

## Anhang.

### Reactionen einiger seltener Elemente.

#### 1. Titan (Titansäure).

a) *Ammoniak, ätzende und kohlen saure Alkalien*, sowie *Schwefelammonium* scheiden aus salzsaurer Lösung der Titansäureverbindungen weisse, gallertartige *Orthotitansäure*:  $H^2TiO^4$ , ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Salzsäure löslich ist. Findet die Fällung durch obige Agentien in der Siedehitze statt, so scheidet sich weisse, in Salzsäure unlösliche *Metatitansäure*:  $H^2TiO^3$ , aus. *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor.

b) *Metallisches Zink* oder *Zinn* scheiden aus der salzsauren Lösung der Titansäure *Titansequioxyd* ab, welches zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmähig sich aber als violettes Pulver absetzt.

c) *Wasserstoffsperoxyd* ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung eine intensiv gelbe bis tief orangefarbene Färbung hervor.

d) *Ferrocyankalium* erzeugt in salzsaurer Lösung eine dunkelbraune Fällung.

e) *Die Phosphorsalzperle* wird in der Oxydationsflamme nicht gefärbt; bei lang anhaltendem Erhitzen in der Reductionsflamme tritt nach dem Erkalten Violettfärbung ein. Ein Zusatz von etwas Zinn beschleunigt die Färbung. Eisenhaltige Titansäure (z. B. Rutil, Titaneisen) färbt die Phosphorsalzperle in der reducirenden Flamme blutroth.

Unlösliche Titansäureverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1:6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der kalten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung und kann darin durch obige Reactionen erkannt werden; bei längerem Kochen scheidet sich aus obiger Lösung unlösliche Metatitansäure aus.

#### 2. Caesium und Rubidium.

a) *Platinchlorid, Weinsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure* und *Ueberchlorsäure* verhalten sich wie gegen die Kaliumsalze.

b) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Caesium- und Rubidiumsalze violett gefärbt; durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet die Flammenfärbung nicht.

c) Das Spectrum der Caesiumflamme kennzeichnet sich durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive, orangerothe Linie. Das Spectrum der Rubidiumflamme zeigt zwei rothe und zwei blauviolette Linien.

#### 3. Thallium.

a) *Schwefelwasserstoff* scheidet aus neutraler Lösung der Thalliumsalze starker Säuren nur einen Theil des Thalliums als schwarzes *Thalliumsulfür*:  $Tl^2S$ , ab; bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren findet keine Fällung statt, wohl aber nach Zusatz von Natriumacetat im Ueberschuss.

- b) *Schwefelammonium* fällt schwarzes *Thalliumsulfür*:  $Tl_2S$ , unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure, schwieriger löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.
- c) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fallen weisses *Chlorthallium*:  $TlCl$ .
- d) *Jodkalium* scheidet gelbes *Jodthallium*:  $TlJ$ , ab.
- e) *Platinchlorid* erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag ( $Tl_2PtCl_6$ ).
- f) *Ammoniak*, *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* rufen keine Fällung hervor.
- g) *Thallium* und seine Salze färben die Flamme intensiv grün; im Spectrum zeigt die *Thalliumflamme* eine grüne Linie.

#### 4. Beryllium.

- a) *Ätzende* und *kohlensaure Alkalien* bewirken weisse Fällungen, die sich in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels in der Kälte wieder lösen; beim Kochen letzterer Lösungen tritt von Neuem Fällung ein.
- b) *Schwefelwasserstoff* ruft keine Fällung hervor; *Schwefelammonium* fällt weisses Hydroxyd:  $Be(OH)_2$ .
- Natürliche Beryllverbindungen (*Beryll*, *Chrysoberyll*, *Euklas* etc.) sind durch Schmelzen mit der 4fachen Menge *Kalium-Natriumcarbonat* aufzuschliessen. Die Schmelze ist dann zur Abscheidung der *Kieselensäure* mit *Salzsäure* im Ueberschuss einzudampfen, der Rückstand mit starker *Salzsäure* zu durchfeuchten und nach einiger Zeit schliesslich mit *Wasser* zu extrahiren. Letztere Lösung ist dann zur Prüfung auf *Be* etc. zu verwenden.

#### 5. Vanadin (Vanadinsäure).

- a) *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* reduciren die *Vanadinsäure* in saurer Lösung zu *Vanadindioxyd*:  $VO_2$ , welches mit blauer Farbe gelöst bleibt.
- b) *Schwefelammonium* erzeugt in der Lösung der *Vanadinsäure* und deren Salze einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem *Schwefelammonium* mit brauner, in farblosem *Schwefelammonium* mit kirschrother Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit *Salzsäure* scheidet sich aus letzterer Lösung braunes *Schwefelvanadin* ab.
- c) *Gerbsäure* fällt die neutralen vanadinsauren Salze blauschwarz.
- d) *Zink* ruft in der salzsauren Lösung der *Vanadate* eine blaue Färbung hervor.
- e) Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Salzes mit *Wasserstoffsperoxydlösung* und *Aether*, so nimmt letzterer eine dunkelrothe Farbe an.
- f) In der *Borax*- und in der *Phosphorsalzperle* lösen sich die *Vanadinsäure* und die *Oxyde* des *Vanadins* in der oxydirenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der reducirenden Flamme färbt sich die *Perle* in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün.
- Zum Nachweis von *Vanadin* im *Brauneisenstein*, *Eisenschlacken* etc. schmelze man dieselben (in nicht zu kleiner Menge) im fein gepulverten Zustande mit *Salpeter* und *Soda*, ziehe die Schmelze mit wenig *Wasser* aus und weise in dieser ev. gelb gefärbten Lösung nach obigen Angaben das *Vanadin* nach.
- Vanadinblei* löst sich in *Salpetersäure* beim Kochen auf. Auf der *Kohle* liefert es ein *Bleikorn*, in der *Phosphorsalzperle* die *Vanadinreaction*.

## 6. Cer.

Die *Ceroxydsalze* sind ungefärbt; die wasserlöslichen besitzen süssen, etwas zusammenziehenden Geschmack und zeigen kein Absorptionsspectrum. Die *Cerdioxydsalze* sind gelb, gelbroth oder braun gefärbt.

a) *Schwefelwasserstoff* verursacht keine Fällung; *Schwefelammonium* scheidet weisses *Cerhydroxyd*:  $Ce^2(OH)^2$ , ab.

b) *Kalihydrat* fällt weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches *Cerhydroxyd*:  $Ce^2(OH)^2$ , welches nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine gelbe Farbe annimmt. Streut man von dem hierbei entstandenen Cerdioxydhydrat etwas in eine Lösung von Strychnin in conc. Schwefelsäure (1 : 1000), so tritt eine intensiv blaue, bald in Rothviolett übergehende Färbung auf.

c) *Oxalsäure* scheidet weisses, allmähig krystallinisch werdendes *Ceroxydoxalat* ab, welches in überschüssiger Oxalsäurelösung unlöslich ist. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das Ceroxydoxalat in *Cerdioxyd*:  $CeO^2$ , über, welches heiss orangeroth, kalt gelblichweiss gefärbt ist.

d) *Kaliumsulfat* (gesättigte Lösung) fällt weisses, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung unlösliches *Kaliumceroxydsulfat*:  $3K^2SO^4 + Ce^2(SO^4)^3$ .

e) *Natriumhypochlorit* fällt gelbrothes *Cerdioxydhydrat*:  $Ce(OH)^2$ , welches sich in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung löst.

f) *Bleisuperoxyd* in geringerer Menge zu einer Lösung eines Ceroxydsalzes in verdünnter Salpetersäure gesetzt, ruft, nachdem die Mischung einige Minuten gekocht ist, eine Gelbfärbung der Lösung (von gebildetem Cerdioxydsalz herrührend) hervor.

g) *Wasserstoffsuperoxyd* färbt die mit Ammoniumacetat versetzte Lösung der Ceroxydsalze braun; beim Schütteln der Mischung scheidet sich braunes, gallertartiges Basisch-Cerdioxydacetat aus. In verdünnten Lösungen tritt nur eine Gelbfärbung ein; beim Erwärmen findet jedoch auch hier Abscheidung von Basisch-Cerdioxydacetat statt.

h) Die *Borax-* und *Phosphorsalzperle* lösen die Cerverbindungen in der Oxydationsflamme mit gelbrother Farbe, die jedoch beim Erkalten verschwindet. In der Reduktionsflamme resultiren farblose Perlen.

*Cerit* und *Orthit* werden im fein gepulverten Zustande durch Digestion mit conc. Schwefelsäure, unter Abscheidung von Kieselsäure, gelöst.

## 7. Molybdän.

a) *Schwefelwasserstoff* erzeugt in geringer Menge in saurer Molybdänsäurelösung eine Blaufärbung, in grösserer Menge einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag ( $MoS^2$ ). Die über dem braunen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist in Folge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Fällung als  $MoS^3$  tritt ein, wenn zur Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird.

b) Betupft man die Molybdänsäure oder deren Salze auf einem muldenförmig gebogenen Platinbleche mit conc. Schwefelsäure, erhitzt hierauf bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, lässt alsdann erkalten und haucht schliesslich wiederholt auf das Platinblech, so nimmt die Schwefelsäure eine blaue Färbung an.

c) *Schwefeleyankalium* färbt die salzsaure Lösung der Molybdänsäure und der Molybdate gelb, auf Zusatz von Zink tritt eine schön rothe Färbung ein. Aether entzieht der rothen Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangerother, an der Luft carminroth werdender Farbe.

d) *Natriumphosphat* erzeugt bei mässiger Erwärmung (40—50° C.) in stark salpetersaurer, die Molybdänsäure *im Ueberschuss* enthaltender Lösung eine gelbe, krystallinische Fällung (vgl. S. 27).

e) *Zink* ruft in salzsaurer Lösung zunächst eine Blaufärbung hervor, die allmählig in Grün und endlich in Braun übergeht.

f) Die *Phosphorsalzperle* wird in der reducirenden Flamme grün, die *Boraxperle* dagegen braun gefärbt. Beide Färbungen verschwinden wieder nahezu in der Oxydationsflamme.

*Molybdänglanx* liefert in der Phosphorsalzperle Molybdänreaction, färbt die Flamme zeisig-grün und giebt mit Soda auf der Kohle geschmolzen Hepar. Derselbe löst sich in Königswasser und nach dem Rösten in Ammoniak.

*Gelbbleierz* liefert auf der Kohle ein Bleikorn und in der Phosphorsalzperle Molybdänreaction. Dasselbe wird durch Digestion mit Salpetersäure, meist unter Abscheidung von Molybdänsäure, zersetzt.

### 8. Wolfram.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht. Vermischt man dieselben aber mit *Schwefelammonium* und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches *Schwefelwolfram*:  $WS^3$ , ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

b) Säuren fallen aus der Lösung der Wolframate weisse Wolframsäure, die sich beim Kochen gelb färbt, ohne sich im Ueberschuss der Säure zu lösen.

c) *Zinnchlorür* bewirkt in der Lösung der Wolframate einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen sich schön blau färbt.

d) *Zink* ruft bei der durch Salzsäure abgeschiedenen Wolframsäure allmählig eine Blaufärbung hervor, die schliesslich in Braun übergeht.

e) Die Verbindungen des Wolframs ertheilen der *Phosphorsalzperle* in der reducirenden Löthrohrflamme, namentlich auf Zusatz von etwas Stanniol, eine tiefblaue Färbung, die in der oxydirenden Löthrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrothe Färbung, die jedoch auf Zusatz von Stanniol ebenfalls in Blau übergeht. Die *Boraxperle* wird in der oxydirenden Flamme durch Wolframverbindungen nicht gefärbt, in der reducirenden Flamme tritt Gelbfärbung ein.

*Wolframit* und *Scheelit* liefern in der Phosphorsalzperle die Wolframreaction und scheiden bei der Digestion mit Königswasser gelbe Wolframsäure ab.

### 9. Uran.

a) *Schwefelwasserstoff* fällt die Uransalze nicht; *Schwefelammonium* scheidet braunschwarzes *Uranoxysulfid*:  $UO^2S$ , ab, welches in verdünnten Säuren und in Ammoniumcarbonat löslich ist. Bei Gegenwart von viel Ammoniumcarbonat werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt.

b) *Ammoniak* und *ätzende Alkalien* fallen aus Uranoxysalzen gelbes, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches *Alkaliuranat*.

c) *Ammoniumcarbonat*, *Kalium-* und *Natriumbicarbonat* rufen gelbe Fällungen hervor, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen. Beim Kochen letzterer Lösung tritt von Neuem Fällung ein.

- d) *Ferrocyankalium* ruft eine tief rothbraune Fällung hervor.  
 e) Die *Phosphorsalz-* und die *Boraxperle* lösen die Uranverbindungen in der oxydirenden Flamme mit gelber, beim Erkalten gelbgrün werdender Farbe. In der reducirenden Flamme geht die Färbung in Grün über.

*Uranpecherz* liefert in der Phosphorsalzperle die Uranreaction; es löst sich beim Kochen in Salpetersäure.

### 10. Selen.

a) *Alle Selenverbindungen* entwickeln beim Schmelzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat auf der Kohle einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert, und liefern eine Schmelze, welche blankes Silber schwärzt und mit Säuren übergossen, übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt.

b) *Selen* (freies) löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe; durch Wasser wird es aus dieser Lösung als rothes Pulver wieder gefällt.

c) *Selen* (freies) verbrennt unter Entwicklung eines weissen Rauches mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach faulem Rettig.

d) Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung der *selenigen Säure* oder der angesäuerten Lösung der *Selenite* gelbes Schwefelselen:  $\text{SeS}^2$ , welches löslich in Schwefelammonium ist.

e) Schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Reducionsmittel scheiden aus der Lösung der *selenigen Säure* und der *Selensäure*, sowie der *Selenite* und der *Selenate* allmählig rothes Selen ab, welches beim Kochen schwarz wird.

f) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt.

g) *Selensäure* und *Selenate* werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Chlorbaryum fällt weisses Baryumselenat:  $\text{BaSeO}^4$ , unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in conc. Salzsäure unter Entwicklung von Chlor.

### 11. Tellur.

a) *Alle Tellurverbindungen* liefern auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme einen weissen Beschlag; bläst man mit der inneren Löthrohrflamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme. Mit Kaliumcarbonat auf der Kohle geschmolzen liefern die Tellurverbindungen Tellurkalium:  $\text{K}^2\text{Te}$ , welches sich in Wasser mit rother Farbe löst und mit Salzsäure übergossen, unangenehm riechenden Tellurwasserstoff liefert.

b) *Tellur* (freies) löst sich in conc. Schwefelsäure mit carminrother Farbe; Wasser scheidet es mit schwarzgrüner Farbe wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur ohne Geruch mit blauer Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid:  $\text{TeO}^2$ .

c) Aus salzsaurer Lösung der *tellurigen Säure* und der *Tellurite* fällt Schwefelwasserstoff schwarzbraunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefeltellur:  $\text{TeS}^2$ ; schweflige Säure und Zinnchlorür scheiden schwarzes Tellur ab.

d) *Tellursäure* und *Tellurate* werden beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reducirt.

## Säuren.

## 1. Ameisensäure, Formiate.

- a) *Quecksilberchlorid* ruft beim Erwärmen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem *Quecksilberchlorür* hervor.
- b) Fein vertheiltes *gelbes Quecksilberoxyd* wird beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung grau gefärbt (Ausscheidung von Quecksilber).
- c) *Silbernitrat* wird beim Erwärmen geschwärzt.
- d) *Conc. Schwefelsäure* ruft beim Erwärmen Entwicklung von Kohlenoxyd hervor (mit bläulicher Flamme brennbar).

## 2. Bernsteinsäure, Succinate.

- a) Die freie Bernsteinsäure kennzeichnet sich zunächst durch ihre Flüchtigkeit (ohne Abscheidung von Kohle); durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch ihren Schmelzpunkt (184° C.)
- b) *Neutrale Eisenoxydsalze* rufen in Bernsteinsäurelösung sofort oder nach einiger Zeit einen voluminösen, braunen Niederschlag hervor, ohne dass jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisirt wird.
- c) Bernsteinsäure und ihre Salze werden durch *Kalkwasser* nicht gefällt; erst auf Zusatz von Alkohol scheidet sich voluminöses Calciumsuccinat aus.
- d) *Bleiacetat* fällt Bleisuccinat, welches sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem grossen Ueberschuss von Bleiacetat löslich ist.

## 3. Aepfelsäure, Malate.

- a) *Kalkwasser* ruft weder in der Kälte noch beim Erhitzen eine Fällung hervor.
- b) *Bleiacetat* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und deren Salze weisses, nach längerem Stehen krystallinisch werdendes *Bleimalat*; beim Kochen wird letzteres zum Theil gelöst, zum Theil schmilzt es harzartig zusammen.
- c) Durch Erhitzen auf 150° C. wird die Aepfelsäure in die schwer lösliche, gut krystallisirende *Fumarsäure* übergeführt. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200° C. in *fumarsaure Salze* über.

## 4. Citronensäure, Citrate.

- a) *Kalkwasser*, bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, ruft in der Kälte keine Fällung hervor, beim Kochen scheidet sich *Calciumcitrat* aus, welches sich beim Erkalten der Mischung wieder auflöst.
- b) *Bleiacetat* fällt weisses *Bleicitrat*, löslich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkaliocitrat.
- c) *Conc. Schwefelsäure* löst Citronensäure und Citrate bei mässigem Erwärmen (unter 90° C.) unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid ohne Bräunung auf.
- d) Bei raschem Erhitzen an der Luft findet Verkohlung statt unter Entwicklung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruchs.

## 5. Benzoösäure, Benzoate.

- a) Die *freie* Benzoösäure kennzeichnet sich zunächst durch das Aeussere, durch die leichte Sublimirbarkeit, durch den Schmelzpunkt (120° C.) und meist auch durch einen eigenthümlichen Geruch (von kleinen Beimengungen aus dem Darstellungsmaterial herrührend).

b) Durch *Kalkwasser* tritt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Fällung ein.

c) *Bleiacetat* fällt Benzoësäurelösung nicht, wohl aber die der Benzoate.

d) *Eisenchlorid* scheidet aus der Lösung der Benzoësäure und der Benzoate voluminöses, gelbrothes *Ferribenzoat* aus.

### 6. Salicylsäure, Salicylate.

a) *Eisenoxydsalze* rufen eine schön violette Färbung hervor.

b) *Kupfersulfat* färbt die Lösung der Salicylsäure und der Salicylate schön grün; freie Mineralsäuren und ätzende Alkalien hindern die Reaction.

c) *Bleiacetat* fällt Salicylsäurelösung nicht, wohl aber die der Salicylate; der Niederschlag löst sich in Essigsäure und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, nicht dagegen in Ammoniak.

d) Mit *Aetzkalk* im Glühröhrchen erhitzt, tritt Phenolgeruch auf.

Nachweis von *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure*, *Apfelsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure* nebeneinander.

Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (durch Kochen der Substanz mit  $K_2CO_3$  und Neutralisiren des Filtrats mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumacetat und dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt.

In Lösung bleiben die Kalksalze der *Bernsteinsäure*, *Apfelsäure* und *Citronensäure*

Man erhitzt die filtrirte Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden.

Niederschlag:

*Calciumcitrat*:

beim Erkalten der Flüssigkeit sich grösstentheils wieder lösend.

*Kochend heisses Filtrat*:

*Calciumsuccinat*:

Neutrales  $Fe^{2+}Cl^e$  fällt nach dem Erkalten in der *neutralen*, ev. zuvor eingedampften Flüssigkeit flockiges, rothbraunes *Ferrisuccinat*.

*Calciummalat*:

Bleiacetat fällt aus der erhalteten, *neutralen*, ev. zuvor eingedampften Flüssigkeit weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches *Bleimalat* (vergl. S. 70).

Gefällt werden die Kalksalze der *Oxalsäure* und *Weinsäure*

Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht.

Rückstand:

*Calciumoxalat*:

in Salzsäure löslich.

Filtrat:

*Calciumtartrat*:

Auf Zusatz von Ammoniak oder von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction scheidet sich wieder weisses *Calciumtartrat* ab. Letzteres ist in Chlorammonium löslich.



## Analyse

### von Substanzen, Mineralien etc.,

welche die selteneren Elemente enthalten:

Ti, Tl, W, Mo, Se, Te, U, Be, Ce, La, Di, Th, Zr, Y, Jr,  
Pd, Ru, Os, Jn, Ga etc.

Die Mehrzahl obiger Elemente wird sich schon durch die Färbung der Flamme, sowie durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle bemerkbar machen: Färbung in der oxydirenden und in der reducirenden Löthrohrflamme, in letzterer häufig nach Zusatz von etwas Zinnfolie (vgl. S. 42 u. f.).

Die *Auflösung* bezüglich *Aufschliessung* geschieht im Allgemeinen in der auf S. 47 u. f. angegebenen Weise. Auch die weitere Untersuchung der erzielten Lösungen ist im Allgemeinen die systematische des üblichen Ganges.

Ist durch die Vorproben die Anwesenheit eines *Titanits* oder *titan-säurehaltigen Minerals* wahrscheinlich gemacht, so schliesse man die sehr fein gepulverte Substanz durch *lang anhaltendes Schmelzen* mit  $\text{KHSO}^4$  (1:6) auf, behandle die Schmelze mit vielem *kalten oder lau-warmen* Wasser, dem einige Tropfen  $\text{H}^2\text{SO}^4$  zugesetzt sind, und prüfe die erzielte Lösung auf Titansäure nach S. 65. Durch anhaltendes Kochen ist dann die Titansäure abzuscheiden und das Filtrat in der üblichen Weise auf andere Basen zu prüfen.

Um *Titansäure in Silicaten* nachzuweisen, schliesse man durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat auf und scheidet die Kieselsäure ab (vgl. S. 50).

Ein Theil der Titansäure findet sich dann bei der abgeschiedenen Kieselsäure, der andere geht in die salzsaure Lösung und fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak (mit Fe, Al etc.).

Um die Titansäure in letzterem Niederschlag zu finden, schmelze man ihn mit  $\text{KHSO}^4$  und verfähre, wie oben erörtert ist.

Von der Kieselsäure lässt sich die Titansäure durch wiederholtes Erhitzen mit Flussssäure und Schwefelsäure, oder durch schwaches Glühen mit Fluorammonium trennen. Kieselsäure entweicht hierbei als Fluorsilicium, Titansäure bleibt zurück.

## Gruppe A.

### Salzsäureniederschlag.

Ausser Pb, Ag und Hg (Mercuroverbindungen) können durch HCl noch gefällt werden:

- a) Aus neutraler oder schwach salpetersaurer Lösung: Tl.
- b) Aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung: Wolframsäure (unter Umständen auch  $\text{SiO}^2$  und  $\text{MoO}^3$ );  $\text{WO}^3$ ,  $\text{MoO}^3$  und  $\text{SiO}^2$  werden auch durch  $\text{HNO}^3$  gefällt. Die Kennzeichnung von Pb und Hg geschieht in der üblichen Weise, ebenso auch die des Ag, wenn kein Wolfram vorhanden ist.

<i>Thallium.</i>	<i>Wolfram.</i>	<i>Molybdän.</i>
Weisser, anfangs käsig, allmählig pulveriger, lichtbeständiger Niederschlag: $TlCl$ . Grünfärbung der Flamme. Die heisse wässrige Lösung giebt mit $KJ$ und $H^2PtCl^6$ gelbe Fällungen. Vergl. S. 65. Zur weiteren Charakterisirung benutze man das Spectroskop.	Weisser, pulveriger, beim Kochen gelb werdender Niederschlag: $WO^3$ . Verhalten in der Phosphorsalz- und Boraxperle, sowie Verhalten gegen Zink zu untersuchen (s. S. 68). <i>W</i> und <i>Ag</i> . Aus dem $NH^3$ Auszug des $HCl$ Niederschlages werde <i>Ag</i> durch $H^2S$ gefällt, das $Ag^2S$ abfiltrirt, ausgewaschen, in $HNO^3$ gelöst und durch $HCl$ nachgewiesen. Wird das Filtrat vom $Ag^2S$ dann mit $HCl$ schwach angesäuert, so fällt $WS^3$ . Letzteres ist in der Phosphorsalz- und Boraxperle weiter zu kennzeichnen (s. S. 68).	Weisser, krystallinischer Niederschlag: $MoO^3$ . In der Phosphorsalz- und Boraxperle zu kennzeichnen (s. S. 68). <i>Wenig</i> $H^2S$ färbt die saure Lösung <i>blau</i> . In $NH^3$ gelöst, die Lösung <i>in</i> überschüssige $HNO^3$ gegossen, <i>wenig</i> $Na^2HPO^4$ zugefügt und auf $50^0$ erwärmt: gelber, krystallinischer Niederschlag.

### Gruppe B.

#### Schwefelwasserstoff-Niederschlag.

Ausser den auf Tab. I angegebenen Elementen werden durch  $H^2S$  in saurer Lösung noch gefällt:

Mo, Se, Te, Pd, Jr, Os, Ru, Rh.

(Bei Gegenwart von V, Mo und auch W pflegt die über dem  $H^2S$ -Niederschlag befindliche Flüssigkeit blau gefärbt zu sein.)

Nach vollständiger Ausfällung werde der  $H^2S$ -Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit gelbem Schwefelammonium digerirt; [zunächst eine Probe des Niederschlages, und nur wenn etwas in Lösung geht, die ganze Menge. Vgl. Tab. I].

a) *In*  $(NH^4)^2S$  sind löslich:  $As^2S^3$ ,  $Sb^2S^3$ ,  $SnS^2$ ,  $Au^2S^3$ ,  $PtS^2$ ,  $JrS^2$ ,  $MoS^3$ ,  $SeS^2$ ,  $TeS^2$ .

b) *In*  $(NH^4)^2S$  sind unlöslich:  $HgS$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $Bi^2S^3$ ,  $PdS$ ,  $OsS^4$ ,  $Ru^2S^3$ ,  $Rh^2S^3$ .

a) *In*  $(NH^4)^2S$  unlöslicher Theil.

Da Pd, Ru, Rh, Os nur bei der Analyse der Platinmetalle in Frage kommen (worüber Specialwerke zu befragen sind), so ist dieser Theil des  $H^2S$ -Niederschlages direct nach Tab. I zu untersuchen.

b) *In*  $(NH^4)^2S$  löslicher Theil.

a) Bei Abwesenheit von Pt, Au und Jr.

Man trockne den durch  $HCl$  aus der Schwefelammonium-Lösung abgetrennten Niederschlag, mische ihn innig mit je der gleichen Menge  $Na^2CO^3$  und  $NaNO^3$  und trage das Gemenge in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in welchem 2 Theile  $NaNO^3$  bei mässiger Wärme zum Schmelzen gebracht sind. Ist Alles oxydirt, so giesse man die Schmelze in einen Porzellanscherben, weiche sie nach dem Erhalten mit kaltem Wasser auf, filtrire das Ungelöste ( $NaSbO^3$  und  $SnO^2$ ) ab,

wasche es mit Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen aus, löse es in HCl und untersuche die Lösung nach Tab. II,  $\beta$ . auf *Sb* und *Sn*.

Die Temperatur der Schmelze darf nicht zu hoch gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange ausgedehnt werden, um die Bildung von wasserlöslichem  $\text{Na}^2\text{SnO}^3$  zu verhüten.

Das Filtrat von  $\text{NaSbO}^3$  und  $\text{SnO}^2$ , oder bei deren Abwesenheit, die Lösung der Schmelze, welche ev.  $\text{Na}^3\text{AsO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{MoO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{SeO}^4$  und  $\text{Na}^2\text{TeO}^4$  enthält, werde eingedampft, in 3 Theile getheilt und diese auf *As*, *Se* und *Te*, sowie auf *Mo* in nachstehender Weise geprüft:

I. Theil: <i>Arsen.</i>	II. Theil: <i>Selen, Tellur.</i>	III. Theil: <i>Molybdän.</i>
<p>Die Lösung werde mit <math>\text{HNO}^3</math> sauer gemacht und a) mit Ammonmolybdät-Lösung <i>im Ueberschuss</i> erwärmt: Gelber, krystallinischer Niederschlag. b) mit <math>\text{AgNO}^3</math>-Lösung versetzt und mit Ammoniak geschichtet: Rothbraune Zone. c) mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt: <i>allmählig</i> krystallinischer Niederschlag, ev. nach 24 Stunden zu sammeln, mit <math>\text{NH}^3</math> auszuwaschen, in verdünnter <math>\text{H}^2\text{SO}^4</math> zu lösen und mit viel <math>\text{H}^2\text{S}</math>-Wasser (erwärmen), oder mit Bettendorfschem Reagenz, oder im Marsh'schen Apparat zu prüfen.</p>	<p>Die Lösung werde mit <i>starker</i> Salzsäure einige Zeit gekocht: Bildung von <math>\text{H}^2\text{SeO}^3</math> und <math>\text{H}^2\text{TeO}^3</math> unter Chlorentwicklung. Dann erwärme man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure und lasse sie einige Zeit lang stehen. <i>Selen</i>: allmählig rothe Abscheidung: <i>Se</i>. <i>Tellur</i>: allmählig schwarze Abscheidung: <i>Te</i>. <i>Se</i> und <i>Te</i> sind ev. nach S. 69 weiter zu kennzeichnen. <i>Trennung des Se von Te</i>. Man sammle den durch <math>\text{SO}^2</math> erzeugten Niederschlag, trockne ihn, schmelze ihn mit KCN, löse die Schmelze in Wasser und setze die klare Lösung in einer Schale der Luft aus: allmähliche Abscheidung von schwarzem <i>Te</i>. <i>Se</i> bleibt hierbei in Lösung und kann aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen <i>Te</i> durch HCl <i>allmählig</i> als rothes Pulver abgeschieden werden.</p>	<p>Die Lösung werde mit HCl oder <math>\text{HNO}^3</math> angesäuert und dann wie S. 67 u. f. angegeben ist, auf Molybdän geprüft.</p>

$\beta$ ) Bei vermuthlicher Anwesenheit von *Pt*, *Au* und *Jr*.

Man mische den trocknen, ev. die Sulfide des *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se*, *Te*, *Pt*, *Au*, *Jr* enthaltenden Niederschlag innig mit 1 Theil  $\text{NH}^4\text{-NO}^3$  und 5 Theilen  $\text{NH}^4\text{-Cl}$  und erhitze das Gemisch in einem trocknen Reagenzglase, oder besser in einem Porzellanschiffchen, welches sich in einem horizontal liegenden Glasrohr (1,5 cm weit, 30—40 cm lang) befindet, in einem langsamen Luftstrome. Als Sublimationsrückstand verbleiben: *Pt*, *Au*, *Jr* als Metalle; während *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se* und *Te* sich in dem entstandenen Sublimat befinden. *Pt*, *Au* und *Jr* werden durch Zerschneiden des Reagenzglases oder durch Herausnehmen des Schiffchens von dem Sublimat getrennt, in Königswasser gelöst und die Lösung nach Tab. II auf *Pt* und *Au* geprüft; *Jr* bleibt hierbei im Wesentlichen zurück. Das Sublimat, welches ev. *As*, *Sb*, *Sn*, *Mo*, *Se*, *Te* enthält, wird in Salzsäure gelöst und werden aus der Lösung die Elemente als Schwefelverbindungen durch  $\text{H}^2\text{S}$  abgeschieden. Die weitere Untersuchung der letzteren geschieht dann nach a) s. S. 74.

## Gruppe C.

## Schwefelammoniumniederschlag.

Aus alkalischen Lösungen werden bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausser den auf Tab. III angegebenen Elementen gefällt:

als Sulfide: *U, Tl, Jn* und *Ga*.

als Hydroxyde: *Be, Th, Zr, Y, Ce, La, Di, Ta, Nb, Er*.

Der Fall, dass alle diese Elemente gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, kommt in praxi nie vor, vielmehr wird es sich immer nur um Scheidung gewisser zu einander in Beziehung stehender oder gemeinsam vorkommender Elemente handeln.

Der gut ausgewaschene Schwefelammoniumniederschlag werde mit kalter Salzsäure (5%  $\text{HCl}$ ) im Ueberschuss geschüttelt; es bleiben *CoS* und *NiS* im Wesentlichen ungelöst (s. Tab. III). Die erzielte salzsaure Lösung werde hierauf mit  $\text{HNO}_3$  gekocht (um Ferrosalze zu oxydiren), alsdann mit  $\text{NH}_3$  übersättigt und der entstehende Niederschlag (c) sofort von der Flüssigkeit (d) abfiltrirt (s. Tab. III).

1. Die Lösung d kann enthalten: *Mn, Zn, Ga* und *Tl*.

Die Trennung geschieht nach der Tab. III; *Ga* und *Tl* verbleiben hierbei mit dem Zink in Lösung und sind ev. durch das Spectroscop nachzuweisen. *Tl* kann nach dem Neutralisiren der alkalischen Lösung mit  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen ev. auch durch *KJ* nachgewiesen werden (s. S. 66). Der Nachweis des *Tl* kann auch direkt in einer Probe des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlags geführt werden. (Lösen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelinde erwärmen, bis  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt ist, dann mit  $\text{NH}_3$  annähernd neutralisiren und mit *KJ* prüfen.)

2. Der Niederschlag c kann enthalten: Die Hydroxyde des *Fe, Cr, Al, Be, U, Jn, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Th, Zr* und das Phosphat des *Ca*; die Phosphate des *Ba, Sr* und *Mg*, ebenso Oxalate des *Ca, Ba* und *Sr* dürften im Verein mit obigen Elementen in praxi kaum vorkommen. *Jn* ist spectroscopisch nachzuweisen.

Der Niederschlag werde mit kalter, conc. Kalilauge im Ueberschuss geschüttelt, die Mischung etwas mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und filtrirt:

*In Lösung gehen:*  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ,  $\text{Be}(\text{OH})^2$  und  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ . Die Lösung werde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und längere Zeit gekocht; es werden abgeschieden:  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Be}(\text{OH})^2$ .  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$  bleibt in Lösung und kann durch conc.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aus der filtrirten Flüssigkeit gefällt werden.

*Trennung von Cr und Be.* Der Niederschlag werde mit 2 Theilen  $\text{KClO}_3$  und 2 Theilen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und die Lösung mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert. *Be* wird durch  $\text{NH}_3$  im geringen Ueberschuss gefällt; *Cr* bleibt mit gelber Farbe gelöst.

*Ungelöst bleiben:* die Hydroxyde des *Fe, Ur* und der seltneren Elemente, ebenso  $\text{Ca}^2(\text{PO}_4)^2$  [ev. auch etwas  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ ]. Der Niederschlag werde wiederholt längere Zeit mit conc. Ammoncarbonatlösung kalt geschüttelt.

*Es bleiben ungelöst:*  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ ,  $\text{Ca}^2(\text{PO}_4)^2$  u. ev. auch etwas  $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$  und  $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ . [Ueber deren Trennung s. Tab. III und IV.]

*Gelöst werden:* die Hydroxyde des *Ur, Ce, La, Di, Y, Er, Ta, Nb, Zr, u. Th*.

*Ur.* Eine Probe dieser Lösung werde mit  $\text{HCl}$  angesäuert und mit  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$  versetzt: braunrother Niederschlag. Der Rest der Lösung werde zum Kochen erhitzt; *Th, Zr, Y* werden abgeschieden.

Aus dem eingeeengten Filtrate scheidet conc. Oxalsäurelösung im Ueberschuss: *Ce, La, Di* ab. (Nach längerem Stehen auch *Ur*.)

### Gruppe D und E.

Das Filtrat vom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Niederschlag kann bei brauner oder braunrother Färbung ausser den alkalischen Erden etc. noch *Ni*, *V* und *W* enthalten. Man säure dasselbe mit  $\text{HCl}$  schwach an, filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus und schmelze ihn nach dem Trocknen mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nach dem Aufweichen mit Wasser bleibt *NiO* ungelöst. Die Lösung werde mit soviel festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, dass noch etwas ungelöst bleibt. *V* wird nach einiger Zeit als Ammoniumvanadat abgeschieden; dasselbe werde gesammelt und nach S. 66 gekennzeichnet. Das Filtrat von Ammoniumvanadat werde mit  $\text{HCl}$  im Ueberschuss eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Ungelöste in der Phosphorsalz- und Boraxperle auf *W* geprüft. Das Filtrat hiervon ist alsdann in der üblichen Weise nach *Gruppe D* auf *Ca*, *Ba* und *Sr*, sowie nach *Gruppe E* auf *Mg*, *K*, *Na*, *Li* zu prüfen. *Rb* und *Cs*, welche ev. mit den Alkalien nach *Gruppe E* zurückbleiben, sind spectroscopisch nachzuweisen.

### Unlöslicher Rückstand.

Bei Berücksichtigung der seltneren Elemente kann der in Königswasser unlösliche Rückstand noch enthalten die Sauerstoffverbindungen des *Be*, *Ti*, *W*, *Mo*, *Th*, *Zr*, *Ce*, *Ta*, *Nb* und die Platinmetalle *Jr*, *Os*, *Ru*, *Rh*. In vielen Fällen wird dann die Phosphorsalzperle in der reducirenden Flamme blau, violett oder blutroth (bei Gegenwart von *Fe*), namentlich unter Zusatz von etwas Stanniol, gefärbt werden. Man schliesse zunächst durch anhaltendes Schmelzen im Silbertiegel mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$  auf und extrahire die Schmelze mit heissem Wasser. Das Ungelöste schliesse man mit  $\text{KHSO}_4$  (1:6) auf und löse in viel Wasser. Die Lösungen sind nach obigen Angaben weiter zu prüfen.

---