

Tafel I.

Untersuchung auf trockenem Wege.

1. Verhalten beim Erhitzen für sich. Man bringe eine geringe Menge der Substanz auf ein Platinblech und erhitze vorsichtig. Verflüchtigt sie sich ganz oder teilweise, so kann sie Ammonium-, Quecksilber-, Arsenverbindungen enthalten. Wenn sie sich schwärzt, so lässt dies auf die Anwesenheit organischer Substanz schliessen. Hat man eine Flüssigkeit zu analysiren, so dampfe man zuerst einige Tropfen auf dem Platinblech zur Trockne und verfähre dann wie oben.

Man bringe die Substanz in ein trockenes Reagensrohr und erhitze. Wenn sich an kälteren Teile des Rohres farblose Tropfen condensiren, so ist die Substanz in der Regel wasserhaltig. Geruch nach Ammoniak lässt auf Ammoniumverbindungen, rote Dämpfe lassen auf Nitate schliessen.

2. Flammenfärbung. Man bringe die Substanz an einem dünnen Platindraht¹⁾ in die nicht leuchtende Flamme.

Es färben:	gelb	violett	carmin- rot	gelb- rot	gelb- grün	grün
die Verbindungen von	Na	K	Sr ²⁾ Li	Ca ²⁾	Ba ²⁾	Cu ²⁾ B(OH) ₃ ³⁾

Durch das gelbe Licht der Natriumflamme können alle anderen Farben verdeckt werden. Betrachtet man aber eine solche

1) Vgl. Qual. Anal. 7. Aufl. S. 3.

2) Häufig erst nach dem Einführen in die Reductionsflamme und Befeuchten mit Salzsäure (?).

3) Eventuell nach dem Befeuchten mit Salzsäure.

Flamme durch ein oder zwei Kobaltgläser, so verschwindet die gelbe Farbe. Das Auftreten einer violettroten Färbung lässt auf Kalium schliessen. Eine ähnliche Erscheinung kann durch Strontium und Calcium hervorgerufen werden.

3. Perle. Man bilde an einem dünnen Platindraht eine Phosphorsalz- oder Boraxperle (?), versehe sie mit einer sehr geringen Menge der Substanz und bringe in die Flamme:

Perle in der Oxydationsflamme	Anwesenheit von	Perle in der Reductionsflamme
rotbraun	Eisen	gelblich
gelbbraun	Nickel	grau
violett	Mangan	farblos
blau	Kobalt	blau
grau	Kupfer	rot ¹⁾
grün	Chrom	grün
weisses Skelett	Kieselsäure (nuri. d. Phosphorsalzperle)	weisses Skelett

4. Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf Kohle.

1. Vor dem Lötrohr.

Metall und Oxydbeschlag. Man mische eine Spur der gepulverten Substanz innig mit der 4—6fachen Menge entwässerter Soda, bringe in das Grübchen einer Holzkohle, befeuchte mit einem Tropfen Wasser und richte mittels des Lötrohres die Reductionsflamme darauf, bis die Masse vollständig geschmolzen ist.

Es verpuffen (?): Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Jodate u. a.

Es geben Hepar: Schwefelverbindungen. Die Bildung von Hepar erkennt man daran, dass eine auf einer Silbermünze befeuchtete Probe der Schmelze einen schwarzen Fleck (?) erzeugt.

Es verbreiten einen knoblauchartigen Geruch: Arsenverbindungen.

1) Am besten hervorgerufen durch Zusatz einer Spur Zinn.

circa einem Decimeter Durchmesser in den oberen Oxydationsraum. Es geben auf der Porzellanschale einen weissen Oxydbeschlag Arsen, Antimon, Zink; einen braungelben Wismut; gelb Blei; gelblichweiss Zinn; braunrot Cadmium.

Hält man die Porzellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reductionsflamme, so erhält man einen Metallbeschlag, und zwar schwarz von Arsen, Antimon, Zink, Wismut, Blei, Cadmium, Zinn; grau und zusammenhängend von Quecksilber.

Mit den Beschlägen werden durch Betupfen mit den entsprechenden Reagentien direct auf der Schale die charakteristischen Reactionen ausgeführt. Am charakteristischsten sind meist die durch Beräuchern mit brennender Jodtinctur erhältlichen Jodidbeschläge, welche durch Schwefelwasserstoff in Sulfidbeschläge übergehen. Näheres siehe: Bunsen, Flammenreactionen.

Zu bemerken ist, dass die Vorprüfungen weniger Zweck haben, wenn das Untersuchungsobject aus einer Mischung vieler Substanzen besteht.

N
diene
studiu
versu
M
zu vi
man
urspr
dass
zur T
bende
löslic
I
Lack
I
Wass
Teil
sehen
man
die
unter
Salp
beha
die S
säure

Tafel 2.

Auflösung.

Nachdem die zur Orientirung über die Natur der Substanz dienende Untersuchung auf trockenem Wege abgeschlossen ist, studirt man ihr Verhalten gegen Lösungsmittel. Alle Lösungsversuche werden in der Wärme angestellt.

Man koche die gepulverte Substanz im Reagensrohr mit nicht zu viel Wasser einige Zeit. Löst sie sich nicht ganz, so filtrirt man das Ungelöste ab und prüft das Filtrat, ob sich von der ursprünglichen Substanz überhaupt etwas gelöst hat, dadurch, dass einige Tropfen des Filtrats vorsichtig auf dem Platinblech zur Trockne abgedampft, aber nicht geglüht werden. Ein bleibender Rückstand zeigt an, dass die Substanz teilweise in Wasser löslich ist.

Man prüfe die wässerige Lösung auf ihre Reaction mittels Lackmus- und Curcumapapier.

Löst sich die Substanz nicht ganz oder überhaupt nicht in Wasser, so behandelt man zunächst den in Wasser unlöslichen Teil mit Salzsäure und verfährt eventuell wie oben, um zu sehen, ob sich etwas gelöst hat.

Wenn sich auch in Salzsäure nicht alles löste, so behandelt man mit Salpetersäure. Beobachtete man bei der Vorprüfung die Anwesenheit von Blei oder Silber in der Verbindung, so unterlässt man die Behandlung mit Salzsäure und wendet sofort Salpetersäure an.

Löst sich auch in Salpetersäure nichts oder nicht alles, so behandelt man mit Königswasser, das man erhält, wenn man die Substanz mit Salzsäure übergiesst und einige Tropfen Salpetersäure zügibt.

Ist das Lösungsmittel gefunden, so wird für die weitere Untersuchung eine grössere Portion unter Erwärmen in einem Kölbchen gelöst.

Bleibt auch nach der Behandlung mit Königswasser noch ein Rückstand, so verfähre man mit demselben nach Tafel 3.

Im Vorgehenden ist das allgemeine, systematische Verfahren für die Auflösung beschrieben. In speciellen Fällen sind manchmal andere Methoden vorzuziehen, welche sich aus der Natur der Substanz oder dem Resultat der Vorprüfung ergeben. So behandelt man z. B. Legirungen im Allgemeinen am besten zuerst in Tiegel oder Schale mit heisser, concentrirter Salpetersäure, bis alles oxydirt ist, verdampft zur Trockne und nimmt dann mit Wasser oder Salzsäure auf.

Anhang zu Tafel 2.

Löslichkeitsverhältnisse der am häufigsten vorkommenden Verbindungen.

I. In Wasser leicht löslich:

Von den Metallen der Salzsäuregruppe (Ag, Hg^I, Pb): Nitrate, Acetate, Silberfluorid.

Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe,
1. Untergruppe (Hg^{II}, Cu, Cd, Bi): Nitrate, Acetate. Chloride des Quecksilbers, Kupfers, Cadmiums; Chlorwismut in wenig Wasser löslich, durch mehr Wasser in unlösliches, basisches Salz verwandelt. Bromid und Jodid des Cadmiums. Quecksilbercyanid, Sulfate des Kupfers, Cadmiums, Wismuts. Kupferchromat.

2. Untergruppe (Sn, Sb, As): Chloride und Bromide des Zinns, Stannosulfat, Arsensäure.

Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Nitrate, Acetate.

Von den alkalischen Erden: die Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate und Acetate; ferner Hydroxyde und Sulfide des Baryums und Strontiums, endlich Sulfat und Chromat des Magnesiums.

Alle Alkaliverbindungen; Ausnahmen: Perchlorat,

saures
saures

II. In

V

Mercur

Wass

1. Un

2

Folge

Lösun

V

hydro

in W

und

Tart

III. I

fide,

Arsen

1. U

jodic

mon

Oxy

sium

Calc

Calc

Chro

saures Tartrat, Platindoppelsalz und Silicofluorid des Kaliums, saures Pyroantimonat des Natriums.

II. In Wasser schwer löslich, in Salz- oder Salpetersäure löslich:

Von den Metallen der Salzsäuregruppe: Silbersulfat, Mercurosulfat, Bleichlorid und Jodid. (Bleichlorid ist in heissem Wasser leichter löslich als in Salzsäure.)

Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe,
1. Untergruppe: Bromid und Jodid des Wismuts, Mercurichromat.

2. Untergruppe: Chlorür, Bromür, Jodür des Antimons (in Folge ihrer Zersetzbarkeit durch viel Wasser darin schwer zur Lösung zu bringen), arsenige Säure.

Von den alkalischen Erden: Calcium- und Strontiumhydroxyd, Calciumsulfat (etwas leichter löslich in Salzsäure als in Wasser), Strontiumsulfat (sehr schwer), Calciumsulfid, Calcium- und Strontiumchromat, Baryumjodat, sowie Borat, Oxalat und Tartrat des Magnesiums.

III. In Wasser unlöslich, in Salz-, Salpetersäure oder Königswasser löslich:

Von den Metallen der Salzsäuregruppe: Oxyde, Sulfide, Phosphate, Carbonate, Chlorid, Bromid, Jodid, Chromat, Arsenit, Arsenat des Silbers, Mercurochromat.

Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe,
1. Untergruppe: Oxyde, Sulfide, Phosphate, Carbonate, Wismutjodid, Wismutchromat, Kupferarsenit.

2. Untergruppe: Sulfide, Zinnoxidul, Antimonoxyd, Antimonylsulfat, Stanniphosphat (in Salpetersäure unlöslich).

Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe: Oxyde, Phosphate, Carbonate, Sulfide.

Von den alkalischen Erden: chromsaurer Baryt, Magnesiumoxyd, Phosphate, Borate, Oxalate von Baryum, Strontium, Calcium, Carbonate, Silicate (unter Abscheidung von Kieselsäure), Calcium-, Baryum-, Strontiumtartrat.

IV. In Wasser unlöslich, in Säuren schwer löslich:

Von den Metallen der Salzsäuregruppe: Sulfat und Chromat des Bleis.

Von den alkalischen Erden: Fluoride.

V. In Wasser und Säuren unlöslich:

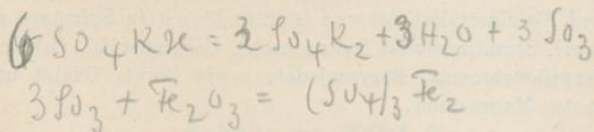
Von den Metallen der Salzsäuregruppe: die Halogenverbindungen des Silbers mit Ausnahme des Fluorsilbers, das in Wasser löslich ist, Cyansilber.

Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe,
2. Untergruppe: Metazinnsäure, Antimonsäure.

Von den alkalischen Erden: Baryumsulfat.

Ferner Kieselsäure und sehr viele Silicate.

3. Untergruppe: Geglühtes Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Chromoxyd. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kalium in die lösliche Form überzuführen (?).



Aufsc

I
sulfa
silber
bind
Schw
stanz
„Aufs
der M
Orien
schie
geste
zur A
auf
und

SiO²

säu
über

KHS

Tafel 3.

Aufschliessung der in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindungen.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen sind Baryumsulfat, Strontiumsulfat (Calciumsulfat), Bleisulfat, Chlorsilber etc., Zinnsäure, Antimonsäure, einige Fluorverbindungen, Kieselsäure und viele Silicate, endlich Kohle, Schwefel.¹⁾ Zum Zweck der Untersuchung werden diese Substanzen in wasser- oder säurelösliche Verbindungen übergeführt: „Aufschliessen“. Da das dabei anzuwendende Verfahren je nach der Natur der vorliegenden Verbindungen wechselt, so muss zur Orientirung eine Vorprüfung angestellt werden. Dieselbe geschieht natürlich in der Regel mittels der in Tafel 1 zusammengestellten Reactionen auf trockenem Wege. Die am häufigsten zur Anwendung kommenden Methoden sind folgende:

Die Substanz wird schwarz und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech: C. Sie verbrennt mit blauer Flamme, und verbreitet dabei den Geruch nach schwefliger Säure: S.

Die Substanz gibt beim Erhitzen am Kohlenstäbchen:
Hepar: $BaSO_4$ etc.

Hepar und Metallkorn, in Salpetersäure löslich: $PbSO_4$

Metall, in Salpetersäure löslich: $AgCl$ etc.

Metall, in Salpetersäure unlöslich: SnO_2 , Sb_2O_5 .

Die Substanz gibt in der Phosphorsalzperle ein Skelett:
 SiO_2 .

Sie entwickelt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Platingefäss Dämpfe, welche Glas (mit Wachs teilweise überzogenes Uhrglas) ätzen: Fl.

C, S werden durch Glühen der Substanz an der Luft entfernt.

¹⁾ Auch stark geglühtes Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 ist durch Schmelzen mit $KHSO_4$ aufzuschliessen.

Tafel 3.

$BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$. Zur Aufschliessung schmilzt man die Substanz bei Abwesenheit (?) von Schwermetallen im Platintiegel,¹⁾ sonst im Porzellantiegel, mit 4 Theilen kohlen-saurem Natrium-Kalium (?) und zieht die Schmelze mit Wasser aus, wobei Natrium- und Kaliumsulfat in Lösung gehen, während Baryum-, Strontium-, Calciumcarbonat zurückbleiben und nach Tafel 8 weiter behandelt werden.

$AgCl$ geht bei der Behandlung mit Ammoniak in Lösung. $PbSO_4$ wird durch basisch weinsaures Ammonium gelöst.

SnO_2, Sb_2O_5 . Zeigt das bei der Vorprüfung erhaltene Metallkorn die Reactionen von Zinn oder Antimon, so oxydirt man die Substanz im Porzellantiegel durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure, verjagt dann dieselbe durch Eindampfen zur Trockne und schmilzt endlich den Rückstand mit überschüssigem Aetz-natron und etwas Wasser unter fortwährendem Umrühren im Silbertiegel über einer ganz kleinen Bunsen'schen Flamme. Durch Behandlung der Schmelze mit Wasser geht Zinn (?) in Lösung, Antimon (?) bleibt zurück.

SiO_2 . Die Kieselsäure kann als solche oder als Silicat vorliegen.

Die freie Säure tritt in zwei, analytisch verschiedenen Formen auf: entweder amorphe Kieselsäure, welche daran zu erkennen ist, dass sie bei längerem Kochen mit einer Lösung von Soda oder Pottasche sich unter Entbindung von Kohlensäure löst; oder als krystallisirte Kieselsäure (?), welche nicht von gelöst, wohl aber von schmelzenden Alkalicarbonaten in der Glühhitze angegriffen und zur Untersuchung wie unten die Silicate behandelt wird.

Die kieselsauren Salze zerfallen bezüglich ihres Verhaltens gegen Salzsäure in zwei Abteilungen und verlangen demgemäss eine verschiedene analytische Behandlung. Die eine Abteilung umfasst die durch Salzsäure zersetzbaren, die andere die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate.

Alle Silicate werden zur Analyse dadurch vorbereitet, dass sie zuerst in der Porzellan-, dann in der Achatreischale so fein zerrieben werden, dass sie zwischen den Zähnen nicht mehr knirschen (?). Dann prüft man das Verhalten gegen Salzsäure, indem man eine Probe mit heisser Salzsäure digerirt und

1) Ueber den Gebrauch von Platingefässen vergl. Qual. Anal. 7. Aufl. S. 23.

wieder
Kiesel
knirsch
löst, s
andere
E
durch
der d
welche
E
wird
auf A
Prüf
Die S
Kalium
vor d
fließt.
3 mal
mit v
Z
die S
säure
zur T
fluorid
F
trium
aus, s
die ü
E
gebra
kohle
aus.
Salzsä

wiederholt damit eindampft. Wenn ein Rückstand von amorpher Kieselsäure bleibt, der mit dem Glasstabe gerieben nicht mehr knirscht und sich nach dem Auswaschen in kohlen saurem Natron löst, so liegt ein durch Salzsäure aufschliessbares Silicat vor; im anderen Falle hat man ein Silicat der zweiten Abteilung.

Ein durch Salzsäure aufschliessbares Silicat wird durch die angeführte Behandlung in einem säureunlöslichen Teil, der die Kieselsäure enthält, und einen säurelöslichen Teil, in welchem auf die Basen zu untersuchen ist, gespalten.

Ein durch Salzsäure nicht aufschliessbares Silicat wird zur Untersuchung auf alle seine Bestandteile, ausser auf Alkalien, durch Schmelzen mit Soda und Pottasche, zur Prüfung auf Alkalien durch Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Die Schmelze wird so ausgeführt, dass man die mit 4 Teilen Kalium-Natriumcarbonat innig gemengte Substanz 10–15 Minuten vor dem Gebläse im Platintiegel schmilzt, bis die Masse ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird mit Salzsäure digerirt, 2 bis 3 mal mit starker Salzsäure zur Trockne (?) abgedampft und dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen (?).

Zur Aufschliessung mittels Fluorwasserstoff wird die Substanz im Platintiegel mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure oder besser Fluorammonium¹⁾ und dann mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft; die Kieselsäure entweicht als Siliciumfluorid (?), die Basen bleiben als Sulfate zurück (?).

F. Fluoride werden durch Schmelzen mit kohlen saurem Natrium-Kalium aufgeschlossen. Kocht man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen die Alkalifluoride in Lösung, während der Rückstand die übrigen vorher mit Fluor verbundenen Basen enthält.

Hat man Verbindungen, die nicht unter die vorstehenden gebracht werden können, so schmelze man sie stets mit 4 Teilen kohlen saurem Natrium-Kalium und ziehe die Schmelze mit Wasser aus. Der Auszug enthält die Säuren an Alkali gebunden, der in Salzsäure zu lösende Rückstand die Basen.

1) Näheres vgl. Quant. Anal. 1. Teil, 2. Abschn. XVII.

Aufsuchung der Basen.¹⁾

Tafel 4.

Gruppeneinteilung der Metalle.

Es werden in folgender Reihenfolge gefällt durch:

Salz- säure:	Schwefel- wasserstoff aus salzsaurer Lösung:	Schwefel- ammonium:	kohlen- saurer Am- monium bei Gegenwart von Salmiak:	phosphor- saurer Natri- um, Ammoniak und Chlor- ammonium:
Silber	1. Untergruppe,	1. Untergruppe,	Barium	Magnesium
Quecksilber- oxydul	Quecksilberoxyd	Nickel	Strontium	
Blei (teil- weise)	Blei	Kobalt	Calcium	
	Kupfer	2. Untergruppe,		
	Cadmium	Aluminium		
	Wismut	Chrom		
	2. Untergruppe,	Eisen		
	Antimon	(Uran)		
	Arsen	3. Untergruppe,		
	Zinn	Mangan		
		Zink		
		Ferner:		
		Phosphate und		
		Oxalate der		
		alkalischen Erden		

Für die Alkalien gibt es kein allgemeines Fällungsmittel.

1) In vielen Fällen ist es zweckmässig, die Prüfung auf Säuren vor derjenigen auf Basen vorzunehmen. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der Substanz orientirt man sich dadurch häufig über die An- oder Abwesenheit gewisser Basen. Umgekehrt kann man übrigens aus dem Vorhandensein gewisser Basen Schlüsse auf die Säuren ziehen.

Tafel 5.

Salzsäuregruppe.

In den nach Tafel 2 hergestellten Lösungen¹⁾ geht man an die Aufsuchung der Basen.

Wenn die vorliegende Lösung nicht schon salzsauer ist, so säuert man im Becherglas mit wenig verdünnter Salzsäure an.

Entsteht hierbei kein Niederschlag, so folgt daraus die Abwesenheit von Silber, Quecksilberoxydul und grösserer Mengen von Blei und man geht direkt zu Tafel 6 über.

Entsteht eine Fällung, so setzt man so lange vorsichtig Salzsäure zu, als sich der Niederschlag vermehrt, lässt absitzen, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus.²⁾ Der Niederschlag kann enthalten Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei. Kocht man den Niederschlag aus, so geht etwa vorhandenes $PbCl^2$ in Lösung und krystallisirt beim Erkalten teilweise wieder aus. Controle auf Blei! Der heiss ausgewaschene Rückstand wird mit wenig Ammoniak übergossen. $HgCl$ wird dadurch schwarz (?). $AgCl$ wird gelöst und ist im Filtrat durch Zusatz von Salpetersäure nachzuweisen (?).

1) Im Allgemeinen stelle man die Lösungen mit möglichst wenig Lösungsmittel her und sehe darauf, dass auch im Laufe der Untersuchung die Lösungen nicht zu voluminös und verdünnt werden.

2) Bei qualitativen Untersuchungen werden Filtrat und Waschflüssigkeit immer getrennt aufzufangen. Die weitere Untersuchung wird immer mit dem unverdünnten Filtrat ausgeführt, die Waschflüssigkeit wird weggegossen. Auf das Auswaschen ist besondere Sorgfalt zu wenden (?); bei Säuren und Salzen genügt 4–5 maliges Aufgiessen.

Tafel 6.

Schwefelwasserstoffgruppe.

Nach Entfernung der Metalle der Salzsäuregruppe geht man an die Untersuchung auf die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

Zur Vorprüfung wird eine kleine Probe der Lösung im Reagenrohr mit Schwefelwasserstoffwasser¹⁾ versetzt. Entsteht, auch beim Erwärmen, keine Fällung, so folgt daraus die Abwesenheit von Metallen dieser Gruppe und man geht unmittelbar zu Tafel 7 über. Wenn dagegen ein Niederschlag entsteht, so verfährt man mit der Gesamtlösung folgendermassen:

Enthält die zu fällende Flüssigkeit grössere Mengen freier Salpetersäure, so wird zunächst zur Entfernung derselben (?) zur Trockne eingedampft und mit möglichst wenig Salzsäure aufgenommen. Dann leitet man durch die ganze Lösung einen mässigen Schwefelwasserstoffstrom, so dass man die Blasen eben noch zählen kann. Die Lösung darf dabei nicht mehr als 2 bis 3% freie Säure enthalten (warum?), enthält sie mehr, so wird vorher mit Wasser verdünnt; ein dadurch hervorgerufener Niederschlag (?) wird nicht abfiltrirt. Man leitet so lange Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag sich absetzt und eine Probe des Filtrates beim Erwärmen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefällt wird. Der Niederschlag kann Schwefel (?) und folgende Sulfide enthalten:

1) Es ist dringend zu empfehlen, zu derartigen Vorprüfungen immer einen kleinen Vorrat an Schwefelwasserstoffwasser bereit zu halten.

schwarz	gelb	orange	braun
PbS	CdS ²	Sb ² S ³	SnS
CuS	SnS ²	Sb ² S ⁵	Bi ² S ³
HgS	As ² S ³		
	As ² S ⁵		

Man scheidet diese Sulfide in zwei Untergruppen durch Behandlung mit gelbem (?) Schwefelammonium.

1. Untergruppe. Die in Schwefelammonium löslichen Sulfide.

Diese Gruppe umfasst die Schwefelverbindungen von Arsen, Zinn, Antimon (?). Man klatscht den gut ausgewaschenen und abgetropften Schwefelwasserstoffniederschlag in ein Schälchen ab und behandelt eine Probe davon im Reagenrohr oder auf einem Uhrglas mit wenig gelbem Schwefelammonium. Löst sie sich vollständig (?), so nimmt man den ganzen Schwefelwasserstoffniederschlag im Schälchen mit möglichst wenig Schwefelammonium auf.

Bleibt bei Behandlung der Probe mit Schwefelammonium ein Rückstand, so filtrirt man durch ein kleines Filterchen in ein Reagenrohr und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Scheidet sich hiebei nur milchig weisser, pulveriger Schwefel ab (der auf dem Platinblech mit blauer Flamme ohne Rückstand verbrennt), so hat sich von dem Schwefelwasserstoffniederschlag nichts in Schwefelammonium gelöst (?) und man geht dann gleich zur 2. Untergruppe über. Ist aber eine flockige, gelb bis gelbbraun gefärbte Ausscheidung (?) zu beobachten, so behandelt man ebenfalls den ganzen Schwefelwasserstoffniederschlag in einem Schälchen mit Schwefelammonium.

Die (eventuell filtrirte) Schwefelammoniumlösung (?) wird unter dem Abzuge (?) mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt.¹⁾ Der Niederschlag kann SnS², As²S⁵, Sb²S⁵ enthalten. Derselbe kann auch mehr oder weniger dunkel gefärbt sein; dies deutet auf die Gegenwart von Schwefelkupfer, welches von (gelbem) Schwefelammonium in geringen Mengen

1) Die Säure muss dabei aus einem Reagenrohr und nicht aus der Reagentienflasche zugegeben werden, um die sonst unvermeidliche Verunreinigung der Säure durch Schwefelwasserstoff zu verhüten.

gelöst wird. In der Regel ist man auf diese Erscheinung schon durch die orientirende Vorprüfung (?) oder durch die Farbe (?) der Lösung vorbereitet.

Arsen wird von Zinn und Antimon entweder durch Ammoniumcarbonat oder durch starke Salzsäure geschieden. Durch ersteres wird Schwefelarsen, durch letzteres werden Schwefelzinn und Schwefelantimon gelöst.

As. Das durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat gelöste, eventuell (?) abfiltrirte, und durch Ansäuern mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff (?) wieder abgeschiedene Schwefelarsen — oder das bei der Behandlung mit heisser concentrirter Salzsäure ungelöst gebliebene (?) und abfiltrirte Schwefelarsen wird mit Salzsäure übergossen, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure bis zur Lösung (?) erwärmt und aus der eventuell (?) filtrirten Lösung das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat (?) gefällt.

In welcher Form war das Arsen ursprünglich in der untersuchten Substanz enthalten? Zur Entscheidung dieser Frage muss eine Probe der Substanz mit Sodalösung ausgekocht werden und in dem annähernd mit Salzsäure neutralisirten Filtrat mit Kupfervitriol und Natronlauge auf arsenige Säure (?) und mit Magnesiumsulfat etc. auf Arsensäure (?) geprüft werden.

Sb, Sn. Die Trennung geschieht durch Behandlung der Metalle mit Salzsäure. — Der in Ammoniumcarbonat unlösliche Rückstand (?) wird heiss in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und diese Lösung — oder die Flüssigkeit, welche von dem bei der Trennung mit starker Salzsäure unlöslich gebliebenen Schwefelarsen abfiltrirt wurde — zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingekocht.¹⁾ Hierauf verdünnt man eventuell mit Wasser, filtrirt auf ein blankes Platinblech oder einen Platindeckel oder in ein Platinschälchen und fällt mit reinem (?) Stangen-zink metallisches Antimon als schwarzen, fest am Platin haftenden Ueberzug, metallisches Zinn als schwammige, am Zink sitzende Masse aus. Hierauf giesst man von den Metallen ab und erwärmt dieselben mit wenig concentrirter Salzsäure. Sn geht in Lösung (?) und muss zur Identification mit Quecksilberchlorid nachgewiesen werden (?).

1) Die Lösung kann kleine Mengen von Kupfer enthalten. Nachweis mit Ammoniak. Die Hauptmenge des Kupfers befindet sich in dem in Schwefelammon unlöslichen Teil.

Sb bleibt ungelöst zurück und wird nach dem Abwaschen durch Oxydation mit einem Tropfen kalter Salpetersäure (weisser Fleck?) und Betupfen mit Silberlösung und Ammoniak (schwarzer Niederschlag?) identificirt. Um die salzsaure Lösung der beiden Metalle auf Sn zu prüfen, kann man dieselbe auch so lange mit metallischem Eisen erwärmen bis sie grünlich erscheint. Alsdann filtrirt man und versetzt mit Quecksilberchloridlösung. Bei Gegenwart von Zinn weisse oder graue Fällung (?).

In welcher Form befinden sich Antimon und Zinn in der untersuchten Substanz? Für Zinn folgt dies in der Regel aus den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz; wenn eine Lösung vorliegt, so muss man mit Quecksilberchlorid auf Stanno- (?) und mit Glaubersalzlösung auf Stannverbindungen (?) prüfen. Für Antimon kocht man die Substanz mit Kalilauge aus; etwa vorhandene Antimonsäure geht in Lösung und lässt sich mit saurer Joddkaliumlösung (?) nachweisen.

2. Untergruppe. Die in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide.

Nach Entfernung der Metalle der 1. Untergruppe geht man an die Untersuchung auf die Metalle der 2. Untergruppe; diese umfasst Blei, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Wismut (?).

Der in Schwefelammonium unlösliche Teil des Schwefelwasserstoffniederschlages wird in einem Schälchen mit verdünnter ungefähr 20%iger Salpetersäure erwärmt.

Ein etwa bleibender Rückstand kann Schwefelquecksilber, Spuren von schwefelsaurem Blei (?) und Schwefel, der oft Schwefelmetall einschliesst und dadurch gefärbt erscheint, enthalten. Durch Behandlung mit kaltem, basisch weinsaurem Ammoniak wird demselben Pb (?) entzogen, welches aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser oder Kaliumchromat abgeschieden wird (?). Der Rückstand wird mit etwas Königswasser erwärmt, wobei nur Schwefel zurückbleiben kann, der mit blauer Flamme verbrennt. Die Lösung wird eingedampft und mit Zinnchlorür auf Hg geprüft.

Der in Salpetersäure lösliche Teil wird mit nicht zu wenig Schwefelsäure versetzt und über der Flamme abgedampft, bis die Salpetersäure verjagt ist (kenntlich durch das Auftreten dicker, weisser Schwefelsäurenebel, da schwefelsaures Blei in Salpetersäure

löslich ist). Hierauf wird mit Wasser aufgenommen; ein weisser Rückstand ist $PbSO_4$, welches, wenn zu weit eingedampft wurde, Wismut als basisches Sulfat enthalten kann (?). Der Rückstand wird auf Pb geprüft, indem man eine Probe davon in basisch weinsaurem Ammoniak löst und nach dem Neutralisiren mit Essigsäure mit Kaliumchromat versetzt (?). Auf Bi prüft man durch Ausziehen mit Salzsäure und Einfiltriren in viel Wasser (?) oder durch Versetzen der weinsauren Lösung mit alkalischem Zinnchlorür (?).

Im Filtrate von Bleisulfat wird Bi durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden (?); Controle mittels Zinnchlorür (?). Färbt sich die Flüssigkeit dabei blau, so ist Kupfer vorhanden. Das Filtrat vom Wismut wird mit Cyankalium entfärbt (?) und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Cd fällt aus, Controle braunroter Beschlag auf Kohle (?). Das Filtrat wird bis zur vollständigen Oxydation des Kupfers (?) mit Salpetersäure erwärmt und nach Neutralisation mit Ammoniak das Cu mit Ferrocyankalium (?) nachgewiesen.

Nie
auf
noc
sta
tall
Res
der
unc
(St
unc
gän
von
säu
Urs
anz
vor
ode
filt
Chl
(Fi
koh
an
Zuc

Tafel 7.**Schwefelammoniumgruppe.**

Nachdem ein etwaiger durch Schwefelwasserstoff erzeugter Niederschlag abfiltrirt wurde, dampft man eine Probe des Filtrates auf dem Platinblech ein, um festzustellen, ob dasselbe überhaupt noch etwas enthält. Ist dies der Fall (feuerbeständiger Rückstand), so muss eine Vorprüfung auf das Vorhandensein von Metallen dieser Gruppe angestellt werden. Nun ist aber sowohl das Resultat dieser Vorprüfung als auch das weitere Verfahren von der An- oder Abwesenheit gewisser Säuren abhängig. Weinsäure und viele andere nichtflüchtige organische Substanzen (Stärke, Zucker etc.) können die Fällung der durch Ammoniak und Schwefelammonium als Hydroxyde ausfallenden Metalle (?) gänzlich verhindern. Eisen wird nicht gefällt, wenn es in Form von Eisencyanverbindungen vorliegt. Phosphor- und Oxalsäure¹⁾ veranlassen das Mitfallen alkalischer Erden (?). Aus dieser Ursache ist vor Allem eine Vorprüfung auf die genannten Säuren anzustellen; ergibt sich daraus ihre Anwesenheit, so werden sie vor der weiteren Behandlung entfernt.

Vorprüfung auf Oxalsäure. Eine Probe der Substanz oder der Lösung wird mit überschüssiger Sodalösung gekocht, filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Chlorcalcium versetzt. Ein Niederschlag (?) zeigt Oxalsäure an.

Vorprüfung auf Weinsäure. Eine Probe der Substanz (Filtrat) wird auf dem Platinblech geglüht. Weinsäure und andere kohlenstoffreiche, organische Verbindungen lassen sich in der Regel an der Bildung von Kohle und dem Geruch nach verbranntem Zucker erkennen. — Wenn diese Prüfung nicht entscheidend ist,

1) Sowie Flusssäure und Kieselfluorwasserstoff.

so kocht man eine Probe mit überschüssigem Natriumcarbonat und prüft im Filtrat auf Weinsäure. Man gibt einen Tropfen Chlorcalciumlösung zu, dann Essigsäure, bis der entstandene Niederschlag (?) verschwunden ist, und hierauf in der Kälte soviel Natronlauge, bis eine vorübergehend auftretende Fällung sich wieder gelöst hat; von einem bleibenden Niederschlag (?) ist abzufiltrieren. Wenn man die alkalische Lösung kocht, so zeigt die Entstehung eines Niederschlages Weinsäure an. — Bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure wird der durch Chlorcalcium entstehende Niederschlag sich in Essigsäure nur teilweise lösen (?). In diesem Falle gibt man zur essigsäuren Flüssigkeit so lange Chlorcalcium, als sich der Niederschlag noch vermehrt, bringt denselben durch Aufkochen und Wiederabkühlen zum Absitzen, filtrirt und prüft im Filtrat auf Weinsäure wie oben.

Vorprüfung auf Phosphorsäure. Eine sehr kleine Probe der eventuell durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung (?) wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, und ein etwaiger Niederschlag wieder in einem Tropfen Salpetersäure gelöst. Nun fügt man 1 ccm einer Lösung von Ammoniummolybdat zu, dann so viel Salpetersäure, bis die sich ausscheidende weisse Molybdänsäure wieder gelöst ist, und erwärmt gelinde (nicht kochen!). Ein gelber Niederschlag (?) zeigt Phosphorsäure an (nur bei Abwesenheit von Arsensäure?).

Prüfung auf Cyanverbindungen. Siehe Prüfung auf Säuren. Tafel 12 und 13. Zerstörung derselben durch Glühen oder Kochen mit concentrirter Schwefelsäure (?).

Zur Entfernung der organischen Substanzen wird die ursprüngliche Substanz, wenn keine Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe vorhanden sind, sonst das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag nach dem Eindampfen zur Trockne, im Porzellantiegel gelinde (?) geglüht. Der Glührückstand (?) wird in Salzsäure gelöst, bei Anwesenheit von Phosphorsäure aber in Salpetersäure (?).

Die Entfernung der Phosphorsäure aus der Gesamtmenge der Substanz geschieht nach der Zerstörung der organischen Verbindungen. Die stark salpetersaure, eventuell durch dreimaliges Eindampfen im Porzellanschälchen mit starker Salpetersäure von Salzsäure befreite (?) Lösung wird im Porzellanschälchen

Geig. In 7

mit granulirtem Zinn oder besser Staniol und viel überschüssiger Salpetersäure so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit phosphorsäurefrei (Prüfung mit Molybdat) ist. Die verdampfende Salpetersäure ist zeitweise zu ersetzen. Dampft man zu stark ein, so können Aluminium, Chrom und Eisen in den Niederschlag gehen (?). Was enthält der Niederschlag? Dann wird aufgeköcht, vom Niederschlag abgegossen, zur Entfernung in Lösung gegangenen Bleis (aus dem meist bleihaltigen Zinn) Schwefelwasserstoff eingeleitet und das bleifreie (Prüfung!) Filtrat der weiteren Untersuchung unterworfen.¹⁾

Mit einer Probe der von organischen Verbindungen und Phosphorsäure befreiten Lösung kann nun die Vorprüfung auf Metalle der Schwefelammoniumgruppe vorgenommen werden. Man neutralisirt im Reagensrohr mit Ammoniak und versetzt mit einem Tropfen Schwefelammonium. Wenn kein Niederschlag entsteht, so geht man sofort zu Tafel 8 über, wenn eine Fällung eintritt, so unterwirft man die ganze Lösung im Becherglas derselben Behandlung. Sparsam mit Schwefelammonium! Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung. Man gibt soviel Schwefelammonium zu, bis ein Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier neben einem Tropfen Bleiacetat gebracht eben geschwärzt wird. Dann erwärmt man kurze Zeit, lässt absitzen und filtrirt. Der Niederschlag kann folgende Körper enthalten:

weiss	grün	schwarz	fleischrot	(schwarzbraun
Al(OH) ³	Cr(OH) ³	FeS	MnS	UrO ² S)
ZnS		NiS		
		CoS		

Sollte die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit braungefärbt sein (?), so ist nach der Filtration das Filtrat vor der Untersuchung nach Tafel 8 durch Kochen mit Essigsäure von Nickel zu befreien.

Der Schwefelammoniumniederschlag wird nach dem Auswaschen in ein Schälchen abgeklatscht, darin mit etwas

¹⁾ Auch bei der Trennung der alkalischen Erden von Magnesium ist die Anwesenheit von Phosphorsäure störend? Hat man in der zu untersuchenden Substanz keine Metalle der Schwefelammoniumgruppe, so kann man die Abscheidung der Phosphorsäure einfacher nach der bei Eisen (siehe Qual. Anal. S. 59) angegebenen Methode bewirken, nur muss man sich im Gange der Analyse mit Rücksicht auf das mögliche Vorhandensein von Alkalien statt des Natriumacetats des Ammoniumacetats bedienen.

Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und dann mit möglichst wenig verdünnter Salzsäure (ungefähr 4procentig, 1 Teil der Säure auf dem Reagensgestell und 4 Teile Wasser) digerirt. Kobalt- und Nickelsulfür bleiben ungelöst, alle übrigen Körper lösen sich.

1. Untergruppe. Der in Salzsäure unlösliche Teil des Schwefelammoniumniederschlags.

Co, Ni. Er kann enthalten Schwefelnickel, Schwefelkobalt, manchmal auch freien Schwefel, der oft etwas Schwefelmetall einschliesst und dadurch gefärbt erscheint. Man prüfe eine Probe des Niederschlags in der Phosphorsalz- oder Boraxperle auf Kobalt (?). — Man löse dann den Niederschlag in etwas Salzsäure mit wenigen Tropfen Salpetersäure unter Erwärmen, filtrire von etwa ausgeschiedenem Schwefel ab und theile die Flüssigkeit in zwei Teile. Den einen Teil prüfe man auf Co, indem man im Reagensrohr mit Soda abstumpft, den Rest der Salzsäure durch etwas Natriumacetat unschädlich macht und mit neuer concentrirter Lösung von Natriumnitrit und Chlorkalium und etwas Essigsäure erwärmt (?). Den anderen Teil versetzt man zur Prüfung auf Ni im Reagensrohr nach der Neutralisation mit Soda so lange mit verdünnter Cyankaliumlösung, bis der zuerst entstehende Niederschlag (?) sich wieder gelöst hat (?). Dann kocht man die Flüssigkeit nach Zusatz von 5—10 Tropfen Salzsäure einige Zeit; was enthält sie dann? Endlich gibt man überschüssige Natronlauge und viel Bromwasser zu und erwärmt (?).

2. Untergruppe. Der in Salzsäure lösliche Teil des Schwefelammoniumniederschlags.

Da es für die weitere Behandlung nötig ist, dass das Eisen in der Oxydform vorliegt, so muss jetzt eine Vorprüfung auf dieses Metall angestellt werden (?). Hat man sich von seiner Anwesenheit überzeugt (?), so wird die ganze Flüssigkeit im Becherglas unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis die vorübergehend braun gewordene (?) Lösung wieder hell geworden ist und die Flüssigkeit kein Ferrosalz mehr

enthält, Probe! Jetzt kann die Flüssigkeit AlCl^3 , CrCl^3 , FeCl^3 , Mn , Cl^2 , ZnCl^2 enthalten. Zur Trennung dieser Metalle sind folgende Methoden anzuwenden. Die beiden ersten beruhen auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride von den allgemeinen Formeln XCl^3 und XCl^2 gegen Baryumcarbonat (?), beziehungsweise Natriumacetat (?), die dritte auf der Säurenatur der Chromsäure und dem säureähnlichen Charakter der Hydroxyde des Aluminiums und Zinks.

1. Methode.

Zu der mit Krystallsoda möglichst neutralisirten, kalten Lösung fügt man Baryumcarbonat in geringem Ueberschuss, wodurch Aluminium, Chrom, Eisen gefällt werden (?). Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muss farblos sein (?). Nach 5 Minuten wird abfiltrirt und kalt ausgewaschen.

Behandlung des Filtrates. Es enthält Zink, Mangan neben Chlorbaryum und, wenn in der ursprünglichen Substanz Kobalt und Nickel vorhanden waren, auch noch sehr geringe Mengen dieser Metalle, welche bei der Behandlung des Schwefelammoniumniederschlags mit verdünnter Salzsäure sich gelöst haben. Nachdem der Baryt in der Siedehitze durch Schwefelsäure ausgefällt ist, versetzt man das abgekühlte (?) Filtrat mit nicht zu wenig überschüssiger Natronlauge, wodurch Mangan (und eventuell Spuren von Kobalt und Nickel) ausfallen.

Zn fällt aus dem alkalischen Filtrat durch Schwefelwasserstoff; Controle durch Auflösen des Niederschlages in wenig Salzsäure, Wegkochen des Schwefelwasserstoffes und allmähliches Versetzen mit überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (?), und in zweifelhaften Fällen Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat (?).

Mn. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und nach dem Zusatz von überschüssigem Natriumacetat durch Schwefelwasserstoff von Kobalt und Nickel befreit (?). Das Filtrat wird mit Natronlauge möglichst neutralisirt und unter Erwärmen mit Bromwasser versetzt. Bei Gegenwart von Mangan fällt braunes Superoxydhydrat. Controle mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech (?).

Behandlung des Niederschlages. Der durch Baryumcarbonat in der Kälte gebildete Niederschlag (?) wird in Salzsäure aufgenommen und durch Schwefelsäure heiss vom Baryt befreit.

Fe. Das Filtrat wird mit überschüssiger Natronlauge und dann mit Wasserstoffsperoxyd ersetzt und gelinde erwärmt. Hierdurch wird Eisen ausgefällt (? Controle mit Ferrocyankalium) und gleichzeitig Chrom oxydirt (?).

Al, Cr. Das alkalische, bei Gegenwart von Chrom gelbe (?) Filtrat vom Eisen wird mit Salzsäure angesäuert, dann mit Ammoniak versetzt und das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt; es fällt Aluminium aus (?); Controle mit Kobaltlösung (?). Nach dem Ansäuern mit Essigsäure zeigt ein mittels Bleiacetat hervorgerufener gelber Niederschlag (?) Chrom an.

2. Methode.¹⁾

Zur Trennung mit Natriumacetat versetzt man die nicht zu concentrirte (?) und vorher neutralisirte (vgl. Qual. Anal. S. 57) Lösung mit einem Ueberschuss dieses Salzes und kocht, wodurch Aluminium, Chrom (?) und Eisen ausfallen (?); die Flüssigkeit muss farblos sein (?).

Behandlung des Filtrates. Dieses enthält Zink und Mangan und, wenn in der ursprünglichen Substanz Kobalt und Nickel vorhanden waren, auch noch sehr geringe Mengen von diesen Metallen. Man leite in die essigsäure Lösung Schwefelwasserstoff in der Siedehitze ein; es fällt bei Abwesenheit von Spuren von Nickel und Kobalt weisses, bei Anwesenheit der letzteren durch Schwefelkobalt und -Nickel grau bis schwarz gefärbtes Schwefelzink nieder. Man filtrirt den Niederschlag ab, stumpft im Filtrat den grössten Teil der freien Essigsäure mit Natronlauge ab, behandelt zum Nachweis von Mn mit Bromwasser und verfährt wie bei der 1. Methode.

Zn. Das aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelzink muss, wie oben angegeben, auf seine Identität geprüft werden. Wenn es von beigemengtem Schwefelnickel und Schwefelkobalt gefärbt ist, löst man in Salpetersäure und übersättigt die Lösung mit Natronlauge. Kobalt und Nickel fallen als Hydroxyde. Aus dem Filtrat fällt Schwefelwasserstoff, Schwefelzink (?). Controle (?).

1) Nur anwendbar bei Gegenwart von viel Fe.

Behandlung des Niederschlages. Die aus essigsaurer Lösung in der Siedehitze gefällten Hydroxyde von Fe, Al und Cr löst man in Salzsäure und trennt nach dem bei der 1. Methode angegebenen Verfahren.

3. Methode.¹⁾

In der möglichst stark eingedampften Lösung werden die Chloride zuerst durch dreimaliges Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure im Porzellanschälchen in Nitate verwandelt (?) und dann durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt bis die Masse eine rotbraune Färbung angenommen hat (?). Das Chromoxyd ist dann in Chromsäure verwandelt. Nun versetzt man mit Wasser und, unbeschadet einer etwaigen braunen Ausscheidung (?), mit überschüssiger Natronlauge, wodurch Eisen und Mangan gefällt werden.

Behandlung des Filtrates. Al wird daraus durch Ansäuern und Zusatz von Ammoniak abgeschieden (?). Controle mit Kobaltlösung (?).

Cr. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten (?) Filtrat von Aluminium wird Chrom durch Chlorbaryum gefällt (?). Controle mit Salzsäure und Alkohol (?).

Zn fällt aus dem farblosen Filtrat durch Schwefelwasserstoff (?). Controle (?).

Behandlung des Niederschlages. Der ausgewaschene Niederschlag (?) wird in Salzsäure gelöst, die eventuell braune (?) Lösung so lange gekocht, bis sie hell geworden ist (?), und dann nach der Abstumpfung der Säure durch kohlenensaures Natrium mit überschüssigem Natriumacetat gekocht.

Fe wird dadurch in braunen Flocken (?) gefällt; Controle (?).

Mn fällt aus dem farblosen (?) Filtrat durch Schwefelammonium als rötlicher Niederschlag aus (?). Controle mit Soda und Salpeter (?).

1) Details vgl. Qual. Anal. S. 57.

Tafel 8.

Der durch kohlen-saures Ammonium entstehende Niederschlag.

Bevor man zur Fällung der Erdalkalien schreitet, beachte man die Bemerkung auf Seite 25 die Phosphorsäure betreffend. Oxalsäure und Weinsäure müssen vor der Fällung mit Ammoniumcarbonat entfernt werden (vgl. S. 23 ff.).

Die mit Ammoniumcarbonat zu fällende Lösung darf keine durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metalle enthalten. Sollte sie viel Schwefelammonium enthalten (gelb gefärbt sein), so soll letzteres vor der Fällung durch Kochen mit Salzsäure zerstört und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt werden.

Zur Vorprüfung versetzt man eine kleine Probe der Flüssigkeit (des Filtrates vom Schwefelammoniumniederschlag) mit Ammoniumcarbonat und eventuell (?) Ammoniak, nachdem für die Anwesenheit einer genügenden Menge Salmiak (?) gesorgt ist, und erwärmt bis zum fast beginnenden (?) Kochen der Flüssigkeit.

Entsteht keine Fällung, so geht man sofort zu Tafel 9 über.

Entsteht eine Fällung, so kann dieselbe Baryum, Strontium, Calcium enthalten (?). In diesem Falle wird die ganze Lösung im Becherglas in der angegebenen Weise behandelt, indem man so lange erwärmt, bis der Niederschlag sich krystallinisch auf dem Boden abgesetzt hat; dann wird abfiltrirt und heiss ausgewaschen.

Hierauf stellt man zur Orientirung über die Zusammensetzung des Niederschlages folgende Reactionen an: 1) Man bringt eine Probe des Niederschlages am Platindraht nach dem Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme (?). 2) Man nimmt den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf und versetzt im

Reagensrohr eine Probe der Lösung mit Strontiumsulfatlösung; eine Fällung (?) deutet auf Ba. Wenn kein Baryum vorhanden ist, so prüft man eine andere Probe der Lösung mit Gypslösung auf Sr (?). Tritt auch jetzt keine Fällung ein, so ist nur Ca vorhanden.

Trennung.¹⁾ Zum einwurfsfreien Nachweis der alkalischen Erden ist es erforderlich, dieselben zu isoliren. Die beiden folgenden Methoden sind wichtig.

1. Methode.²⁾ Nur bei Anwesenheit von Baryum. Die eventuell durch Eindampfen von freier Salzsäure befreite Lösung der Chloride wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt (?) und dann ohne Weiteres entweder a) mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung 12 Stunden in der Kälte, oder b) mit Soda und Glaubersalz 10—15 Minuten in der Siedehitze digerirt (?). Dann wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Der ungelöst bleibende Rückstand (?) muss sich als reine Ba-Verbindung erweisen; Flammenreaction (?). Die zur Trockne verdampfte salpetersaure Lösung (?) wird mit kaltem, absolutem Alkohol extrahirt. Die verdampfte Lösung muss reines Ca-Salz sein; Flammenfärbung (?). Der alkoholunlösliche, ausgewaschene Rückstand ist mittels der Flammenreaction und mit Gypslösung auf Sr zu prüfen.

2. Methode. Sehr wenig Substanz anzuwenden! Den als Nitraten vorliegenden oder in Nitrate verwandelten (?) alkalischen Erden wird, nachdem sie im Tiegel eingedampft sind, durch Alkohol das Ca entzogen. Der Rückstand wird durch Glühen (?) und Eindampfen mit Salzsäure in Chloride verwandelt, woraus durch heissen Alkohol Sr in Lösung geht, während Ba zurückbleibt (?).

1) Vgl. Qual. Anal. S. 31.

2) Auch quantitativ.

Handwritten signature or initials, possibly "M. 2 36"

Tafel 9:**Prüfung auf Magnesium.**

Zur Vorprüfung versetzt man einen kleinen Teil der Lösung, nachdem ein etwaiger, durch Kohlensäures Ammonium erzeugter Niederschlag abfiltrirt wurde, mit phosphorsaurem Natrium. Ein Zusatz von Salmiak und Ammoniak ist nicht mehr nötig (?). Das Vornandensein von Magnesium gibt sich sofort oder, bei kleineren Mengen, nach einiger Zeit an der Bildung eines krystallinischen Niederschlages (?) zu erkennen.

Hat man noch auf Alkalien zu prüfen, so wird, wenn eine Vorprüfung die Anwesenheit von Magnesium ergab, die gesammte, das Magnesium enthaltende Lösung eingedampft, geglüht (?), in Wasser aufgenommen und mit Barytwasser ausgefällt (?). Das Filtrat wird nach Abscheidung des gelösten Baryums mittels Ammoniumcarbonat (?) eingedampft und geglüht. Wenn ein feuerbeständiger Rückstand bleibt, so geschieht dessen Untersuchung nach Tafel 10.

Tafel 10.

Prüfung auf Alkalien.

Nachdem alle übrigen Basen nach den auf den vorstehenden Tafeln angegebenen Methoden entfernt sind, wird zur Vorprüfung auf Alkalien eine Probe der Lösung in einem Tiegel oder auf dem Platinblech verdampft und eventuell bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Ergibt sich aus dem Vorhandensein eines feuerbeständigen Rückstandes die Anwesenheit von Alkalien, so stelle man die Flammenreactionen auf dieselben an (?). Kobaltglas (?).

K, Na. Um festzustellen, ob wesentliche Mengen von Natrium (?) vorhanden sind, muss noch folgender Versuch angestellt werden. Die Substanz, welche frei von Ammoniumsalzen sein muss, wird in wenig Wasser aufgenommen. Einen Tropfen derselben bringt man auf ein Uhrglas, fügt 4–5 Tropfen Platinchloridlösung zu (?) und dampfe die Flüssigkeit stark ein (nicht zur Trockne). Der gelbe Rückstand (enthält derselbe beim völligen Eintrocknen noch weisse Teilchen (?), so muss noch mehr Platinchlorid zugefügt werden) wird durch das Mikroskop betrachtet; die charakteristischen Formen (?) von Natrium- und Kaliumplatinchlorid sind leicht zu erkennen.¹⁾

NH³. Auf Ammoniumverbindungen prüft man die ursprüngliche Substanz. Erwärmen mit Natronlauge im Reagenrohr, Geruch. Kann derselbe nicht wahrgenommen werden und vermuthet man trotzdem Ammoniak, so mischt man einen Teil der Substanz mit Calciumhydroxyd und sehr wenig Wasser in einem Bechergläschen zusammen und deckt ein Uhrglas, an dessen untere, convexe Seite ein befeuchteter Curcumapapierstreifen angehängt ist, darüber (?).

Zum Nachweis von Spuren von Ammoniak in starker Verdünnung, z. B. im Brunnenwasser, benützt man Nessler's Reagens (?).

¹⁾ Kalium, selbst in kleinen Mengen, erkennt man, indem man zu der wässrigen Lösung Platinchlorid und dann Alkohol hinzufügt. Das Kaliumplatinchlorid fällt dann sofort aus.

Aufsuchung der Säuren.¹⁾

Tafel II.

Vorprüfung durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Man übergiesse eine kleine Portion der trockenen, zu untersuchenden Substanz in einem trockenen Reagirrohre mit dem 3—4fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure und erwärme gelinde. Man beobachtet dann:

er
tr
nö

keine Gasentwicklung	Entwicklung eines gefärbten Gases	Entwicklung eines farblosen Gases
bei Gegenwart von		
Arseniger Säure	Bromwasserstoffsäure(?)	Chlorwasserstoffsäure
Arsensäure	Chlorsäure (?)	Chromsäure (?)
Antimonsäure	Jodwasserstoffsäure (?)	Cyanwasserstoffsäure (?)
Borsäure	Salpetriger Säure	Ferro- u. Ferricyanwasserstoffsäure (?)
Jodsäure	Salpetersäure (?)	Essigsäure
Kieselsäure	Unterchloriger Säure (?)	Fluorwasserstoffsäure
Phosphorsäure		Kohlensäure
Schwefelsäure		Oxalsäure (?)
		Salpetersäure
		Schwefliger Säure
		Schwefelwasserstoff (?)
		Unterschwefliger Säure (?)
		Weinsäure (starke Schwärzung) (?)

1) Die Kenntnis der Basen und der Löslichkeitsverhältnisse gestattet immer Schlüsse zu ziehen, welche die Zahl der möglichen Säuren beschränken. Manche Säuren (?) werden auch schon bei der Untersuchung auf Basen gefunden.

Di
des Un
Schwer
actione
wird d
ausgefä
ausgek
schmol
geprüf
wird r
jede S

A
saure
ihr Ver
verhält
Wasse

[AgNO₃
verdün
unlösli
keine

A.
Fällun
auch i
conce
trirte
NO₃ H
löslich

HCl
HBr
HJ
HCN
HClO

Tafel 12.

Gruppeneinteilung der Säuren.

Die Prüfung auf Säuren wird im Allgemeinen in einer Lösung des Untersuchungsobjectes vorgenommen, aus welcher vorher die Schwermetalle (eventuell auch alkalischen Erden), welche die Reactionen stören können, entfernt worden sind. Zu diesem Zweck wird die heisse Lösung der Substanz mit kohlensaurem Natrium ausgefällt; unlösliche Substanzen werden entweder mit Sodalösung ausgekocht oder besser mit kohlensaurem Natrium-Kalium geschmolzen und der wässrige Auszug der Schmelze auf Säuren geprüft. Im Filtrat, resp. im wässrigen Auszug der Schmelze wird nach Neutralisation auf die Säuren untersucht. Auf jede Säure wird in einer besonderen Portion der Lösung geprüft.

Allgemeine Reagentien auf die Säuren sind salpetersaures Silber und Chlorbaryum. Die Säuren können durch ihr Verhalten gegen diese Reagentien und durch die Löslichkeitsverhältnisse der durch dieselben entstehenden Niederschläge in Wasser und Salpetersäure in folgende Gruppen eingeteilt werden.

I.		II.		III.		IV.
[AgNO ₃ : Fällung, in verdünnter HNO ₃ unlöslich. (BaCl ₂ : keine Fällung).		AgNO ₃ und BaCl ₂ : Fällungen, in verdünnter HNO ₃ löslich.		AgNO ₃ : keine Fällung.		Feuerbeständige Säuren, die nach Digestion mit Säuren unlöslich zurückbleiben.
A. Fällung auch in concentrirter NO ₃ H unlöslich:	B. Fällung in concentrirter NO ₃ H löslich:	A. Ag-Salz farblos:	B. Ag-Salz gefärbt:	A. BaCl ₂ : weisse Fällung:	B. BaCl ₂ : keine Fällung:	
HCl HBr HJ HCN HClO	H ₂ S	SO ₂ CO ₂ H ₂ C ₂ O ₄ HJO ₃ HBrO ₃ H ₃ BO ₃ H ₄ P ₂ O ₇ HPO ₃ Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	H ₂ PO ₄ H ₂ S ₂ O ₃ CrO ₃ As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	H ₂ SO ₄ HF	HNO ₃ HNO ₂ HClO ₃ HClO ₄	SiO ₂

Tafel 13.

Die charakteristischen Reactionen der wichtigsten Säuren.

Arsenige Säure. Aus salzsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff sofort gelbes Trisulfid, löslich in Schwefelammonium etc. — Silbernitrat fällt gelbes Silbersalz, löslich in Salpetersäure und Ammoniak (?). — Versetzt man eine Arsenitlösung mit Kupfervitriol (?) und Natronlauge im Ueberschuss (?) und erwärmt, so scheidet sich Kupferoxydul ab (?). Unterschied von Arsensäure. — Starke saure Zinnchlorürlösung fällt Arsen.

Arsensäure. Aus salzsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff in der Hitze gelbes Pentasulfid; in der Kälte erst nach einiger Zeit gelbes Trisulfid (?). Unterschied von Phosphorsäure. — Beim Kochen mit angesäuerter Jodkaliumlösung wird Jod frei (?). — Silbernitrat fällt braunrotes Silbersalz, löslich in Salpetersäure und Ammoniak (?). — Arsenatlösungen werden durch Magnesiumsulfat nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak gefällt (?). Unterschied von arseniger Säure. — Arsensäure wird in salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdat beim Erwärmen gefällt (?). — Zinnchlorür fällt Arsen.

Borsäure. Borate geben nach dem Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Flammenreaction; mit Weingeist und etwas concentrirter Schwefelsäure übergossen und angezündet, grüne Flamme (?). Aus Boratlösungen wird die Borsäure durch concentrirte Mineralsäuren in Krystallen abgetrennt. Ein mit salzsaurer Borsäurelösung benetztes Curcumapapier wird nach dem Trocknen rotbraun; durch Ammoniak geht die Färbung in Blauschwarz über.

Bromwasserstoff. Aus trockenen Bromiden entwickelt concentrirte Schwefelsäure ein braunes Gas (?). — Silberlösung

fällt w
unlöslic
Schwefel
Ch
Schwe
Mit Na
von Chl
schied
Säure g
Ch
Lösung
Ch
löslich
nitrat
Schwef
Chrom
Cy
Schwef
mit ver
lösung
lich in
silber.
Vo
Alkalie
Doppel
eisenox
erwärm
aus (?)
Ammon
Uhr gla
Eisench
Es
Schwef
selben
Essigät
Fe
Verdü
Erwär

fällt weissgelbliches Bromsilber, schwer löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure. — Chlorwasser scheidet Brom ab, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit brauner Farbe löslich.

Chlorsäure. Trockene Chlorate geben mit concentrirter Schwefelsäure ein gelbes, explodirendes Gas (?), Vorsicht! — Mit Natronlauge neutralisirte oder alkalische Indigolösung wird von Chloraten erst nach Zusatz von Salzsäure entfärbt (?). Unterschied von unterchloriger Säure. — Silberlösung und schweflige Säure geben Chlorsilber. Unterschied von Salpetersäure.

Chlorwasserstoff. Die salpetersäure Lösung gibt mit Silberlösung Chlorsilber, löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

Chromsäure. Silberlösung fällt rotbraunes Silberchromat, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Chlorbaryum und Bleinitrat fallen gelb (?). Chromate werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Salzsäure etc. zu grünen Chromoxydsalzen reducirt (?). — Grüne Phosphorsalzperle (?).

Cyanwasserstoff. Feste Cyanide entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure brennbares Kohlenoxyd. — Die Lösungen riechen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt nach Blausäure. — Silberlösung fällt weisses Cyansilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak; durch Glühen zerstört, Unterschied von Chlorsilber.

Von den Cyaniden sind in Wasser löslich nur die der Alkalien, alkalischen Erden und das Quecksilbercyanid, sowie viele Doppelcyanide (?). — Versetzt man eine Cyanidlösung mit etwas eisenoxydhaltigem Ferrosalz, einigen Tropfen Natronlauge und erwärmt, so fällt beim Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau aus (?). — Versetzt man einige Tropfen Cyanidlösung mit etwas Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, dampft auf einem Uhrglas zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, so entsteht mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (?).

Essigsäure. Geruch, entwickelt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. — Beim Erwärmen mit etwas Alkohol und demselben Volumen concentrirter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Essigäther auf (?). *Ag₂O₃ Kaliumcyanid*

Ferrocyanwasserstoff. Ferrisalze fällen Berlinerblau (?). — Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus löslichen Salzen beim Erwärmen Blausäure (?). — Nach dem Glühen oder nach dem

Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure (?) erhält man die gewöhnlichen Eisenreactionen.

Ferricyanwasserstoff. Ferrosalze fällen Turnbull's Blau (?). — Im Uebrigen wie Ferrocyanwasserstoff.

Fluorwasserstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln trockene Fluoride ein stark rauchendes, die Schleimhäute angreifendes Gas; das Reagirrohr wird dabei unter Bildung von Siliciumfluorid angegriffen, desgleichen eine mit Wachs überzogene Glasfläche an radirten Stellen matt. — Mit Chlorcalciumlösung entsteht in löslichen Fluoriden ein gelatinöser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag von Fluorcalcium.

Jodwasserstoff. Feste Jodide entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure violette Joddämpfe (?). — Rote rauchende Salpetersäure oder Nitritlösung scheiden aus schwefelsaurer Lösung Jod ab, welches Stärkelösung blau färbt und von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Farbe aufgenommen wird. — Silberlösung fällt gelbes Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Jodsäure. Feste Jodate werden durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert. Unterschied von Chloraten. — Auf Zusatz von Jodkaliumlösung und Schwefelsäure wird Jod frei; auch schweflige Säure macht Jod frei (?). — Silberlösung fällt weisses Silberjodat, aus dessen Lösung in Ammoniak durch schweflige Säure Jodsilber gefällt wird (?). — Baryumjodat schwer löslich.

Kieselsäure. In der Phosphorsalzperle Skelett.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Trockene Silicofluoride entwickeln sowohl mit concentrirter Schwefelsäure als auch beim Glühen für sich Fluorsilicium (?). — Aus einer Lösung der Säure fällen Kaliumsalze irisirendes Kieselfluorkalium, das auf Zusatz von Alkohol dicht wird.

Kohlensäure. Aus Carbonaten entwickeln verdünnte Säuren Kohlendioxyd, welches Kalk- oder Barytwasser trübt.

Oxalsäure. Heisse concentrirte Schwefelsäure entwickelt brennbares Kohlenoxyd und Kohlensäure. — Chlorcalcium fällt krystallinisches Calciumoxalat, löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und Ammoniak. Es kann hier auch Gyps ausfallen. Derselbe löst sich aber in viel warmem Wasser.

Phosphorsäure. Die Orthosäure wird in salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdat gelb gefällt (?). Genau

nach Qu
ammon
linischer
in Salpe
bilden v

— Sal
säurehal
und sch
Berühru
Schüttel
[Zur Erk
fernt od

Sal
wickelt
angesäu
frei gen

Sch
salz- od

Sch
dünn
lösung
tränkter
Chlorba
Aus die
von Sal

— Sch
säure S
lösung
Papierst
bei gel
violette
wasser
oxydirt

Ue
nament
Explosi
Ausnah

nach Qual. Anal. S. 16 auszuführen. — Mit Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag. — Silbersalze fällen gelbes Phosphat, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. — Die Pyro- und Metasäure bilden weisse Silbersalze, letztere coagulirt Eiweiss.

Salpetersäure. Uebergiesst man einige Tropfen einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit mit reiner concentrirter Schwefelsäure und schichtet darauf Eisenvitriollösung, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine gefärbte Zone, die beim Schütteln in der Regel verschwindet (?). — Entfärbt Indigolösung. [Zur Erkennung neben salpetriger Säure muss letztere vorher entfernt oder zerstört werden.]

Salpetrige Säure. Geruch. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus Nittiten rötliche Dämpfe (?). — Aus mit Schwefelsäure angesauerter Jodkaliumlösung wird durch salpetrige Säure Jod frei gemacht. (?).

Schwefelsäure. Chlorbaryum fällt aus verdünnter, schwach salz- oder salpetersaurer Lösung weisses Baryumsulfat.

Schweflige Säure. Geruch. Aus Sulfiden entwickelt verdünnte Schwefelsäure schweflige Säure. — Sie entfärbt Jodlösung (?). — Sie färbt einen mit Mercuronitratlösung getränkten Papierstreifen grau (?). — Aus Sulfidlösungen wird durch Chlorbaryum weisses Baryumsulfat gefällt (?), löslich in Salzsäure. Aus dieser eventuell filtrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure Baryumsulfat ab (?).

Schwefelwasserstoff. Geruch. Aus Sulfiden entwickelt Salzsäure Schwefelwasserstoff. — Er färbt einen mit Bleiacetatlösung (noch empfindlicher mit alkalischer Bleilösung) getränkten Papierstreifen schwarzbraun (?). — Wasserlösliche Sulfide geben bei gehöriger Verdünnung mit Nitroprussidnatrium eine purpuroviolette Färbung. — Aus unlöslichen Sulfiden wird durch Königswasser Schwefel abgeschieden und teilweise zu Schwefelsäure oxydirt.

Ueberchlorsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt reiner namentlich chloresäurefreie Perchlorate ohne (?) Gelbfärbung und Explosion. — Indigolösung wird nicht entfärbt. — Alle Salze, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, sind leicht in Wasser löslich. Zur

Prüfung auf überchlorsaures Kalium krystallisirt man die Substanz aus nicht zu wenig heissem Wasser um.

Unterchlorige Säure. Geruch. Die Salze entwickeln mit verdünnter Salzsäure Chlor und entfärben auch in neutraler oder alkalischer Lösung Indigolösung sofort.

Unterschweflige Säure. Verdünnte Säuren entwickeln aus Thiosulfaten schweflige Säure, während sich gleichzeitig milchig weisser Schwefel abscheidet. — Thiosulfate fallen aus Silberlösung Schwefelsilber, im Filtrat muss sich Schwefelsäure nachweisen lassen (?). — Sie entfärben Jodlösung unter Bildung von tetrathionsaurem Salz (?). — Sie geben mit neutraler Eisenchloridlösung tief violette vergängliche Färbung. Dabei bildet sich ebenfalls tetrathionsaures Salz.

Weinsäure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure und scheidet dabei viel Kohle ab. Beim Verbrennen auf dem Platinblech tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf. — Die Lösungen weinsaurer Salze geben mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag (?), löslich in Essigsäure und kalten Alkalien; die alkalische Lösung trübt sich beim Kochen (?). — Weinsäure Salze geben mit Kaliumsalzen beim Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag von Weinstein (?).