

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein spezieller Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittlung der einfacheren Bestandteile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandteile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht jedoch die Ermittlung der Bestandteile einer Substanz zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maß oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtung nur die qualitative Analyse gezogen werden. —

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im allgemeinen in der Weise, daß man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen (den Reagentien, s. S. 27) zusammenbringt und aus den dabei auftretenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reaktionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schließt. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, daß Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntnis der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine bloße theoretische Kenntnis der einschlägigen Reaktionen, es ist vielmehr absolut erforderlich, daß jeder Analysierende sämtliche Reaktionen vorher praktisch selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaktion, welche für einen Körper angegeben ist, mit absoluter Sicherheit ein; sehr oft ist es nötig, eine ganze Reihe von Vorbedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaktion ermöglicht ist. Diese genaue Kenntnis der näheren Umstände, unter welchen eine Reaktion stattfindet, läßt sich nur durch praktische Uebung erreichen; aus diesem Grunde ist dem vorliegenden Abschnitte die Besprechung der allgemeinen Chemie vorangestellt. Am Schlusse jedes einzelnen der vorbesprochenen Elemente sind die für dieses und seine wichtigsten Verbindungen charakteristischen Reaktionen angegeben; des Lernenden unumgäng-

liche Pflicht ist es, diese Reaktionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtnis festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmäßig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rotes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, daß beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiß, daß das Schwefelantimon in starker Salzsäure löslich ist, daß also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten auf Antimonverbindungen die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisieren mit Alkali unschädlich machen. — Kalium- oder Natriumhydroxyd fallen aus Zinksalzlösungen weißes Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Ueberschuß des Kalium- oder Natriumhydroxydes auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muß sich daher bewußt sein, daß er in diesem Falle das Reagens mit Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure gibt mit Kaliumsalzen einen weißen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Ueberschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leicht löslichen Substanzen gehört. Analoge Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reaktionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder bloß darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen, oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reaktionen anstellt. Ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weißer, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluß geben. Viel verwickelter gestaltet sich die Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandteile zu prüfen hat. Es würde außerordentlich mühevoll sein, in roher, empirischer Weise Reaktionen auf die möglichen Bestandteile anzustellen, auch würde dies Verfahren nicht das gewünschte Resultat geben, da in vielen Fällen eine Reaktion die andere verdeckt. Unter diesen Umständen läßt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage basierende, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämtliche Bestandteile eines Körpers mit unzweideutiger Gewißheit zu ermitteln und dabei möglichst keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Er-

kenntnis kommen, daß diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntnis der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel relativ leicht erreichen läßt. Ein solcher Wegweiser wird ein „Gang für die chemische Analyse“ genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muß, es ergibt sich das schon daraus, daß es verschiedene Gänge gibt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmäßig praktisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, daß es oft nicht nachteilig, in vielen Fällen sogar zweckmäßig ist, eine planmäßige Aenderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein rationeller Gang stets eine sichere Stütze sein.

Die systematische Untersuchung einer Substanz pflegt im allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen zu werden. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als Vorprüfung bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein integrierender Bestandteil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Kobalt, die bei der Analyse auf nassem Wege leicht entgehen, werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist das Untersuchungsobjekt eine trockene Substanz, so kann diese direkt zur Anstellung der Vorprüfung benützt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft; die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) Flammenfärbungen.

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsenscher Gasbrenner oder Spiritusflamme) gebracht, erteilen dieser eine charakteristische Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich, wie die Praxis ergeben hat, am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut ausgeglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Teile ösenförmig gebogen ist, mit konz. Salzsäure und bringt in die Oese etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa auftretende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandteile bei einiger Übung, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nebeneinander erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch

lange si
sind. D
Kaliumfl
man die
Natrium

Gelb

Natriu

De
ein kon

Bl
artige G
glühend
Borax
zu eine
nun vor
farbl
dieselbe
flamme
sich d
bungen
daß da
hitzen
liefert,
färbten
vereinig
wie Ph

A
beisteh
Brenne
D
Flamm
den L
Spitz
sich na

1
Luft g

2
dem br
und ar

1

reichun

lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

Gelb	Rotgelb	Rot	Violett	Grün	Gelbgrün	Blau
Natrium.	Calcium.	Strontium, Lithium.	Kalium.	Kupfer, Borsäure ¹⁾ , Phosphorsäure ¹⁾ .	Baryum.	Blei, Arsen, Antimon.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und zweckmäßig in ein konz. Salzsäure enthaltendes Reagirrohr getaucht aufzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

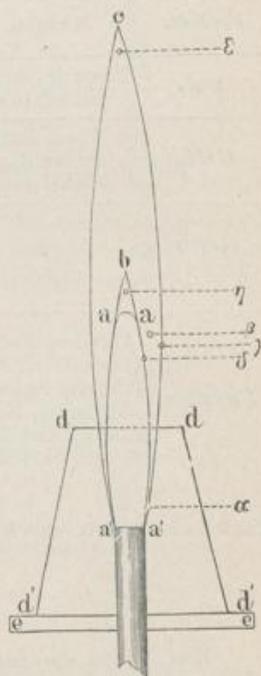
Einige Metalloxyde erteilen Glasflüssen eine charakteristische Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Oese eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nacheinander der Oxydations- oder Reduktionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reaktionen beruhen darauf, daß das Phosphorsalz ($PO_4HNaNH_4 \cdot 4H_2O$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen (der Orthophosphorsäure) vereinigt, z. B. $PO_3Na + CuO = PO_4NaCu$. Aehnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die bestehend abgebildete Gasflamme eines Bunsenschen Brenners.

Die drehbare Hülse e trägt, um das Flackern der Flamme zu vermeiden, den Kamin d' d. Man reguliert den Luftzutritt in der Weise, daß die leuchtende Spitze a b a entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Hauptteile unterscheiden.

1. Der dunkle Kegel a' a a a', welcher das mit Luft gemengte, noch nicht brennende Leuchtgas enthält.
2. Der Flammenmantel a' c a' b, welcher aus dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase besteht, und an diesem die leuchtende Spitze a b a.

Fig. 35.



¹⁾ Liegen Salze der Borsäure oder Phosphorsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit konz. Schwefelsäure befeuchtet werden.

In diesen Teilen der Flamme liegen folgende sechs Reaktionsräume:

1. Die Flammenbasis α , der kälteste Teil der Flamme, weil er der Abkühlung von allen Seiten, besonders auch durch den Brenner, am meisten ausgesetzt ist.

2. Der Schmelzraum β besitzt die höchste Temperatur, weil er gleichweit von den äußeren und inneren abkühlenden Schichten entfernt ist.

3. Der untere Oxydationsraum γ neben dem Schmelzraum am äußeren Saume der Flamme. Der Sauerstoff der Luft hat Zutritt zu diesem Teil der Flamme und wirkt oxydierend auf die dort befindlichen glühenden Körper.

4. Der obere Oxydationsraum ϵ wirkt aus gleichem Grunde oxydierend.

5. Der untere Reduktionsraum bei δ enthält die unvollständigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases; in diesen Teil der Flamme gebrachte Körper werden teils von diesen, teils vom Leuchtgas selbst reduziert.

6. Der obere Reduktionsraum η , die leuchtende Spitze, enthält glühende Kohlepartikelchen, welche die reduzierenden Wirkungen dieses Teiles der Flamme bedingen.

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme
Blau.	Kobalt, Kupfer (k.).	Kobalt.	Kobalt, Kupfer (k.).	Kobalt.
Grün.	Chrom (k.), Kupfer (h.).	Chrom (k.).	Chrom, Kupfer (h.).	Chrom, Eisen.
Violett.	Mangan.		Mangan.	
Rot.	Eisen (h. st. g.), Nickel (h.).	Eisen (h.), Kupfer (k. st. g.).	Eisen (h.), Nickel.	Kupfer (k.).
Gelb.	Eisen (h.), Silber (h.), Nickel (k.).	Eisen (h.).	Eisen.	
Grau (trübe).		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel.		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel.
Farblos.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.

k. = kalt, h. = heiß, st. g. = stark gesättigt.

Unter Vorhandensein eines Skelettes versteht man die Erscheinung, daß Teile der in die Perle eingeführten Substanz ungelöst in dieser umherschweben.

c) Erhitzen im Glasröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) und erhitzt. Es können sich dabei nachstehende Reaktionen ergeben, die zu den angegebenen Schlüssen berechtigen.

1. Es verkohlen: Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe.

2. Es schmelzen: Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3. Es sind flüchtig: Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniak, Quecksilber und Arsen; die flüchtigen Produkte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaktion zu untersuchen. Auf Quecksilberkugeln ist mit der Lupe zu prüfen. Das gleiche gilt für feste Sublimata, welche sich an den kälteren Teilen des Rohres ansetzen.

d) Verhalten vor dem Lötrohr auf Kohle.

Das Lötrohr besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz f g h, der bei h gewöhnlich eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Lötrohres beruht darauf, daß man mit Hilfe dieses Instrumentes die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es in der Hand, die Flamme oxydierend oder reduzierend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle als Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen läßt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reduzierend wirken, so bläst man nur schwach, indem man die Spitze des Lötrohres an den äußeren Rand der Flamme bringt (Fig. 38). Hat man dagegen die Absicht, oxydierend zu wirken, so hält man das Lötrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 37) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reduktionsflamme wird durch die Kohle unterstützt; außerdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reduktionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Lötrohrblasen erfordert eine gewisse Übung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich durch die Nase ruhig atmet. Die Ausführung der Lötrohrproben geschieht in der Weise, daß man mittels eines Messers in ein Stück lockere Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser zu einer steifen Paste anzuführen. Man läßt nun mittels des Lötrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reduktionsflamme einwirken, bis die Masse in

Fig. 36.

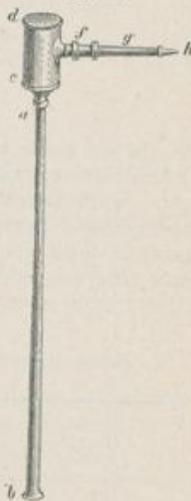
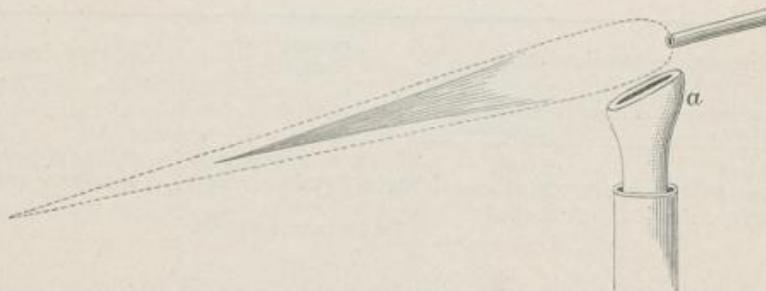


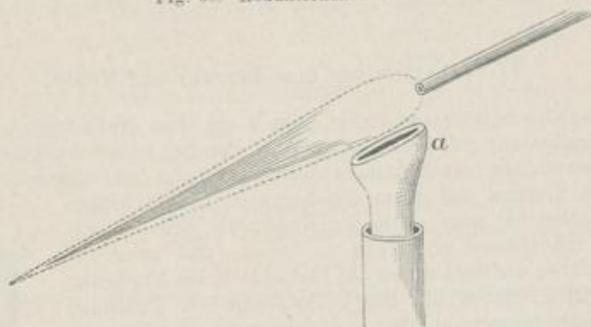
Fig. 37. Oxydationsflamme.



dem Grübchen gleichmäßig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwemmt Kohlepartikelchen durch Aufgießen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern oder Reiben mit dem Pistill auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxyda-

tion flüchtige Oxyde; diese lagern sich beim Lötrohrblasen als Beschläge in der Umgebung des Grübchens auf der Kohle ab. Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit derselben gibt meist einen sicheren Aufschluß über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner zu identifizieren, behandelt man

Fig. 38. Reduktionsflamme.



sie auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles. Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle eine „Hepar“ genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke entfettete Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reduktionsfeuer:

Hepar		Knoblauchgeruch	Metallkorn mit Beschlag	
Alle Schwefelverbindungen.		Die meisten Arsenverbindungen.	Metall spröde	Metall dehnbar
			Antimon, Beschlag weiß, flüchtig. Wismut, Beschlag braungelb.	Blei, Beschlag gelb.
Metallkorn ohne Beschlag		Beschlag ohne Metallkorn		Gefärbte Schmelze
Metall dehnbar, glänzend	Metall grau, unschmelzbar, magnetisch	Zink weiß, heiß gelb, beim Erkalten wieder weiß. Kadmium braunrot.		Chrom gelb, Mangan grün.
Silber } weiß. Zinn } Kupfer, rot.	Eisen. Nickel, Kobalt.			

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz, mit Kobaltnitrat befeuchtet, auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaktion namentlich über einige Elemente, z. B. Tonerde, Magnesia, Aufschluß, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen ließen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Kobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs schärfste erkannt.

Es geben beim starken Glühen mit Kobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle:	Blaues Glas	Blaue, unsmelzbare Masse	Grüne Masse	Fleischrote Masse
	Phosphorsaure, kiesel- und borsaurer Alkalien.	Tonerde, Kieselerde, Silikate, Phosphorsaure Erden.	Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxid (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün).	Magnesia.

e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

Man bringt die trockene Substanz in ein trockenes Reagierglas, übergießt sie mit dem 3—4fachen Vol. konz. Schwefelsäure und beobachtet sorgfältig die etwa auftretenden Erscheinungen. Findet in der Kälte keine Reaktion statt, so erwärmt man gelinde. Aus den etwa auftretenden Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe.

Sauerstoff aus Superoxyden, aus chromsauren und übermangansauren Salzen. Ein glimmender Holzspan brennt in diesem Gase mit lebhafter Flamme.

Kohlensäure aus Karbonaten und Oxalaten. Ein glimmender Holzspan erlösch; das in Kalkwasser geleitete Gas erzeugt Trübung.

Kohlenoxyd aus oxalsauren, ameisensauren, blausauren, ferro- und ferricyanwasserstoffsäuren Salzen. Brennt entzündet mit bläulicher Flamme.

II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe.

Salzsäure aus Chloriden; bildet mit Ammoniak dichte Nebel.

Cyanwasserstoff aus Cyanverbindungen. Riecht nach Bittermandelöl, brennt mit violetter Flamme. (Vorsicht!)

Salpetersäure aus salpetersauren Salzen. Saures Gas. Auf Zusatz von Kupferschnitteln oder Ferrosulfat entwickeln sich braunrote Dämpfe.

Schweflige Säure aus schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen. Riecht stechend, bleicht feuchtes Lackmuspapier. Ein glimmender Holzspan erlösch in dem Gase.

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden. Riecht unangenehm und schwärzt Bleipapier.

III. Gefärbte Gase und Dämpfe.

Braunrote: Oxyde des Stickstoffs, N_2O_3 oder NO_2 aus salpetrigen Salzen. Ferner Brom aus Bromverbindungen; in letzterem Falle wird Stärkelösung gelb gefärbt.

Gelbgrüne: Aus unterchlorigen Salzen wird Chlor frei, welches Indigo entfärbt. Aus chlorsauren Salzen entsteht Cl_2O , welches namentlich auf Zusatz von etwas Zucker heftig explodiert.

Violette: Jod aus fast allen Jodverbindungen. Die Dämpfe bläuen mit Stärkekleister befeuchtetes Papier.

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notiert. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie wertvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme, die blaue Kobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Kobaltnitrat oder die grüne Mangan-

schmelze, die Abscheidung von Jod oder Brom in Dampfform durch konzentrierte Schwefelsäure so charakteristische Reaktionen, daß man kaum zu Irrtümern gelangen wird. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, daß man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu achten hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreaktionen eine purpurrote Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluß der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wäßrige Lösung direkt dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist sie jedoch in Wasser unlöslich, — man ersieht dies daraus, daß man einen kleinen Teil mit Wasser auskocht und einige Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech verdampft, wobei in diesem Falle kein Rückstand hinterbleibt — so unternimmt man mit einer kleinen Probe Auflösungsversuche, d. h. man versucht dieselbe mit Salzsäure, Salpetersäure, schließlich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Dabei ist es Regel, daß alle Substanzen — Metalle ausgenommen — vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesamte Material in Arbeit, sondern stets nur einen kleinen Teil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen Bestandteile vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objekten meist nicht mehr ermitteln läßt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu tun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nacheinander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Kaliumchlorid, Calciumkarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Kaliumchlorid, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Kalkverbindung zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so daß schließlich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unrationell, in diesem Falle die Substanz direkt mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich, zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Außerdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper

zugleich in Lösung sind, wodurch zeitraubende und unsichere Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden¹⁾).

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Ueberschuß derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dadurch eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nötige Menge der Säure wieder hinzu. Ueberhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nötig ist. Einmal sind derartige Ueberschüsse von schädlichem Einfluß auf die Reaktionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach sehr voluminöse und deshalb verdünnte Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt notwendig ist ferner, daß man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaktion vollkommen zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so überzeuge man sich, ehe man Schwefelammonium zusetzt, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat davon, daß auch in der Tat aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können. — Ebenso ist es zweckmäßig, sich an einer kleinen Probe zu vergewissern, ob eine folgende Operation überhaupt ausgeführt werden muß oder nicht. Hat man z. B. durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung alles ausgefällt, so vergewissert man sich — ehe man zur Fällung mit Schwefelammonium schreitet — an einer Probe erst, ob nach Zusatz von Ammoniak und genügenden Mengen von Ammoniumchlorid durch Schwefelammonium überhaupt ein Niederschlag entsteht. Ist dieses nicht der Fall, so kann man sich die Ausführung der Schwefelammoniumfällung überhaupt ersparen.

Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang basiert im allgemeinen darauf, daß Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die anderen nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so daß bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen Glieder gelingt (vergl. S. 75). Die nachstehende Tabelle ver-

¹⁾ Der Anfänger hüte sich davor, schnell arbeiten oder eine tunlichst große Anzahl von Analysen ausführen zu wollen. Wenige, ordentlich ausgeführte Analysen fördern mehr als zahlreiche nachlässig ausgeführte. Wer sich vor zeitraubenden Operationen gern drückt, wird sein Leben lang kein ordentlicher Analytiker!

anschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppenreagentien.

Nehmen wir an, daß eine zu untersuchende Substanz alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Elemente enthält, so sagt uns diese Tabelle, in Worten ausgedrückt, folgendes:

1. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man einen Niederschlag, welcher Blei, Silber und Quecksilber(oxydulsalz) enthält (Niederschlag A).

2. Leitet man in das salzsaure Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so werden als Niederschlag B gefällt die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, ferner von Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Kadmium.

Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium geben von diesen in Lösung die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, die übrigen bleiben ungelöst.

3. Versetzt man das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag (Niederschlag B) mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Schwefelammonium, so werden gefällt als *Sulfide*: Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, als *Hydroxyde*: Aluminium und Chrom (Niederschlag C).

4. Versetzt man das Filtrat vom Niederschlag C mit Ammoniumkarbonat, so fallen aus die Karbonate von Calcium, Strontium, Baryum (Niederschlag D).

5. Versetzt man das Filtrat von Niederschlag D mit Ammoniumphosphat, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat E aus. Im Filtrat können nur noch die Alkalien (K, Na, Li) F anwesend sein.

In dem auf folgender Seite angegebenen Schlüssel sind die Buchstaben A—F übereinstimmend mit den hier gemachten Angaben.

In den so erhaltenen größeren Gruppen werden, wie später angegeben, die einzelnen Elemente voneinander getrennt.

Eine Komplikation in diesem Gange ergibt sich daraus, daß bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure auch noch Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium als Phosphate und Oxalate in den Niederschlag C übergehen. Vergl. hierüber S. 512 und 513.

Bezüglich der praktischen Ausführung der Untersuchung empfiehlt es sich, die Fällungen nicht in Reagenzgläsern, sondern in Kolben und zwar in *Erlenmeyerschen* Kochkölbchen von 100—150 ccm Fassungsraum auszuführen. Die Filtrate sammelt man zweckmäßig gleichfalls in solchen Kolben, da diese sich leicht mit Korkstopfen verschließen lassen. Als Schwefelwasserstoffquelle benützt man am besten den auf S. 74 angegebenen *Kippschen* Apparat.

Die erhaltenen Niederschläge sind auf glatten Filtern zu sammeln und gehörig auszuwaschen, bevor man zu ihrer weiteren Verarbeitung schreitet. Die Vernachlässigung dieser Regel kann zu unangenehmen Irrtümern führen. Hat man z. B. ein Gemisch von Bleisulfid und Quecksilbersulfid aus salzsaurer Lösung gefällt, so wird beim Behandeln mit warmer Salpetersäure allerdings nur das Bleisulfid gelöst. Dies aber nur dann, wenn im Niederschlag Salzsäure nicht mehr enthalten ist. Wäre im Niederschlag Salzsäure noch enthalten, so würde Königswasser entstehen, das Quecksilbersulfid würde mit dem Bleisulfid in Lösung gehen und wahrscheinlich übersehen werden.

Schlüssel zu dem benützten Gange.

A Salzsäure fällt aus sauren Lösungen	B Schwefelwasserstoff fällt aus schwach sauren Lösungen	C Schwefelammonium fällt aus den mit Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzten Lösungen	D Ammoniumkarbonat fällt bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid und Ammoniak	E Ammoniumphosphat fällt bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid und Ammoniak	F Durch spezielle Reagentien werden nachgewiesen
als Chloride	als Schwefelverbindungen, in gelbem Schwefelammonium unlöslich	als Schwefelverbindungen	als Phosphate und Oxalate	als Doppelsalz	F
Blei als $PbCl_2$, weiß, kristallinisch, in heißem Wasser löslich.	Arsen As_2S_3 gelb, Antimon Sb_2S_3 orange, Sb_2S_5	Nickel NiS schwarz, Kobalt CoS schwarz, Eisen FeS schwarz, Mangan MnS fleischfarbig, Zink ZnS weiß.	Baryum $BaCO_3$ weiß, Strontium $SrCO_3$ weiß, Calcium $CaCO_3$ weiß.	Magnesium $PO_4 MgNH_4 + 6H_2O$ weiß.	Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.
Quecksilberoxydulsalze als Hg_2Cl_2 , weiß, durch Ammoniak schwarz.	Quecksilber Hg_2S schwarz, HgS schwarz, Silber Ag_2S schwarz, Kupfer CuS schwarz, Blei PbS schwarz, Wismut Bi_2S_3 schwarz, Kadmium CdS gelb.	Aluminium $Al(OH)_3$ weiß, gelatinös, Chrom $Cr(OH)_3$ blaugrün.	Aluminium weiß, Magnesium weiß, Baryum weiß, Strontium weiß, Calcium weiß.		

Ausführung der Analyse.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an; ein dabei entstehender weißer Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurochlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtriert denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten kristallisiert ab. Der in heißem Wasser unlösliche Teil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurochlorid gibt schwarzes unlösliches Mercurochloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weiße käsige Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „*Niederschlag A*“¹⁾ kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium enthalten. Man filtriert denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „*Filtrat Nr. I*“ signiert auf und wäscht den Niederschlag mehrere Male mit heißem Schwefelwasserstoffwasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Gesamtniederschlag A*²⁾ wird nun mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann fügt man Wasser zu und filtriert.

Es lösen sich in Schwefelammonium:	Es sind unlöslich in Schwefelammonium:
Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid.	Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid, Kadmiumsulfid.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Teiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion³⁾, schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat, und filtriert ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weißlichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder zitrongelb (Arsen), orangerot (Antimon), hellgelb (Zinn).

¹⁾ Die hier benützten Buchstaben stimmen mit den auf S. 506 u. 507 angegebenen nicht mehr überein. Sie dienen zum praktischen Arbeiten.

²⁾ Es empfiehlt sich, die Niederschläge zuerst aufzuarbeiten, weil diese sich leichter an der Luft verändern, und die Lösungen aufzubewahren.

³⁾ Auf freie Salzsäure prüfe man nicht mit Lackmus-, sondern mit Methylorange-Papier).

Man bringt den gut ausgewaschenen Niederschlag, der außer Schwefel unter Umständen alle drei Elemente (As, Sb, Sn) enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit starker Salzsäure und filtriert.

Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.

Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im *Morhschen* Apparat (s. S. 115), oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat hinzu.

Weißer Niederschlag = arsensaure Ammoniakmagnesia.

Bequemer noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen zu oxydieren. — Auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Magnesiumsulfat fällt alsdann gleichfalls arsensaure Ammoniakmagnesia aus.

Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.

Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Orangeroter Niederschlag = Schwefelantimon.

Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit wenig Quecksilberchlorid, worauf sich ein weißer Niederschlag von Kalomel, beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber abscheiden muß.

**Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles.
Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium.**

Man erwärmt den mit Schwefelwasserstoffwasser sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit konz. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtriert.

<p>Die Lösung enthält die Nitrate von Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert.</p>	
<p>Niederschlag weiß: Bleisulfat. Löslich in basisch weinsaurem Ammon.</p>	<p>Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und filtriert.</p>
<p>In dieser Lösung erzeugt Kaliumchromat gelben Niederschlag von Bleichromat.</p>	<p>Niederschlag weiß: Silberchlorid. Löslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.</p>
<p>— Der in Königswasser unlösliche Teil ist, wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch weinsaurem Ammon löslich.</p>	<p>Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und filtriert.</p>
<p>Niederschlag weiß: Wismuthydroxyd.</p>	<p>Die Lösung kann noch enthalten: Kadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwasserstoff gelben Niederschlag von Schwefelkadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer muß vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Cyankalium bis zur völligen Entfärbung zugesetzt werden. (Vorsicht!) Alsdann fällt durch H_2S rein gelbes CuS.</p>
<p>Die Lösung des- selben in möglichst wenig Salzsäure trübt sich auf Zusatz von viel Wasser.</p>	<p>Die Lösung kann noch enthalten: Kupfer. Bei Abwesenheit desselben ist die Lösung blau gefärbt. Man säuert einen kleinen Teil mit Essigsäure an und fügt Ferrocyankalium zu. Roter Niederschlag = Ferrocyankupfer.</p>

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, *Filtrat Nr. I*, wird mit einem Ueberschuß von Ammoniumchlorid (um Magnesia in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, sowie mit einem kleinen Ueberschuß von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom.

Enthält jedoch das Untersuchungsobjekt Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage außer den Sulfiden von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und dem Hydroxyd des Aluminiums und Chroms auch noch die Phosphate und Oxalate von Aluminium, Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, daß man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Komplikation vorliegt, d. h. ob in dem Objekt Phosphate oder Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtrirt also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird als *Filtrat Nr. II* signiert aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an.

1. Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Teil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrirten warmen, aber nicht zu heißen Lösung das fünffache Volumen Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

2. Auf Oxalsäure. Man kocht einen Teil des Niederschlages mit einer konz. Natriumkarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Weißer Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag, der sich an der Luft nicht oxydiert haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) und 5—6 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

Man läßt kurze Zeit im verschlossenen Gefäße unter Umschütteln stehen und filtrirt alsdann ab.

Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelkobalt und Schwefelnickel.

Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man konz. Essigsäure und eine konz. Kaliumnitritlösung hinzu und läßt mindestens 12 Stunden lang stehen.

Niederschlag gelbpulverig, besteht aus salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium; färbt die Phosphorsalzperle tiefblau.

Die **Lösung** enthält etwa vorhandenes Nickel und gibt in diesem Falle beim Versetzen mit Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag.

Die **salzsaure Lösung** enthält:

Ferrochlorid FeCl_2 ,
Manganchlorid MnCl_2 ,
Aluminiumchlorid AlCl_3 ,
Chromchlorid CrCl_3 ,
Zinkchlorid ZnCl_2 ,
und die Oxalate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
resp. die Phosphate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnesium.

Die Untersuchung der salzsauren Lösung muß nunmehr, je nachdem die Prüfung des Niederschlages (s. S. 511) die Abwesenheit oder Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure ergeben hat, nach der folgenden oder nächstfolgenden Tabelle erfolgen.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die nach der vorhergegangenen Operation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas Kaliumchlorat (KClO_3) oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtriert man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel konz. Natriumacetatlösung hinzu, daß bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtriert man ab.

Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Ueberschuß hinzu, kocht und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser.

Die **Lösung** kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein:

Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Teil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Teil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren filtrierte wäßrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an.

Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Ammoniumchloridlösung und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Flockiger weißer Niederschlag = Tonerde.

Niederschlag weiß, Zinksulfid in konz. Salzsäure löslich. Gibt auf Kohle geglüht weißen, heiß gelben Beschlag, der durch Glühen mit Kobaltnitrat grün wird.

Lösung enthält Manganacetat. Durch Ammoniak + Schwefelammonium wird fleischfarbendes Mangansulfid gefällt. Dasselbe gibt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalate in Karbonate übergeführt werden. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direkt mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und der Magnesia. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direkt, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2–3mal mit konz. Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in konz. Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde; hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus phosphorsaurem Zinn und Zinndioxyd, welches durch den Ueberschuss der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.

Die **Lösung** kann enthalten die Nitrats von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, ferner Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtriert.

Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle. S. 512.

Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und die Magnesia. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlag vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht. S. 514.

Das **Filtrat Nr. II** vom Schwefelammoniumniederschlag, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, und hierauf filtriert¹⁾. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniumkarbonatlösung versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag, welcher die Karbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltriert, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrierte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als **Filtrat Nr. III** aufbewahrt.

¹⁾ Arsen, Antimon oder Zinn, welche der Fällung etwa entgangen waren, würden sich hier dem Schwefel beigemischt finden.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Karbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digeriert und die Flüssigkeit hierauf filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe gibt die charakteristische Baryumflamme. In der wässrigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weißen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die **Lösung** enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig konz. Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitrate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurrot. Die wässrige Lösung gibt mit Gipswasser nach einiger Zeit weißen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wässrige Lösung gibt mit Ammonoxalat weißes, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumkarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte **Filtrat Nr. III**, welches noch Magnesium und die Alkalien (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten kann, wird in der Kälte mit einem kleinen Ueberschuß von Ammoniumphosphat versetzt:

Niederschlag weiß, besteht aus Ammoniummagnesiumphosphat; löslich in Salzsäure. Zeigt unter dem Mikroskop die sog. „Sargdeckelform“.

Die **Lösung** enthält nunmehr noch die Salze der Alkalien. Sie wird, um die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure zu entfernen, mit Bleiacetat versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, filtriert nach kurzem Erwärmen und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird in einem Schälchen geglüht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind, und hierauf mit Alkohol extrahiert.

Rückstand enthält Kalium und Natrium. Man löst ihn in wenig Wasser und versetzt einen Teil mit einem Ueberschuß von Platinchlorid, sowie gleichem Volumen Alkohol. Gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zeigt Kalium an.

Ein anderer Teil wird mit einer kalt gesättigten filtrirten Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium versetzt.

Weißer Niederschlag = saures pyrantimonsaures Natrium.

Bestätigung durch die Flammenproben!

Die **Lösung** kann Lithium enthalten. Sie wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand färbt die Flamme karmesinrot. Die konz. wässrige Lösung wird mit gleichem Volumen Ammoniak und einer konz. Natriumphosphatlösung erhitzt.

Weißer Niederschlag = Lithiumphosphat.

meh
wie
Prüf
Sub
wär
papi
am

mit
Gang
biete
lich
neber
keine
suchu
schaf
Anwe
lassen
welch
gewie
binati

I
Sticks
ander
säure,
Außer
Gegen
Säuren
von B
säure

Z
indem
chlor
objekt
neutr
mit A
neutral
tralisie

Auf Ammoniak läßt sich in diesem Stadium der Analyse nicht mehr prüfen, da im Verlaufe derselben bei den einzelnen Operationen wiederholt Ammoniak und dessen Verbindungen zugesetzt wurden. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt also direkt mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Teil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcumpapier, bläut rotes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im Vorhergehenden behandelten Basen mit nahezu unzweideutiger Gewißheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Uebung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel größere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Charakters nebeneinander aufzufinden, und man sich die Aufgabe stellt, möglichst keine der vorhandenen Säuren auszulassen. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntnis der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reaktionen überhaupt. Bestimmte Anweisungen, die mit positiver Gewißheit zum Ziele führen müssen, lassen sich dafür überhaupt nicht geben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden können. Doch wird das Resultat immer von der Kombinationsgabe des einzelnen abhängig sein.

Einige Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, die Säuren des Stickstoffs, Borsäure, Kohlensäure etc., werden schon durch die Vorproben, andere, wie diejenigen des Arsens, Antimons, ferner Phosphorsäure, Oxalsäure, werden im Verlaufe der Analyse auf nassem Wege aufgefunden. Außerdem schließt das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benützt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiacetat auf das gelöste Untersuchungsobjekt einwirken läßt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten, am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisieren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisiert, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese

Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmäßig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium ausfällt, das Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtrieren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisieren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es zur Abscheidung der Basen auch zweckmäßig, die ursprüngliche Substanz mit einer konz. Natriumkarbonatlösung zu kochen und das neutralisierte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reaktionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1. Ein Teil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanzlösung wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2. Einem anderen, mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzten Teile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weißer, kristallinischer Niederschlag läßt auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Weinsäure schließen.

3. Ein dritter Teil der Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger, weißer Niederschlag deutet auf Salzsäure.

4. Man mischt in einem Reagenzrohr einige Kubikzentimeter reiner konz. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrierten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender rotbrauner Ring läßt Salpetersäure vermuten.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann mit Wahrscheinlichkeit festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reaktionen, namentlich die in der letzten Kolonne angeführten Identitätsreaktionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Chlorwasserstoffsäure HCl.	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak, in Salpetersäure unlöslich.	Weißer N., in heißem Wasser löslich.	Die trocknen Salze geben mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erhitzt rote Dämpfe von Chromacichlorid, in Ammoniak mit gelber Farbe löslich.
Bromwasserstoffsäure HBr.	—	—	Gelblich-weißer N., in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich.	Weißer N., löslich in heißem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, konz. Schwefelsäure, salpetrige Säure Brom frei, das sich in Chloroform mit rotbrauner Farbe löst.
Jodwasserstoffsäure HI.	—	—	Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Gelber N., löslich in viel heißem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, konz. Schwefelsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid Jod frei, das sich in Chloroform mit violetter Farbe löst.
Cyanwasserstoffsäure HCN (Blausäure).	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak und in Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure.	Weißer N., unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; unlöslich in Cyankalium.	Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kalilauge erwärmte Lösungen geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau.
Rhodanwasserstoffsäure CNSH.	—	Blutrote Färbung, die durch Merkurichlorid verschwindet.	Weißer N., löslich in Ammoniak.	Weißer N.	—
Salpetersäure NO_3H .	—	—	—	—	Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt. Brucin wird rot gefärbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure kornblumenblaue Färbung.
Salpetrige Säure NO_2H .	—	—	Gelblicher N., in heißem Wasser löslich.	Gelbe Färbung.	Macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut Kaliumjodidstärkepapier.
Unterchlorige Säure ClOH.	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Weißer N., beim Kochen braun (PbO_2).	Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Chlorsäure ClO_3H .	—	—	—	—	Die Salze verpuffen vor dem Lötrohr auf Kohle, auch beim Uebergießen mit konz. H_2SO_4 .
Schweflige Säure SO_3H_2 .	Weißer N., löslich in Salzsäure.	Rotbraune Färbung.	Weißer N., beim Kochen grau.	Weißer N.	Entfärbt Kaliumpermanganat; reduziert Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen.
Schwefelsäure SO_4H_2 .	Weißer N., löslich in konz. Salzsäure.	—	—	Weißer N., löslich in basisch-weinsaurem Ammon	Gibt mit Baryumsalzlösung weißes unlösliches Baryumsulfat.
Chromsäure CrO_4H_2 .	—	—	Roter N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gelber N., in Salpetersäure unlöslich, in Kalilauge löslich.	Die Lösungen werden durch schweflige Säure grün gefärbt.
Phosphorsäure PO_4H_3 .	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblich-weißer N., löslich in Salzsäure.	Gelber N., (nur in neutraler Lösung) löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., löslich in Kalilauge.	Mit viel Salpetersäure angesäuerte Lösungen geben beim Erwärmen mit Ammonmolybdat gelben N. in NH_3 löslich.
Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Koaguliert Eiweiß in der Kälte nicht!
Metaphosphorsäure PO_3H .	Weißer N., gallertartig.	Weißer N.	Weißer N., gallertartig, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., gallertartig.	Koaguliert Eiweiß in der Kälte. Salze tun dies nach Zusatz von Essigsäure.
Borsäure BO_3H_3 .	Weißer N., in Wasser löslich.	Gelblicher N., nur in neutraler Lösung.	Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., im Ueberschuß von Bleiacetat löslich.	Färbt die Flamme grün; in Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure. Bräunt Kurkumapapier.
Arsenige Säure AsO_3H_3 .	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren Lösungen gelbes As_2S_3 gefällt. Nach dem Marshschen Verfahren braun glänzende Flecke oder Spiegel.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Arsensäure As_2O_5	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Rotbrauner N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.	Im Marshschen Apparat Flecke oder Spiegel wie vorher. Mit Ammonmolybdat gelber N.
Ferrocyanwasserstoffsäure FeCy_6H_4	—	Blauer N., durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt.	Weißer N., unlöslich in Ammoniak.	Weißer N., löslich in Salpetersäure.	Gibt mit Kupfersulfat dunkelroten N., der in Essigsäure unlöslich ist.
Ferricyanwasserstoffsäure FeCy_6H_3	—	Braune Färbung.	Rotbrauner N.	—	Gibt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt wird.
Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure.	Gelber N.	Weißer N., in viel Salpetersäure löslich.	Weißer N., in Natronlauge und in Salpetersäure löslich.	Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei.
Ameisensäure CO_2H_2	—	Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	Weißer N., beim Erwärmen schnell schwarz.	Weißer kristallin. N., in viel heißem Wasser löslich.	Reduziert Silber- und Quecksilbersalze besonders beim Erwärmen.
Essigsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$	—	Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	—	—	Beim Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure wird Essigester gebildet.
Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Weißer N., in Natronlauge löslich.	Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge und durch Schwefelammonium.	—	Weißer N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich.	Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenzlichem Geruch.
Benzoessäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	—	Hellbrauner N.	Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen löslich.	Weißer N., beim Erhitzen löslich.	Aus konz. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Kristalle von Benzoessäure aus.
Salizylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	—	Rotviolette Färbung.	Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen klar löslich.	Weißer N., beim Erhitzen löslich.	Auf Zusatz von Bromwasser entsteht weißer unlöslicher Niederschlag.