlorür zu ermitteln.

Zur Orientirung über die vorliegende Verbindungsform des *Arsens* koche man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Natriumcarbonatlösung und säure das *erkaltete* Filtrat mit Salpetersäure an: Eine Abscheidung eines gelben Niederschlags weist auf *Schwefelarsen* hin. Die eventuell abermals filtrirte Lösung werde sodann mit Silbernitrat- oder mit Kupfersulfatlösung auf arsenige Säure und auf Arsensäure geprüft (vgl. S. 28 und 29).

Stannoverbindungen unterscheiden sich von *Stanniverbindungen* durch die Farbe des H^2S -Niederschlags und die verschiedene Löslichkeit des SnS und SnS^2 in farblosem Schwefelammonium (vgl. S. 21). Lässt sich ferner der ursprünglichen Substanz durch Digestion mit *farblosem* Schwefelammonium Zinn entziehen, so ist dasselbe als Stanniverbindung vorhanden; Stannosalze gehen nur durch Digestion mit *gelbem* Schwefelammonium in Lösung.

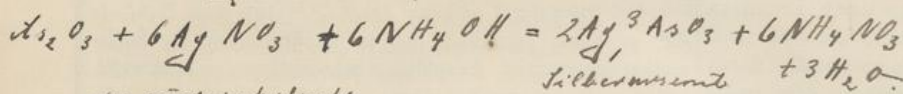
Erklärung der Gruppe B.



Arsensäure: Wird durch H_2S gefällt bei Gegenwart von freier Salzsäure beim Erhitzen
 $2H^3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$

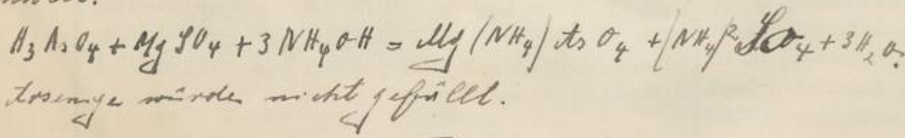
Der weitere Nachweis von As_2S_3 .

As_2S_3 in überschüssiger HNO_3 gelöst, eingedampft u. mit wenig H_2O nachgewaschen.



die arsenische Säure
 Wird Silberarsenit erschritten, so scheidet sich metallisches Silber ab u. es bildet sich Arsensäure, welcher Filtrat nach der Neutralisation mit HNO_3 durch $AgNO_3$ rot = braunen Niederschlag von Ag_3AsO_4

2. Nachweis:



1
+
1/4
03
0.
=
=
0.

Gruppe C.

Tab. III.

Schwefelammoniumniederschlag.

Das Filtrat vom H₂S-Niederschlag, oder falls durch H₂S in saurer Lösung keine Fällung entstanden war, die zuvor mit etwas Salmiaklösung versetzte Lösung der ursprünglichen Substanz (falls sie vorher nicht sauer gemacht sein sollte), werde mit Ammoniak alkalisch gemacht und alsdann mit H₂S gesättigt. War durch H₂S in saurer Lösung (Gruppe B.) kein Niederschlag entstanden, so ist bei *Gelbfärbung* der Lösung auf event. Anwesenheit von *Chromsäure* bez. *Chromaten* insofern Rücksicht zu nehmen, als letztere *vor dem Uebergange zu Gruppe C.* durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Chromoxydsalz zu verwandeln sind. Den durch Schwefelammonium entstandenen *Niederschlag* filtrire man ab und wasche ihn mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt sind, aus; das *Filtrat**) ist zur Untersuchung nach Gruppe D. aufzubewahren. Entsteht durch Schwefelammonium kein Niederschlag, so gehe man direct zu Gruppe D. über. *Obige Operationen sind zunächst mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung erst mit der Gesamtmenge derselben auszuführen.*

Der gut ausgewaschene Schwefelammoniumniederschlag werde mit *kalter* Salzsäure (von 5 Proc. HCl) im Ueberschuss geschüttelt und der ungelöste Theil a) (doch nur, wenn er rein schwarz gefärbt ist) von der erzielten Lösung b) durch Filtration und Auswaschen getrennt.

a) Der *schwarze Rückstand* (a) kann enthalten CoS u. NiS.

Kobalt: Eine kleine Menge des Niederschlags werde in der Phosphorsalzperle geprüft: Blaufärbung, besonders der noch warmen Perle.

Nickel: Den Rest des Niederschlags löse man heiss in Königswasser, verdampfe die filtrirte Lösung bis auf ein *sehr kleines Volum*, nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf und prüfe in folgender Weise:

Man setze Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu, koche die *klare* Lösung auf, füge das doppelte Volum starker Natronlauge zu und *schichte* die warme Mischung mit Bromwasser im Ueberschuss; *Nickel* scheidet sich allmählig als schwarze Zone oder als schwarzer Niederschlag: Ni(OH)₂, aus.

b) Die *Lösung* (b) kann enthalten die Chlorüre des Fe, Cr, Al, Mn und Zn, sowie die Phosphate und Oxalate des Ca, Ba, Sr und Mg.

Eine *kleine Probe* dieser Lösung werde zunächst, nach Entfernung des H₂S durch Erwärmen, auf *Phosphorsäure* (mit dem doppelten Volum Ammoniummolybdatlösung einige Zeit bei Seite gesetzt: gelber, krystallinischer Niederschlag —) und eine *zweite* Probe auf *Oxalsäure* geprüft (mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung kochen, filtriren, Filtrat mit Essigsäure übersättigen und mit *wenig* Chlorcalciumlösung versetzen: weisse, meist *erst nach einiger Zeit* eintretende Trübung). *Löst sich das Untersuchungsobject in Wasser*, so ist die Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten in Lösung (b) ausgeschlossen.

I. Bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die Lösung (b) werde *bei Gegenwart von Eisen* (Vorprüfung in nachstehender Weise) mit Salpetersäure gekocht, um vorhandenes Ferrosalz zu oxydiren (eintretende Gelbfärbung), alsdann event. etwas eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort abfiltrirt. *Ist kein Eisen vorhanden*, so koche man die Lösung b. nur bis sie nicht mehr nach H₂S riecht und füge dann Ammoniak im Ueberschuss zu.

d) Die *Lösung* (d)***) kann enthalten:

Mn(OH)₂, Zn(OH)₂.

Bei Abwesenheit von Co oder Ni prüfe man zunächst eine Probe, davon mit H₂S; entsteht (auch nach einiger Zeit) keine Fällung, so ist weder Mn, noch Zn vorhanden, und umgekehrt. Zum Einzelnachweis von Mn und Zn koche man den Rest der Lösung mit Natronlauge *im Ueberschuss* bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs; Mn scheidet sich aus der *noch stark alkalisch reagirenden* Flüssigkeit in braunschwarzen Flocken ab, die beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche, oder Erhitzen mit Soda in der Oxydationsflamme des Bunsen'schen Brenners (am Platindrahte) *nach dem Erkalten eine grüne Schmelze* liefern. — Die vom abgeschiedenen Mn abfiltrirte Flüssigkeit werde mit Essigsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zn geprüft: weisser, sich langsam absetzender Niederschlag. —

Bei Anwesenheit von Co oder Ni koche man die Lösung d. direct mit Natronlauge und verfähre sonst wie oben erörtert ist. Der durch Natronlauge abgeschiedene Niederschlag kann hier event. auch nur Co oder Ni (ev. auch Cr.) enthalten, muss jedoch trotzdem auch auf Mn in obiger Weise geprüft werden. *S. auch Anmerkung ***).*

e) Der *Niederschlag* (c) kann enthalten: Al³(OH)₃, Fe³(OH)₃, Cr³(OH)₃**).

Aluminium. *z. c. u. f.*

Der Niederschlag werde mit Natronlauge *einige Zeit* gekocht, das Filtrat dazu mit HCl *sauer gemacht* und hierauf mit Ammoniumcarbonatlösung im geringen Ueberschuss *versetzt*: gallertartig *häufig erst allmählig* abscheidender Niederschlag.

Eisen.

Eine Probe des von Natronlauge nicht Gelösten löse man in verdünnter HCl und setze einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu: *blauer*, in HCl unlöslicher Niederschlag.

Chrom.

Den Rest des von Natronlauge nicht Gelösten *schmelze* man mit etwas Salpeter in einem Porcellantiegel: der wässrige, *filtrirte* Auszug der Schmelze ist gelb gefärbt, besonders auf Zusatz von Essigsäure.

Bei Gegenwart von *Mangan* sieht die *erhaltene* Schmelze zunächst *grün* aus.

*) Bei Gegenwart von *Nickel* ist das Filtrat bisweilen braunschwarz gefärbt; man verdampfe dann dasselbe, bis sich das gelöste NiS in Flocken abgeschieden hat, filtrire ab und untersuche diese Flocken mit nach a. Bei Gegenwart von *Chrom* ist das Filtrat häufig röthlich gefärbt.

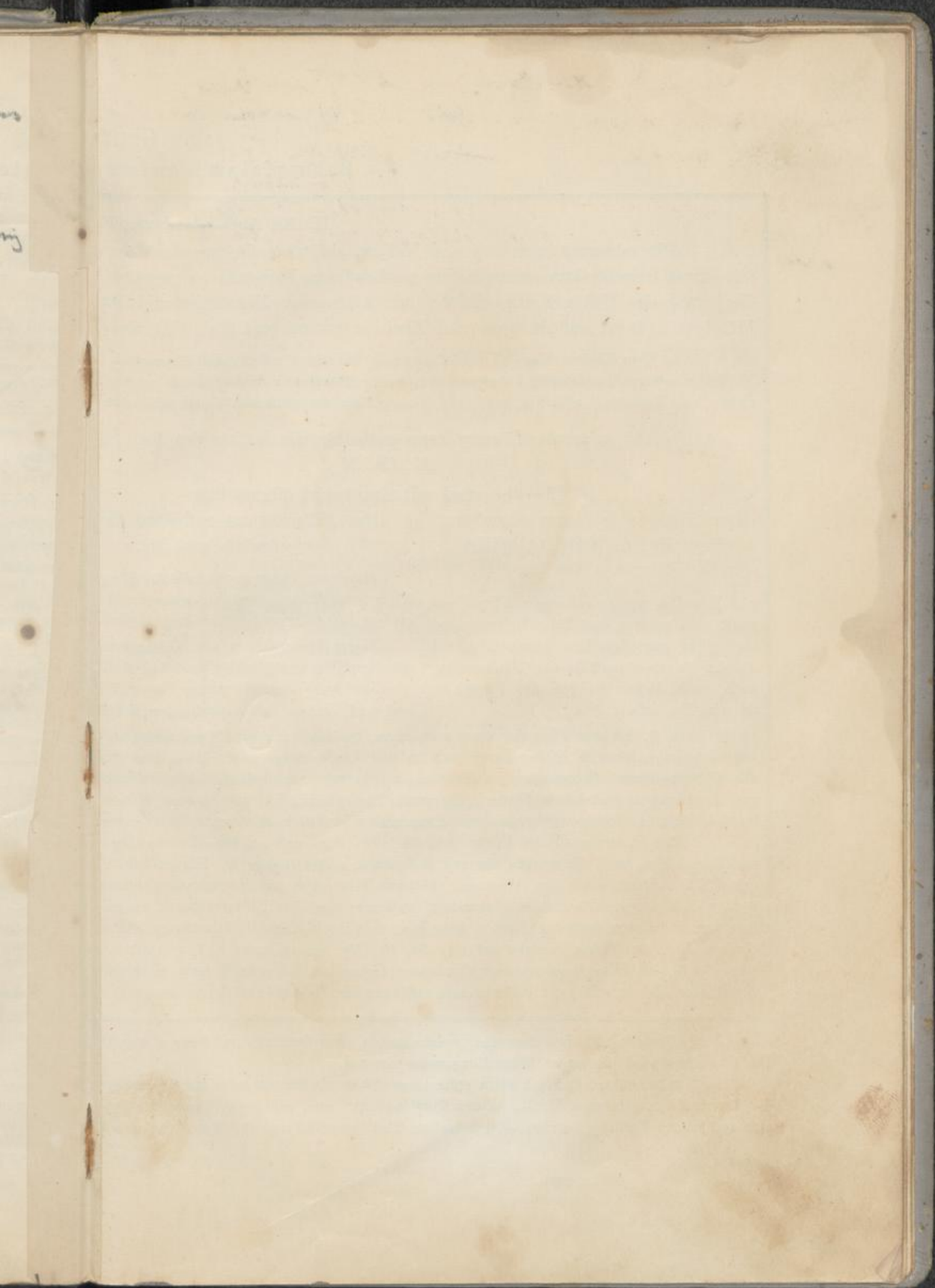
**) Enthält häufig auch *Mangan*; eine Probe davon ist *schwarz* mit Soda und Salpeter, oder Soda allein (vgl. d.) darauf zu prüfen.

***) Bei Gegenwart von *Chrom* besitzt dieselbe meist *gelbe* oder roth-violette Farbe; auf letztere ist keine weitere Rücksicht zu nehmen. *Chromate* scheiden sich von Chromoxydsalzen meist durch die Färbung der wässrigen oder salpetersauren Lösung der ursprünglichen Substanz; *Chromate*: gelb oder rothgelb; *Chromoxydsalze*: grün oder violett.

Nickel - Cyanid = Nickelcyanid $Ni(CN)_2$ im Über-
schuß löslich durch Lösen fällt $Ni(CN)_2$ wieder aus
bei Zusatz $NaOH$ in Bromwasser fällt $Ni(OH)_2$.

Chrom mit Kaliumnitrat (KNO_3) geschmolzen ^{gelbe Schmelze}
Zusatz von CH_3COOH gibt Farbe Na_2CrO_4 gelbe Flüssig-
keit

Ist wenig vorhanden kochte man einen
Zeit mit $NaOH$ filtriere von ungelöstem
Niederschlag ab. kochte mit Filtrat H_2S ein fällt
dann heraus.



Gruppe C.

Tab. IV.

Schwefelammoniumniederschlag (2. Theil).

II. Bei Anwendung von Phosphorsäure und Oxalsäure.

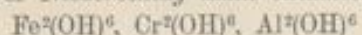
Die salzsaure, von CoS und NiS ev. abfiltrirte Lösung des Schwefelammoniumniederschlags (vgl. Tab. III) werde bei Gegenwart von Eisen mit etwas Salpetersäure gekocht [um vorhandenes Ferrosalz zu oxydiren, eintretende Gelbfärbung], oder bei Abwesenheit von Eisen nur bis zur Verjagung des H₂S gekocht, alsdann mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) von der Flüssigkeit (d) sofort abfiltrirt. Die Flüssigkeit (d) ist auf Mangan und Zink zu prüfen (vgl. Tab. III); der Niederschlag (c) nach *α.* oder *β.* weiter zu untersuchen.

α. Der Niederschlag (c) werde in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit 2–3 g conc. Schwefelsäure und 2–3 g gesättigter Kaliumsulfatlösung versetzt und die Mischung soweit eingedampft, bis sich dicke, weisse Nebel von Schwefelsäure verflüchtigen. Nach dem Erkalten werde die Masse mit der 3–4fachen Menge Alkohol verrieben, der Rückstand abfiltrirt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen*) und schliesslich mit verdünnter Salzsäure gekocht.

Die salzsaure Lösung kann enthalten die Sulfate des Fe, Cr, Al, Ca, Mg.

Dieselbe wird mit Ammoniak übersättigt:

Der Niederschlag kann enthalten:



(ev. auch Mangan, s. Tab. III, Anm. **).

Derselbe werde auf obige Körper geprüft, wie unter c. auf Tab. III angegeben ist. (Bei ungenügendem Auswaschen mit Alkohol [s. oben] enthält der Niederschlag auch noch kleine Mengen der Phosphate des Ca, Ba, Sr.)

Das Filtrat kann enthalten die Sulfate des Ca und Mg.

Calcium: Die ammoniakalische Lösung werde mit Kaliumoxalatlösung versetzt: weisser, häufig erst nach einiger Zeit auftretender Niederschlag von Calciumoxalat.

Magnesium: Die ev. vom Calciumoxalat nach vollständiger Klärung abfiltrirte Flüssigkeit werde mit Natriumphosphatlösung versetzt: weisser, krystallinischer, häufig erst nach einiger Zeit entstehender Niederschlag.

Das in Salzsäure nicht Gelöste kann enthalten die Sulfate des (Ca), Ba, Sr.

Die gut ausgewaschenen Sulfate des (Ca), Ba und Sr werden mit conc. Natriumcarbonatlösung einige Zeit gekocht, nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit möglichst klar durch ein Filter gegossen, der Rückstand in der gleichen Weise noch 2–3mal mit Natriumcarbonatlösung behandelt und endlich auf dem nämlichen Filter gesammelt. Nach dem Auswaschen löse man die der Hauptsache nach aus Carbonaten bestehende Masse in verdünnter Essigsäure und untersuche die filtrirte Lösung auf (Ca), Ba und Sr, wie unter Gruppe D. erörtert ist.

β. 1. Ist nur Phosphorsäure vorhanden, so löse man den Niederschlag c. in starker Salpetersäure, füge bleifreie Zinnfolie im Ueberschuss zu (die 8fache Menge von der vorhandenen Phosphorsäure), erhitze und koche einige Zeit. Nach dem Absetzen überzeuge man sich zunächst in einer kleinen Probe der klaren Flüssigkeit, dass alle Phosphorsäure abgeschieden ist (Prüfung mit Ammoniummolybdat); andernfalls ist noch mehr Zinnfolie zuzusetzen und von Neuem zu kochen. Der aus Metazinnsäure und Zinnphosphat bestehende Niederschlag werde hierauf abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das gesammte Filtrat durch Eindampfen von Säureüberschuss möglichst befreit. Letzteres werde dann mit Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und nach Tab. III c. auf Al, Fe, Cr und ev. auch auf Mn geprüft.

Das ammoniakalische Filtrat vom Al-, Fe-, Cr- und ev. Mn-Niederschlag werde in zwei Theile getheilt, der eine nach Gruppe D., II. (s. Tab. V.) auf Calcium und der andere, nach Uebersättigung mit Essigsäure, nach Gruppe D., III. (s. Tab. V.) auf Baryum und Strontium geprüft. Zur Prüfung auf Magnesium werde die event. vom Calciumoxalat, nach dem Absetzen, abfiltrirte Flüssigkeit mit Natriumphosphatlösung versetzt (vgl. Gruppe E.).

2. Ist nur Oxalsäure vorhanden, so koche man den Niederschlag c. einige Zeit mit conc. Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss, filtrire heiss, wasche den hierdurch von Oxalsäure befreiten Niederschlag aus, löse ihn alsdann in Salzsäure, fülle die Lösung mit Ammoniak und prüfe den hierdurch erhaltenen Niederschlag auf Al, Fe, Cr (ev. Mn), das Filtrat dagegen auf Ca, Ba, Sr, Mg, wie es unter *β.* 1. erörtert ist.

3. Ist Phosphorsäure und Oxalsäure vorhanden, so scheidet man zunächst nach *β.* 1. die Phosphorsäure mit Zinn ab, dampfe das phosphorsäurefreie Filtrat ein, versetze es alsdann mit conc. Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss, koche einige Zeit und verfähre wie unter *β.* 2. erörtert ist.

*) Die alkoholischen Auszüge, welche neben Phosphorsäure nur Spuren von Fe, Cr, Al und Mg enthalten, können bei der weiteren Prüfung unberücksichtigt bleiben. Die Oxalsäure wird bei obiger Behandlungsweise zerstört.

Um zu entscheiden, ob etwa gefundenes Eisen als Ferro- oder als Ferrisalz vorhanden ist, löse man eine Probe der ursprünglichen Substanz in Salzsäure und theile die filtrirte Lösung in zwei Theile. Einen Theil versetze man mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung; Ferrosalze verursachen einen blauen Niederschlag, Ferrisalze rufen eine rothbraune Färbung hervor; — den andern Theil versetze man mit Ferrocyankaliumlösung; Ferrisalze verursachen einen blauen Niederschlag.

Gruppe C.

Schwefelammonium - Niederschlag 2 Teil

II Bei Anwesenheit von Phosphorsäure in Pflanzensäure

Pflanzensäurelösung (Gruppe C Tab. III b) mit NH_3 gesättigt kochen mit SO_2 bis verdünntem und doppeltes Volumen Alkohol zusetzen Ca, Ba, Sr werden als Sulphate niederschlagen

a) Niederschlag: kann enthalten $SO_4 Ca, SO_4 Ba, SO_4 Sr$ aufschließen mit CO_2 in $CO_3 Na_2$, in verdünnter CH_3COOH lösen - nach D. V. untersuchen

b) Lösung über dem Niederschlag

Alkohol durch Erwärmen beseitigen, mit $NaOH$ stark über sättigen, einige Zeit kochen, mit H_2O stark verdünnen, Niederschlag abfiltrieren

[Niederschlag = c) Lösung = a)]

c) Niederschlag kann sein, Mg, Fe, Cr -

Probe für Magnesium mit Na_2CO_3 - KNO_3

Rest mit HCl lösen mit NH_3 fällen:

Niederschlag: $Fe_2(OH)_6, Cr_2(OH)_6$

Lösung: Mg mit $SO_4 Na_2 H$ versetzen.

d) Lösung enthält Mg in Al als $Al(OH)_3$ bzw. $Al_2(OH)_6$

Probe dieser Lösung mit NH_3 erwärmen: Niederschlag $Al_2(OH)_6$ andere

Probe nach Zusatz von CH_3COOH mit H_2S sättigen weniger Niederschlag = $Kr I$

Seite IV

wenn H_2S Wasser hinzugefügt fällt Al - Schwefelammonium Gruppe mit aus

Gruppe D.

Tab. V.

Ammoniumcarbonatniederschlag.

Die vom Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit werde zur Verjagung und Zersetzung des Schwefelammoniums eingedampft, alsdann mit Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen geklärt, filtrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Ammoniumcarbonatlösung im Ueberschuss versetzt. Hierauf erwärme man die Mischung auf 60—70° C., bis sich nur noch sehr wenig CO² entwickelt (um die in Lösung bleibenden Bicarbonate des Ca, Ba, Sr zu zersetzen), füge noch einige Tropfen Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung zu und filtrire nach vollständiger Ausfällung den entstandenen Niederschlag (a) ab; das Filtrat (b) ist zur weiteren Prüfung nach Gruppe E. aufzubewahren. War in der ursprünglichen Lösung nur durch H²S ein Niederschlag entstanden, so dampfe man das Filtrat zur Verjagung des H²S ein und behandle es wie oben. War dagegen weder durch H²S, noch durch (NH⁴)²S eine Fällung entstanden, so werde die Lösung der ursprünglichen Substanz mit Salmiaklösung (falls sie vorher nicht sauer gemacht sein sollte) versetzt und dann wie oben behandelt. Obige Operationen sind zunächst nur mit einer Probe der Lösung und nur bei eintretender Fällung mit der Gesamtmenge derselben auszuführen.

Der Niederschlag (a), welcher CaCO³, BaCO³, SrCO³ enthalten kann, werde in verd. Essigsäure gelöst und die Lösung in 3 Theile getheilt.

I. Theil.	II. Theil.	III. Theil.
<p>Werde mit dem 3—4fachen Volum gesättigter Calciumsulfatlösung versetzt: Die Flüssigkeit bleibt selbst nach Stunden klar:</p> <p style="text-align: center;"><i>nur Calcium.</i></p> <hr/> <p>Die Flüssigkeit trübt sich sofort oder bei öfterem Umschütteln nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten):</p> <p>Es können alle drei Erden: Ca, Ba, Sr, zugegen sein, gewiss aber ist <i>Baryum</i> oder <i>Strontium</i>, oder beide vorhanden.</p>	<p>Man fälle durch verdünnte Schwefelsäure Ba und Sr vollständig aus¹⁾, lasse bis zur vollständigen Klärung einige Zeit stehen, filtrire, mache das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und füge Kaliumoxalatlösung zu: weisser, bisweilen erst allmählig sich ausscheidender, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.</p> <p style="text-align: center;"><i>Calcium.</i></p> <hr/> <p>1) Bei Abwesenheit von Ba und Sr ist die Fällung mit H²SO⁴ unnöthig; die Prüfung kann dann direct ausgeführt werden.</p>	<p>Man füge Kaliumdichromatlösung im Ueberschuss zu und lasse einige Zeit stehen: gelber Niederschlag:</p> <p style="text-align: center;"><i>Baryum. BaCO₃</i></p> <hr/> <p>Man filtrire die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit nach vollständiger Klärung vom ev. entstandenen Niederschlag ab, füge das gleiche Volum Calciumsulfatlösung und einige Tropfen verd. Schwefelsäure zu, und lasse längere Zeit stehen: weisser, meist erst allmählig sich ausscheidender Niederschlag:</p> <p style="text-align: center;"><i>Strontium. SrCO₃</i></p>

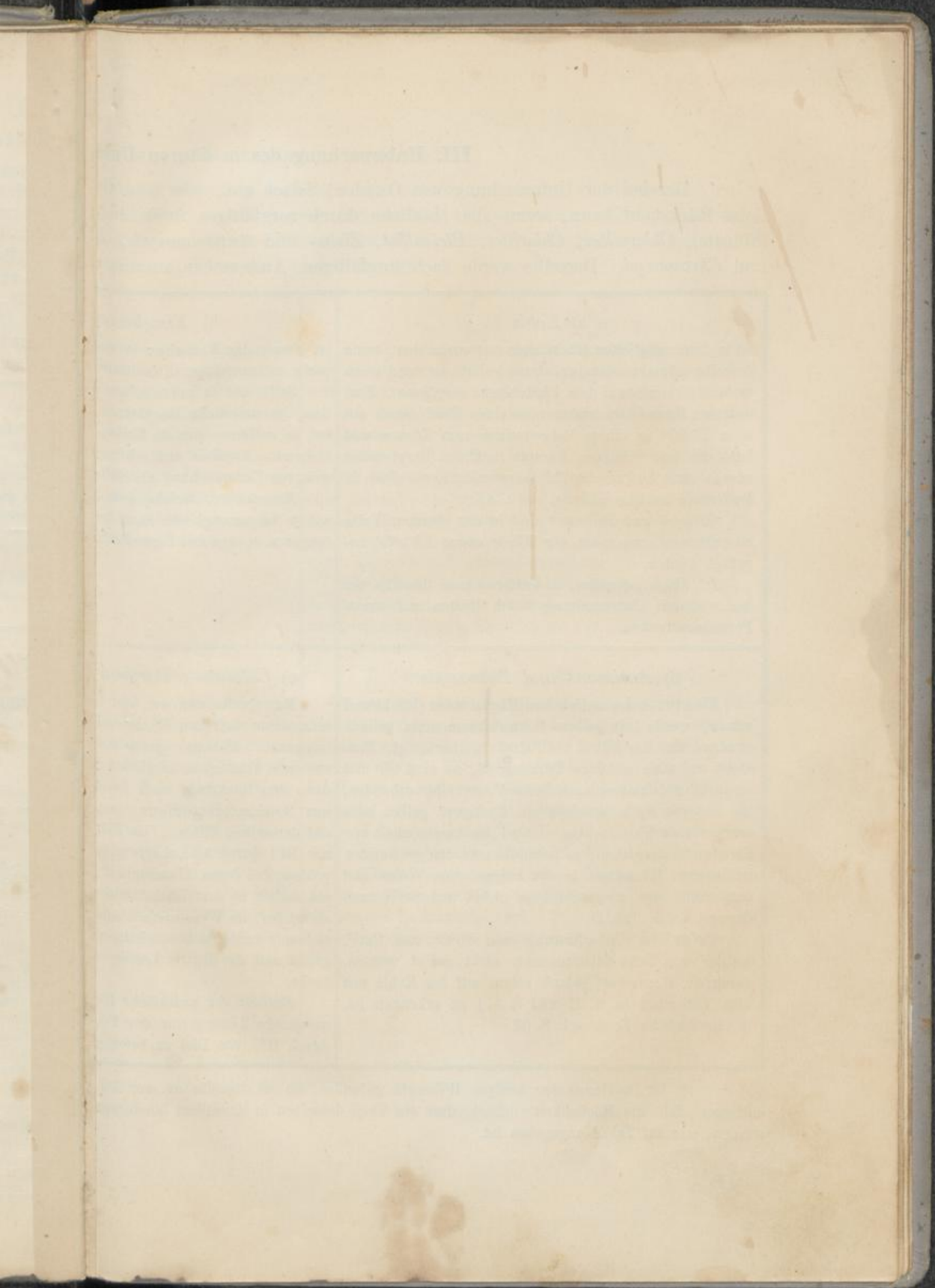
Gruppe E.

Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat fällbare Körper nicht enthält, oder nach Gruppe A, B, C und D davon befreit worden ist. Sie kann enthalten Salze des Mg, K, Na, Li und NH⁴.

Prüfung auf Ammoniak.	Prüfung auf Magnesium.	Prüfung auf Kalium, Natrium, Lithium.
<p>Die ursprüngliche Substanz wird mit überschüssiger Natronlauge erwärmt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Ammoniak</i></p> <p>giebt sich zu erkennen: 1. durch den Geruch, 2. die Bildung weisser Nebel, welche beim Nähern eines mit HCl befeuchteten Glasstabes entstehen, 3. die Blaufärbung des feuchten rothen Lackmuspapieres und 4. die Schwärzung eines mit Mercuronitrat-Lösung betupften Papiers.</p> <p>Sind in den Untersuchungsobjecten Cyanverbindungen enthalten, so ist obige Prüfung auf Ammoniak mit verdünnter Natronlauge oder mit Natriumcarbonatlösung auszuführen.</p>	<p>Ein Theil obiger Flüssigkeit (Gruppe E.) werde mit Ammoniak im starken Ueberschuss und dann mit etwas Natriumphosphatlösung versetzt. Die Gegenwart von</p> <p style="text-align: center;"><i>Magnesium</i></p> <p>giebt sich durch einen weissen, krySTALLINISCHEN Niederschlag zu erkennen, welcher sich sogleich oder erst nach einiger Zeit bildet.</p> <p>Eine sofort eintretende weisse Trübung, die sich beim Stehen zu amorphen Flocken absetzt, rührt meist von einer kleinen Menge Calcium her. Man lasse dann diese Flocken in verd. Essigsäure, füge Kaliumoxalatlösung zu, lasse längere Zeit stehen und prüfe schliesslich die geläuterte Flüssigkeit, wie oben angegeben, auf Magnesium.</p> <p style="font-size: small;"><i>im HCl verdünnt / bei ...</i></p>	<p>a) Bei Abwesenheit von Magnesium. Man verdampfe einige Tropfen obiger (nicht mit Natriumphosphat versetzter) Flüssigkeit (Gruppe E.) auf einem blanken Platinbleche zur Trockne, glühe den Rückstand schwach, befeuchte die Stelle, auf der die Verdunstung stattfand, mit einem Tropfen Wasser und verdunste diesen sbermals, ohne zu glühen. Bleibt kein Rückstand, so sind K, Na, Li nicht vorhanden, andernfalls verdampfe man eine grössere Menge obiger Flüssigkeit zur Trockne, verjage die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen des Verdampfungsrückstandes im Tiegel und prüfe die restirende Masse (m), nach dem Durchsüchten mit Salzsäure, am Platindrähte in der Flamme des Bunsen'schen Brenners. Die Flamme färbt sich:</p> <p style="font-size: small;"><i>violett: Kalium; durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, erscheint die Flamme ponceauroth. Ein Theil des ammoniaksalzfreien Glührückstandes (m) werde ferner in wenig HCl enthaltendem Wasser gelöst und mit Platinchlorid- oder Weisssäurelösung geprüft (vgl. S. 1).</i></p> <p style="font-size: small;"><i>carminroth: Lithium; durch eine dünne Schicht eines Indigoprismas betrachtet, erscheint die Flamme roth, durch Kobaltglas oder dickere Schichten des Indigoprismas betrachtet, verschwindet die Färbung. Die Kaliumflamme, welche durch die des Lithiums verdeckt wird, ist durch Kobaltglas sichtbar.</i></p> <p style="font-size: small;"><i>intensiv gelb: Natrium; durch Indigoprismas und Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Färbung. Kalium ist durch Kobaltglas, Lithium durch Indigoprismas wahrnehmbar. Lithium kann dem Glührückstande (m) auch durch ein Gemisch aus gleichen Theilen absol. Alkohols und Aether entzogen und dann durch die Flammenfärbung erkannt werden.</i></p> <p>b) Bei Anwesenheit von mehr als Spuren von Magnesium. Der ammoniaksalzfreie Glührückstand (m) werde mit Wasser aufgeweicht, mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, das Gemisch aufgeköcht und filtrirt. Aus dem Filtrate werde der Barytüberschuss durch verdünnte H²SO⁴ entfernt, die abermals filtrirte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand, wie oben erörtert ist, geprüft.</p>

(N^o 4/80)

Trifling auf Italien: sehr conc. M. manco bei
- unge dem W. recht Lösung - fuge dann
Merkmal hin



III. Untersuchung des in Säuren Unlöslichen, „des unlöslichen Rückstandes“.

Der bei der Untersuchung von Oxyden, Salzen etc., oder von Gemengen derselben (s. S. 48) verbleibende, in Säuren (Königswasser) unlösliche Rückstand kann, wenn alles Lösliche durch sorgfältiges Auskochen mit Säuren und Auswaschen entfernt ist, enthalten: *Kohle, Kieselsäure* (Silicate), *Chlorsilber, Chlorblei, Bleisulfat, Zinn- und Antimonoxyde, Baryum-, Calcium-, Strontiumsulfat* und ev. auch *Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd*. Derselbe werde nach sorgfältigem Auswaschen successive nach a, b, c, d, e und f geprüft.

<p>a) <i>Kohle.</i></p> <p>Ist in dem unlöslichen Rückstande nur vorhanden, wenn derselbe schwarz oder dunkelgrau gefärbt ist, und wenn er beim Erhitzen auf dem Platinbleche <i>verglüht</i>. Zum weiteren Nachweise erhitzt man einen Theil davon mit conc. H^2SO^4 in einem Reagensglase zum Kochen und leitet die entweichenden Dämpfe in klares Barytwasser oder in ammoniakalische Chlorbaryumlösung: weisse, in Essigsäure lösliche Fällung von $BaCO^2$. —</p> <p><i>Graphit und Diamant</i> sind in der gleichen Weise zu erkennen, nur muss der H^2SO^4 etwas $K^2Cr^2O^7$ zugefügt werden.</p> <p>Ist <i>Kohle gefunden</i>, so entferne man dieselbe vor der weiteren Untersuchung durch Rösten auf einem Porzellanschalen.</p>	<p>b) <i>Kieselsäure</i> (Silicate).</p> <p>Ist durch das Verhalten in der <i>glühenden</i> Phosphorsalzperle nachzuweisen: Kieselsäureskelett (s. S. 30).</p> <p>Sollte der in praxi selten vorkommende Fall eintreten, dass der unlösliche Rückstand mit einem <i>Silicat</i> gemengt ist, so entferne man die Beimengungen möglichst nach beistehenden Angaben und schliesse dann den Rückstand zur weiteren Untersuchung als <i>Silicat</i> auf (s. S. 50, β und γ).</p> <p><i>Kieselsäure</i>, welche dem unlöslichen Rückstande <i>als solche</i> beige gemengt ist, kann bei den nebenstehenden Prüfungen a, c, d, e und f gewöhnlich unberücksichtigt bleiben.</p>	<p>c) <i>Silber, Blei</i>.*).</p> <p>Eine kleine Probe des unlöslichen Rückstandes werde mit $(NH^4)^2S$ befeuchtet; bei Anwesenheit von Silber oder Blei tritt <i>Schmelzung</i> ein, andernfalls sind dieselben nicht vorhanden; ihre Anwesenheit ist jedoch erst durch folgende Reactionen <i>weiter zu constatiren</i>:</p> <p><i>Silber</i> ($AgCl, AgBr$): Eine Probe werde mit Ammoniak digerirt und das Filtrat mit HNO^3 sauer gemacht, weisser oder gelblich-weisser, käsiger Niederschlag. — Ist Silber gefunden, so werde dasselbe <i>vor der Prüfung auf Blei etc.</i> aus der gesammten Menge des unlöslichen Rückstandes erst durch Digestion mit Ammoniak entfernt.</p> <p><i>Blei</i> ($PbCl^2, PbSO^4$): werde in dem silberfreien Rückstande durch Schmelzen mit Natriumcarbonat auf der Kohle nachgewiesen: ductile Metallkörner und gelber Beschlag.</p>
<p>d) <i>Antimon- und Zinnoxyde.</i></p> <p>Eine Probe des unlöslichen Rückstandes (Rückstand von c) werde mit <i>gelbem</i> Schwefelammonium gelinde erwärmt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Entsteht nur eine milchige Trübung: S, so sind Sb und Sn in schwefelammoniumlöslicher Form nicht vorhanden, im anderen Falle entsteht ein flockiger, gelber oder orangerothter Niederschlag. Ist so die Anwesenheit von Sb oder Sn dargethan, so behandle man den gesammten unlöslichen Rückstand in der angegebenen Weise und untersuche das ausgeschiedene Sb^2S^3 und SnS^2 nach Gruppe B., b. Tab. II.</p> <p>Ueber die Ueberführung von Sb^2O^3 und SnO^2, welche von Schwefelammonium nicht gelöst werden, deren ev. Gegenwart jedoch schon auf der Kohle mit dem Löthrobre (s. S. 21 und S. 41) zu erkennen ist, in eine lösliche Form vgl. S. 52.</p>	<p>e) <i>Calcium-, Baryum-, Strontiumsulfat.</i></p> <p>Man koche den ev. von Sb und Sn durch Schwefelammonium befreiten Rückstand einige Zeit mit conc. Natriumcarbonatlösung, giesse nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit möglichst klar durch ein Filter, koche dann den Rückstand noch 2–3mal in der gleichen Weise mit Natriumcarbonatlösung aus und sammle ihn endlich auf demselben Filter. Das <i>Filtrat</i> ist nach dem Ansäuern mit HCl durch Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure zu prüfen; bei deren Abwesenheit können Ca, Ba und Sr nicht als Sulfate in dem Rückstande vorhanden sein. Der <i>Rückstand</i> (ev. im Wesentlichen aus $CaCO^2, BaCO^2, SrCO^2$ bestehend) werde nach sorgfältigem Auswaschen in Essigsäure gelöst und die filtrirte Lösung dann nach Gruppe D. untersucht.</p> <p><i>Enthält der unlösliche Rückstand Blei</i>, so ist obige essigsäure Lösung vor der Prüfung nach Gruppe D. erst durch H^2S von Blei zu befreien.</p>	<p>f) <i>Chrom-, Eisen-, Aluminiumoxyd.</i></p> <p>Sollte der unlösliche Rückstand Chrom-, Eisen- oder Aluminiumoxyd enthalten (durch die Farbe, die Vorproben etc. zu erkennen, vgl. S. 52), so würden diese schliesslich, nachdem die übrigen Körper nach beistehenden Angaben möglichst entfernt sind, noch als solche zurückbleiben. Um dieselben zu lösen, koche man den Rückstand längere Zeit mit einem Gemisch gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser und weise dann in der mit Wasser verdünnten, filtrirten Lösung Cr, Fe und Al nach Gruppe C. I. (Tab. III.) nach, oder man schliesse den Rückstand durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (vgl. S. 52) auf und untersuche die wässerige oder salzsaure Lösung der Schmelze nach Gruppe C. I. (Tab. III.).</p>

*) Ist im Gange der Analyse *Wismuth* gefunden, so ist dasselbe ev. vor der Prüfung auf Ag und Pb durch Auskochen des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure zu entfernen, falls die Möglichkeit vorliegt, dass ein Theil desselben in denselben hineingegangen ist. Der hierdurch erzielte salzsaure Auszug kann ev. noch auf Pb und Bi geprüft werden, wie auf Tab. I angegeben ist.

Hier man einen unvoll. Röhren
so hoch man der Na_2CO_3 u. sehr
nach ob derselbe aufgestellt, und
man eine Probe in Epigramme hat.
In die Läng leute mit H_2S ein ~~einige~~
Ib. ausfüllen u. unterhalb des Füllens
auf Calc, Brag. Thron
die anderen unvoll. Röhren ^{auf}
Ib, la Ba, Hb, werden sich in Epigramme
nicht lösen.

IV. Untersuchung der Säuren.

Da bei Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse die Anwesenheit gewisser Basen die gleichzeitige Anwesenheit gewisser Säuren in dem Untersuchungsobjecte ausschliesst, so überlege man, ehe man zur Prüfung auf die Säuren schreitet, welche Säuren, bei Berücksichtigung der gefundenen Basen, überhaupt vorhanden sein können.

a) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne saure Reaction:*

so kann bei Gegenwart einer andern Base als *Alkalien* weder *Kieselsäure*, noch *Kohlensäure*, noch *Phosphorsäure*, noch *Fluor* vorhanden sein, und umgekehrt.

b) *Löst sich die Substanz in Wasser ohne alkalische Reaction:*

so kann bei Gegenwart eines *Schwermetalls* kein *Schwefelmetall* in der Substanz enthalten sein, ebensowenig kann sich bei Anwesenheit von *Blei* gleichzeitig *Schwefelsäure* vorfinden.

c) *Zeigt die Lösung neutrale oder saure Reaction:*

so kann bei Anwesenheit von *Baryum* oder *Strontium* keine *Schwefelsäure* vorhanden sein, ebensowenig bei Anwesenheit von *Silber-* oder *Quecksilberoxydulsalz* gleichzeitig *Chlor*, *Brom* oder *Jod*.

Vorprüfung auf Säuren.

In einem trocknen Reagensglase werde eine kleine Messerspitze voll der ursprünglichen, trocknen Substanz mit dem 3 bis 4fachen Volum conc. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt. Man beobachte, ob sich Dämpfe entwickeln und welche Eigenschaften dieselben haben. Findet keine Entwicklung von Dämpfen statt, so ist die Gegenwart flüchtiger, bezüglich durch H^2SO^4 abscheidbarer oder zersetzbarer Säuren ausgeschlossen.

a) *Farblose Gase oder Dämpfe.*

Chlorwasserstoff: stechend riechend, Nebel bildend, Wasser am Glasstab nicht trübend.

Fluorwasserstoff: stechend riechend, bei Anwesenheit von Kieselsäure (auch von Glas) Wasser am Glasstab trübend (vgl. S. 34).

Salpetersäure: fast farblose Dämpfe, auf Zusatz von Ferrosulfat oder von Kupfer roth werdend.

Kohlensäure: geruchlos, Barytwasser am Glasstab trübend (ev. auch von Oxalsäure oder anderen organischen Säuren herrührend).

Oxalsäure: Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelnd.

Ameisensäure: Kohlenoxyd (mit blauer Flamme brennbar) entwickelnd.

Cyanwasserstoff, *Ferrocyanwasserstoff*, *Ferricyanwasserstoff*: Kohlenoxyd entwickelnd.

Schweflige Säure: durch den Geruch und durch das Verhalten gegen Jodsäurestärkepapier (vgl. S. 25) kenntlich.

Schwefelwasserstoff: durch den Geruch und durch das Verhalten gegen Bleipapier kenntlich.

b) Gefärbte Gase oder Dämpfe.

Rothbraun.

Brom, von Bromiden oder Bromaten herrührend, besonders nach Zusatz von Braunstein.

Chromsäure, bei Gegenwart von Chloriden, in Folge Bildung von CrO_2Cl_2 .

Salpetrige Säure, von Nitriten oder Nitraten herrührend.

Gelb-grün.

Unterchlorige Säure, Chlor entwickelnd.

Chlorsäure, explosive Unterchlorsäure entwickelnd; die Verbindung verpufft auf Kohle.

Violett.

Jod, von Jodiden herrührend.

Einzelprüfung auf Säuren. 1)

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.

a. Bei Abwesenheit von Cyanverbindungen.

1. *Chlorwasserstoff*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, ev. filtrirt und mit wenig Silbernitratlösung versetzt: *weisser*, käsiger, nach dem *Auswaschen* in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag: AgCl .

Ist der durch *wenig* Silbernitratlösung hervorgerufene Niederschlag, nach dem Umschütteln der Mischung und darauffolgendem Absetzenlassen derselben, *rein weiss* gefärbt, so ist *nur*

Die nachstehenden Substanzen mit in beidseitigen
 NO_2 CO_2 Prüfung, ebenso für Chloriden, einen Saft
 mit HNO_3 versetzen in auf HCl , HBr u. HI mittels
 suchung, ebenso werden Saft mit HCl versetzen u. auf die in beidgen Säuren
 untersuchen

Chlorwasserstoff zugegen, ist der entstandene Niederschlag dagegen *gelblich* oder *gelb* gefärbt, so ist auch *Brom- oder Jodwasserstoff* vorhanden, und prüfe man alsdann auf *Chlorwasserstoff* nach 4 g) oder h).

Bei Gegenwart von **Silber** (ev. auch von **Quecksilber** und **Blei**) digerire man zur Prüfung auf *Chlor-, Brom* oder *Jod* eine Probe des ursprünglichen Untersuchungsobjectes erst einige Zeit mit Zinkpulver und verdünnter Schwefelsäure, filtrire alsdann und untersuche das Filtrat nach 1, 2 und 3, bez. 4.

2. *Bromwasserstoff*. Prüfung wie auf Chlorwasserstoff: *gelblicher*, in Ammoniak schwer löslicher Niederschlag: AgBr.

Zur weiteren Charakterisirung vorhandenen Brommetalls werde:

a) Das gefällte Bromsilber: AgBr, durch Decantiren ausgewaschen, etwas Schwefelkohlenstoff zugefügt und *tropfenweise* starkes Chlorwasser zugesetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt: Gelb- bis Braunfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Vgl. auch 4 e.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz mit der gleichen Menge Braunsteinpulver gemischt und das Gemisch mit der 2—3fachen Menge conc. Schwefelsäure erwärmt: Entwicklung von braunen Bromdämpfen.

3. *Jodwasserstoff*. Prüfung wie auf Chlorwasserstoff: *gelber*, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag: AgJ.

Zur weiteren Charakterisirung vorhandenen Jodmetalls werde:

a) Das gefällte Jodsilber: AgJ, durch Decantiren ausgewaschen, etwas Schwefelkohlenstoff zugefügt und *tropfenweise* starkes Chlorwasser zugesetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt: Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs. Vgl. auch 4 e.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Stärkelösung versetzt: Blaufärbung.

4. *Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff nebeneinander*. Ist der durch wenig Silbernitrat in salpetersaurer Lösung erzeugte Niederschlag gelb oder gelblich gefärbt, so enthält er Brom- oder Jodsilber, mithin ist *Brom- oder Jodwasserstoff*, ev. neben *Chlorwasserstoff* vorhanden. In letzterem Falle werde der durch *überschüssiges* Silbernitrat erzeugte gelbe Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen und mit Ammoniak im Ueberschuss gelinde erwärmt:

a) Es löst sich der *ganze* Niederschlag, so ist kein Jodsilber, mithin auch *kein Jodwasserstoff* vorhanden.

b) Es löst sich der Niederschlag nur *theilweise*, so kann *Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoff* gleichzeitig vorhanden sein. In diesem Falle werde die ammoniakalische Lösung abfiltrirt und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt. Es entsteht hierdurch:

<i>α.</i> kein Niederschlag:	<i>β.</i> ein rein weisser Niederschlag:	<i>γ.</i> ein gelblicher Niederschlag:
Abwesenheit von HCl und HBr.	Anwesenheit <i>nur</i> von HCl.	ev. Anwesenheit von HCl und HBr.

Zur weiteren Charakterisirung der einzelnen Halogene benutze man die unter 4c, d, e, f, g und h angegebenen Reactionen.

e) *Bromwasserstoff neben Chlorwasserstoff.* Der nach *γ* erhaltene gelbliche Niederschlag ist nach dem Auswaschen durch Decantiren nach 2a auf Brom zu prüfen. Der Nachweis des Broms kann ev. auch nach 2b geführt werden.

d) *Bromwasserstoff neben Jodwasserstoff.* Die Scheidung des Silberniederschlags ist, wie oben erörtert, durch Ammoniak zu bewirken und die weitere Charakterisirung nach 2a bez. 3a auszuführen.

e) *Bromwasserstoff* kann neben *Jodwasserstoff* meist auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man den mit salpetersäurehaltigem Wasser gemachten Auszug der ursprünglichen Substanz, oder letztere selbst, nach dem Anschütteln mit Wasser, mit Schwefelkohlenstoff und alsdann *tropfenweise* mit starkem Chlorwasser versetzt. Nach Zusatz jedes Tropfens Chlorwasser werde die Mischung umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Jodwasserstoff tritt hierbei zunächst eine *Violett-färbung* des Schwefelkohlenstoffs ein, die *bei weiterem vorsichtigem Zusatz von Chlorwasser allmählig verschwindet*, um bei Gegenwart von Bromwasserstoff schliesslich einer *gelbbraunen* oder *braunen* Färbung Platz zu machen¹⁾. Diese Reaction kann auch zum Einzelnachweis von Brom- und Jodwasserstoff dienen.

f) *Jodwasserstoff neben Chlor- oder Bromwasserstoff.* Der in Ammoniak unlösliche Theil des Silberniederschlags (vgl. oben) werde nach 3a geprüft. Der Nachweis des Jods kann ev. auch nach 3b oder 4e geführt werden.

g) *Chlorwasserstoff neben Brom- und ev. auch neben Jodwasserstoff.* Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit der gleichen Menge Kaliumdichromat gemischt und mit der drei-

1) Bei Gegenwart von leicht oxydirbaren Substanzen [z. B. SnCl_2 , $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})_6^-$] treten die Jod- oder Bromfärbungen des Schwefelkohlenstoffes erst dann ein, wenn jene Substanzen durch das Chlor oxydirt sind.

fachen Menge *reiner* conc. Schwefelsäure in einer trocknen Retorte destillirt. Das Destillat zeigt bei Gegenwart von Chlor, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, eine *gelbe* Farbe. (Vgl. S. 31.)

h) *Chlorwasserstoff* kann neben *Brom-* und *Jodwasserstoff* meist auch derartig nachgewiesen werden, dass man den mit verdünnter Salpetersäure hergestellten und ev. filtrirten Auszug der ursprünglichen Substanz *tropfenweise* mit Silbernitratlösung versetzt und die Mischung nach jedem Zusatz tüchtig durchschüttelt. Es scheidet sich hierbei zunächst gelbes Jodsilber, dann blassgelbes Bromsilber und *schliesslich rein-weisses* Chlor-silber aus.

β. Bei Anwesenheit von Cyanverbindungen.

5. Um *Chlor-Brom-Jodwasserstoff* neben *Cyanverbindungen* nachzuweisen, werde der durch *überschüssige* Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung erhaltene Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen, noch feucht mit einer Mischung gleicher Volume conc. Schwefelsäure und Wasser übergossen und die Mischung dann nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gekocht:

a) löst sich der Niederschlag (namentlich nachdem das Auskochen mit Schwefelsäure wiederholt ist) *vollständig*, so ist weder Chlor-, noch Brom-, noch Jodwasserstoff vorhanden.

b) löst sich der Niederschlag *nur theilweise*, so koche man das Ungelöste nach dem Decantiren der darüber stehenden Lösung abermals mit obiger Schwefelsäuremischung aus, lasse erkalten, verdünne mit Wasser, wasche das Ungelöste durch Decantiren aus und untersuche es, wie oben erörtert ist, auf Chlor, Brom und Jod.

6. *Schwefel*. Der Schwefel scheidet sich beim Auflösen der Substanz in verdünnten Säuren entweder als solcher in zusammengeballten Massen ab, oder er entweicht als Schwefelwasserstoff beim Uebergiessen und Erwärmen der Substanz mit Salzsäure.

7. *Schwefelsäure*. Eine Probe der Substanz werde mit verdünnter Salzsäure digerirt und die ev. filtrirte Lösung mit Chlorbaryum versetzt: weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag. — Schwer- oder unlösliche Sulfate ($PbSO_4$, $BaSO_4$ etc.) koche man anhaltend mit einer conc. Lösung von Natriumcarbonat, filtrire, mache das Filtrat mit Salzsäure sauer und prüfe dann mit Chlorbaryum.

8. *Salpetersäure*. Eine Probe der fein gepulverten Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch (ohne zu filtriren) mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure gemischt und die *heisse* Mischung alsdann mit Eisenvitriollösung überschichtet:

Braune, bisweilen erst allmählig auftretende Zone an der Berührungsfäche.

Bei sehr *dunkel gefärbten*, namentlich unlöslichen Substanzen, verwende man einen salzsauren Auszug derselben zur Prüfung.

Bei Gegenwart von **Jod-**, ev. auch **Brommetallen**, sowie von **Chromaten** versetze man den wässerigen oder schwach salzsauren Auszug der Substanz mit Bleiessig, lasse einige Zeit stehen, filtrire und prüfe dann das Filtrat, wie oben erörtert ist.

Bei Gegenwart von **Ferro-** oder **Ferricyaniden** oder von **Rhodaniden**, versetze man den wässerigen oder schwach salzsauren Auszug der Substanz zunächst mit einer genügenden Menge Bleiacetatlösung und hierauf mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction. Nach dem Absetzen werde die Mischung filtrirt und das Filtrat, wie oben erörtert ist, mit Schwefelsäure und Eisenvitriollösung geprüft.

9. *Kohlensäure*. Eine Probe der Substanz werde mit Wasser angeschüttelt, das Gemisch aufgeköcht und alsdann mit Salzsäure vorsichtig versetzt: Entwicklung eines geruchlosen Gases (Aufbrausen), welches beim Annähern eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes denselben *sofort* weiss beschlägt.

10. *Phosphorsäure*.

a) *Bei wasserlöslichen* Substanzen, welche **nur Alkalimetalle als Base enthalten** (K-, Na-, Li-, NH_4 -Verbindungen). Die Lösung werde mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak und endlich die *klare* Mischung mit Magnesiumsulfatlösung versetzt: sofort oder nach einiger Zeit weisser, *körnig-krySTALLINISCHER* Niederschlag.

b) *Bei säurelöslichen Substanzen*. Die Phosphorsäure findet sich nach dem analytischen Gange entweder im Schwefelammonium-Niederschlag oder in der davon abfiltrirten [H_2S und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ freien] Flüssigkeit. Eine Probe dieses Niederschlags oder jener Flüssigkeit oder auch der ursprünglichen Substanz (bei Abwesenheit von Arsen) werde in Salpetersäure gelöst, die ev. filtrirte Lösung mit dem 2fachen Volum Ammoniummolybdatlösung versetzt und die Mischung einige Zeit bei Seite gestellt: *gelber, körniger* Niederschlag.

11. *Borsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Schälchen mit der 2fachen Menge conc. Schwefelsäure übergossen und die Mischung nach Zusatz von Alkohol angezündet. Beim Umrühren mit einem Glasstabe erscheint die Flamme grün gefärbt (besonders kurz vor dem Erlöschen).

Bei Gegenwart von **Kupfer** ist letzteres erst durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung der ursprünglichen Substanz zu entfernen, das Filtrat einzudampfen und der Rückstand dann, wie oben angegeben, zu prüfen.

12. *Oxalsäure*. Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit Natriumcarbonatlösung *im Ueberschusse* gekocht, das Filtrat mit Essigsäure *sauer* gemacht und mit wenig Chlorcalciumlösung versetzt: *allmählig* weisse Trübung oder Fällung.

13. *Essigsäure*.

a) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde mit dem gleichen Volum Alkohol und conc. Schwefelsäure in einem Reagensglase bis nahe zum Kochen erhitzt: Geruch nach Essigäther, besonders nachdem die Mischung einige Zeit gestanden hat.

b) Eine Probe der ursprünglichen Substanz werde in einem Porzellanschälchen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure *gelinde* erwärmt und die Mischung bedeckt einige Zeit bei Seite gestellt: Geruch nach Essigsäure.

c) In zweifelhaften Fällen sind zum Vergleiche diese Reactionen mit einem essigsauren Salze auszuführen, oder ist ev. die Kakodylreaction (s. S. 37) zur Anwendung zu bringen.

14. *Weinsäure*.

a) Bei Gegenwart von Weinsäure tritt Schwärzung und Geruch nach Caramel auf, wenn man eine Probe der Substanz auf dem Platinbleche erhitzt.

b) Kocht man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Kaliumcarbonatlösung, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und dampft dasselbe auf ein kleines Volum ein, so scheiden sich *nach einiger* Zeit kleine, weisse Krystalle von Weinstein ab (beim Erhitzen auf dem Platinblech schwarz werdend).

c) Erhitzt man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit einer Lösung von Resorcin in conc. *reiner* Schwefelsäure (etwa 1:100) auf 125—130° C., so tritt bei Gegenwart von Weinsäure eine *intensiv violett-rothe* Färbung ein.

Durch die Gegenwart von **Nitraten**, **Nitriten** und **Jodiden** wird diese Reaction unbrauchbar gemacht; man prüfe in diesem Falle die nach 14b erhaltenen Weinsteinkryställchen in obiger Weise.

15. *Cyan-*, *Ferrocyan-*, *Ferriocyan-* und *Rhodianwasserstoff*. Ueber den Nachweis dieser Säuren s. S. 44. Enthält die untersuchte Substanz *Quecksilber*, so ist für den Nachweis des *Cyanwasserstoffs* eine Probe derselben mit Wasser auszukochen, die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber zu befreien und alsdann das Filtrat in der üblichen Weise (s. S. 46) auf Cyanwasserstoff zu prüfen.

16. *Fluor*. Ueber den Nachweis von Fluor s. S. 44. Zur Erkennung von Fluor in *fluorhaltigen Silicaten* (Glimmer, Topas, Lepidolith etc.) schmelze man die feingepulverte Substanz mit der dreifachen Menge Kalium-Natriumcarbonat im Platintiegel, weiche die Schmelze mit heissem Wasser auf, füge Ammoniumcarbonatlösung zu und digerire damit einige Zeit. Der entstehende, die Kieselsäure etc. enthaltende Niederschlag werde abfiltrirt, das Filtrat davon zur Trockne verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise auf Fluor geprüft.

Bei nicht zu geringen Mengen von Fluor gelingt der Nachweis desselben neben Kieselsäure auch, wenn man das fluorhaltige Silicat mit conc. Schwefelsäure in einem Reagensglase erhitzt und das entweichende Gas (SiF_4) durch ein angefeuchtetes Glasrohr in Wasser leitet. Enthält das Gas Fluorsilicium: SiF_4 , so trübt sich das Rohr durch ausgeschiedene Kieselsäure (beim Trocknen des Rohres als weisser Ueberzug hervortretend) und nimmt das Wasser saure Reaction an; häufig findet auch in dem Wasser Abscheidung gallertartiger Kieselsäure statt.

17. *Kieselsäure*. Ueber den Nachweis durch die Phosphorsalzperle s. S. 30. Bei Gegenwart von *Fluor* ist behufs Nachweis von Kieselsäure in der unter 16 angegebenen Weise zu verfahren. Der durch Ammoniumcarbonat erhaltene Niederschlag (s. oben) werde ausgewaschen, mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit conc. Salzsäure durchfeuchtet und nach einigem Stehen mit Wasser ausgezogen. Etwa vorhandene Kieselsäure bleibt als weisses Pulver zurück. (Phosphorsalzperlenreaction.)

Soll in der zu untersuchenden Substanz auch der ev. Nachweis von *schwefliger Säure, unterschwefliger Säure, salpetriger Säure, unterchloriger Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure*, sowie von *Titan, Caesium, Rubidium, Thallium, Beryllium, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Uran, Selen* und *Tellur* geführt werden, so ist dies nach den in der ersten Abtheilung, bezüglich im Anhang angegebenen Reactionen oder durch die Vorprüfung zu bewirken.