

II. Analytischer Apparat.

§ 7. Zur Ausführung der in das Gebiet der pharmaceutisch- und torensisch-analytischen Chemie einfallenden chemischen Operationen sind mehre Hilfsmittel nothwendig, welche theils in gewissen Apparaten und Instrumenten, theils in solchen chemischen Zubereitungen bestehen, die durch die ausgezeichneten und eigenthümlichen Gegenwirkungen, welche sie auf andere Körper ausüben, zur Erkennung dieser letzteren in zusammengesetzten Verbindungen dienen. — Diese Gegenwirkungen nennt man Reactionen, die Körper, welche sie hervorbringen, aber Reagentien.

Im Nachstehenden folgt nun eine Uebersicht der in obiger Beziehung hierher gehörigen wichtigsten und mehr oder weniger unentbehrlichen Reagentien und Instrumente, nebst Bemerkungen über die zweckmässigste Art der Anwendung.

A. Reagentien.

§ 8. Man unterscheidet allgemeine und specielle Reagentien. Unter *allgemeine Reagentien* versteht man solche, die theils als allgemeine Lösungsmittel (Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure) benutzt werden, theils solche, die gegen eine begränzte Anzahl von Körpern ein gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen, und durch deren Anwendung man bei Untersuchungen von complicirten Verbindungen allgemeine Fingerzeige, bezüglich der möglicherweise vorhandenen Bestandtheile erlangen oder auch diese letzteren in bestimmte Gruppen trennen kann. Dahin gehören besonders die Reagenspapiere, die Chlorwasserstoffsäure, die Schwefelwasserstoffsäure, das wasserstoffschwefelige Schwefelammonium, das kohlen saure Natron, der essigsaure Baryt. — Diese Reagentien müssen in einer bestimmten Reihenfolge und mit Beobachtung bestimmter Regeln (§ 14 u. ff.) angewandt werden, wenn die Schlüsse, zu denen sie führen, sicher sein sollen.

Specielle Reagentien sind diejenigen, welche man zu besondern Prüfungen auf einzelne Körper, auf deren mögliche Gegenwart das eine oder das andere allgemeine Reagens hingewiesen hat, oder auch zur Unterscheidung der durch die allgemeinen Reagentien gegebenen Reactionen, wenn diese auf verschiedene Körper gleichzeitig hinweisen, anwendet.

Einzelne allgemeine Reagentien können in gewissen Fällen auch besondere abgeben, ausserdem gehören vorzugsweise noch dahin die Kleesäure, die Schwefelsäure, die Weinsteinsäure, das Aetzkali, das Aetzammoniak, das kohlen saure Ammoniak, das Kalium-Eisencyanür, und Kalium-Eisencyanid, das Schwefelcyankalium, das Jodkalium, das chromsaure Kali, das salpetersaure Silberoxyd, das Gold- und Platinchlorid, das Zinn- und Eisenchlorür, endlich bei Prüfungen auf trockenem Wege die in § 12 verzeichneten Löthrohrreagentien.

§ 9. Es folgen nun in alphabetischer Reihenfolge (nach dem im ersten Theile zu Grunde gelegten Nomenclaturprincip) diese und einige andere auf gewisse specielle Fälle beschränkte Reagentien.

1. *Acidum aceticum s. acetylicum* (Essigsäure). Die Essigsäure dient als Reagens zur Prüfung des Quecksilberoxyduls (I. § 351), welches, wenn es rein und besonders frei von eingemengtem Calomel und Hahnemann'schem Quecksilberoxydul ist, sich darin ohne Rückstand auflösen muss, dann zur Prüfung des darin ganz unlöslichen Quecksilbermohr's (I. § 363) auf beigemengtes Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, ferner zur Unterscheidung des kleesauren Kalk's von andern in Wasser unlöslichen aber in Essigsäure löslichen Kalksalzen, endlich behufs weiterer Prüfung zum Ansäuern oder Neutralisiren solcher Flüssigkeiten, zu denen man das Zumischen anderer Säuren vermeiden muss. — Auch ist es bemerkenswerth, dass die Trübung der Wismuthoxydlösung durch Wasser durch einen Zusatz von Essigsäure verhindert wird, daher man auch in allen Fällen, wo Wismuth von den durch Schwefelwasserstoff nicht fallbaren Metallen mit Hilfe dieses Reagens aus der Lösung ausgefällt werden soll, die Lösung vorher mit Essigsäure versetzt werden muss, um die bei der nothwendigen Verdünnung eintretende Trübung zu verhindern. Ist viel freie Salpetersäure vorhanden, so wählt man lieber eine Auflösung von essigsaurem Alkali. Die Concentration der zu den genannten Zwecken anzuwendenden Essigsäure, kann die der officinellen Säure sein. Nothwendig ist es aber, dass die Säure chemisch rein sei, was nach der Th. I. § 8. beschriebenen Weise erforscht werden kann.

2. *Acidum fluo-silicicum* (*Fluoridum silicico-hydricum*. Kieselfluorwasserstoffsäure = $3\text{H}^2\text{F}^2 + 2\text{SiF}^6$ Acide phtorhydrique silicé von Orfila). Dieses wenig angewandte Reagens wird besonders benutzt, um Baryt von Kalk und Strontian zu unterscheiden, es bringt nämlich in den Auflösungen der Barytsalze nach einer Weile einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluor-Baryum (= $3\text{BaF}^2 + 2\text{SiF}^6$) hervor, der in freier Salz- und Salpetersäure fast unlöslich ist. In Auflösungen von Strontian- und Kalksalzen findet keine sichtbare Reaction statt. Eine Gypslösung, wozu man ungefähr $\frac{1}{2}$ Kochsalz zugesetzt, macht übrigens dieses Reagens zu den genannten Zwecken entbehrlich. (vergl. § 21. b. γ).

Ausserdem kann die Kieselfluorwasserstoffsäure auch zur Unterscheidung der Kali- und Natronsalze dienen, sie bringt nämlich in den Auflösungen der erstern einen schwerlöslichen Niederschlag von Kieselfluorkalium ($3\text{K}^2\text{F}^2 + \text{SiF}^6$) hervor, während sie die Auflösung der Natronsalze bei starker Verdünnung nicht verändert. Der kaliumhaltige Niederschlag ist jedoch von solcher durchscheinenden gelatinösen Beschaffenheit, dass er, besonders wenn die Kalilösung sehr verdünnt war, fast gar nicht zu bemerken ist. Nur allmählig sondert er sich ab, und kann eigentlich nur daran erkannt werden, dass er weniger durchsichtiger ist, als die über ihm stehende wasserhelle Flüssigkeit, und etwas mit Farben spielt. Nach dem Trocknen bildet er ein weisses Pulver. Die Kieselfluorwasserstoffsäure eignet sich daher mehr zu Trennung des Kalis von gewissen Säuren, welche auf anderem Wege nicht gut isolirt werden können, z. B. Chlorsäure, Ueberchlorsäure, als als qualitatives Reagens, wobei es im erstern Falle sehr zu statten kommt, dass das Kieselfluorkalium von verdünnten Säuren nicht

gelöst wird. Die übrigen Kieselfluormetalle (*Silicio-fluoreta*), selbst Kieselfluorblei und Kieselfluorsilber, lösen sich in Wasser leicht auf.

Man bereitet die Kieselfluorwasserstoffsäure, indem man in einem Kolben mit engem Hals oder auch in einer Weinbouteille ein Gemeng aus gleichen Theilen gepulverten Flusspaths (Fluorcalcium) und gepulverten Kieselsandes, an dessen Stelle man auch 2 Theile Glaspulver anwenden kann, mit soviel concentrirter Schwefelsäure übergießt, um daraus durch Schütteln einen Teig zu machen, in die Mündung des Kolbens dann mittelst eines in Wachs getränkten Korks den kurzen Schenkel eines heberförmigen Glasrohrs luftdicht befestigt, den längern Schenkel aber in ein Gefäß mit Wasser ausmünden lässt, und endlich den Kolben oder die Flasche im Sandbade allmählig erwärmt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gemeng findet eine wechselseitige Zersetzung des Fluorcalciums und der Kieselsäure statt, wodurch schwefelsaurer Kalk (Gyps) und Fluorkiesel gebildet werden (nämlich $3 \text{CaFl}^2 + \text{SiO}^3 + 3\text{SO}^3\text{H}^2\text{O} = 3 \text{CaOSO}^3\text{H}^2\text{O} + \text{SiFl}^6$). Der Gyps förmig entweicht und sich, so wie er mit dem Wasser in Berührung kommt, unter Zerlegung eines Theils des letztern zu $\frac{1}{3}$ in Fluorwasserstoff und Kieselsäure zerlegt (nämlich $3 \text{SiFl}^6 + 3 \text{H}^2\text{O} = (3 \text{H}^2\text{Fl}^2 + 2 \text{SiFl}^6) + \text{SiO}^3$). Der Fluorwasserstoff constituirte mit den unzersetzten $\frac{2}{3}$ des Fluorkiesels die Fluorkieselwasserstoffsäure, welche in dem übrigen Wasser gelöst bleibt, während die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet. Diese letztere würde das Gasleitungsrohr sehr bald verstopfen, wenn man es unmittelbar in dem Wasser wollte ausmünden lassen. Entweder stellt man die Oeffnung der Röhre nahe über die Oberfläche des Wassers, worin das Gas aufgelöst werden soll, während man das Wasser in einer beständigen Bewegung erhält, oder man gießt einige Linien hoch Quecksilber auf den Boden des Gefäßes, welches das Wasser enthalten soll, und senkt die Oeffnung des trocknen Rohrs in dieses Quecksilber, worauf man das Wasser darüber gießt. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es, wie oben angegeben, zersetzt wird. Das Quecksilber verhindert die Berührung des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während der Operation geschieht es sehr leicht, dass sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerrührt werden, wobei man sich aber sehr hüten muss, die Mündung der Röhre aus dem Quecksilber zu bringen. Die Flüssigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallerte verwandelt, welche man auf ein Seihetuch von reinem und starken Leinen bringt; die Säure fließt ab und die Masse wird ausgepresst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustand in Wasser so auflöslich ist, dass die abgeseihete saure Flüssigkeit dadurch einen Ueberschuss an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern bloß in Wasser gelöst wäre. — Die verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure kann durch Abdunstung bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden, darüber hinaus wird sie aber zersetzt und lässt Fluorkieselgas entweichen, während die Flüs-

sigkeit immer reicher an Fluorwasserstoff wird. Glas wird von der Kieselfluorwasserstoffsäure nicht angegriffen, lässt man sie aber auf Glas verdampfen, so wird letzteres stark geätzt, indem nämlich der Fluorkiesel in Gasform entweicht, und die Fluorwasserstoffsäure zurückbleibt, welche das Glas angreift. Wenn man daher prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, so braucht man blos, einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspülen, welches dann einen nicht wegzuwuschenden Fleck hinterlässt. Die flüssige Säure hat einen reinen sauren, durch nichts besonders ausgezeichneten Geschmack, im möglichst concentrirten Zustande raucht sie schwach an der Luft; ihr ausgezeichnetester Character ist aber, wie schon erwähnt, mit Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, gallertartige Niederschläge, und mit Barytsalzen einen krystallinischen Niederschlag zu geben, welche Verbindungen sind, worin der Wasserstoff der Säure durch entsprechende Aequivalente vom Alkalimetall ersetzt wird.

3. *Acidum hydrothionicum s. Sulfidum hydricum*. Die Hydrothionsäure dient bei qualitativen Untersuchungen, um die Gegenwart gewisser Metalle in Auflösungen zu erkennen, indem nämlich viele derselben dadurch in Schwefelmetalle verwandelt und unter gewissen Verhältnissen mit der einem jeden von diesen letztern eigenthümlichen Farbe niedergeschlagen werden. Nämlich:

- a. Eisen
- b. Kobalt
- c. Nickel
- d. Uran
- e. Zink weiss.
- f. Mangan weiss, mit einem Stich ins Röthliche.

Die Fällung findet nur in neutralen und in alkalischen (bei Zink auch in schwachsauren) Lösungen statt. Bei stark vorwaltender unorganischer Säure geschieht keine Fällung, nur dass in eisenoxydhaltiger Flüssigkeit das Eisenoxyd unter Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens zu Oxydul reducirt wird. Saure mineral-saure Eisen- und Zinklösungen, weniger die übrigen, werden nach dem Zusatze von essigsaurem Alkali durch Schwefelwasserstoff gefällt, weil hierdurch das mineral-saure Metallsalz in essigsaures Salz verwandelt worden ist.

- g. Blei braun oder schwarz,
- h. Wismuth eben so,
- i. Kupfer braun,
- k. Kadmium gelb,
- l. Silber schwarz,
- m. Quecksilber schwarz.

Die Fällung findet in neutralen, alkalischen und sauren Flüssigkeiten ohne Unterschied statt.

- n. Gold
- o. Platin
- p. Arsen citrongelb,
- q. Zinn blassgelb oder braun, je nachdem das Zinn als Oxyd oder als Oxydul in der Flüssigkeit vorhanden,

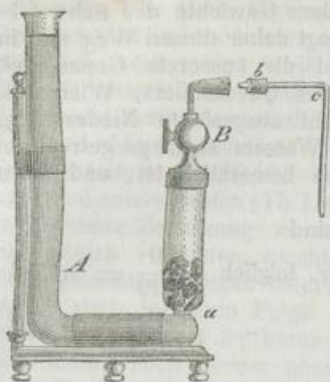
r. Antimon orangegelb.

Die Fällung findet in neutralen und sauren, nicht in alkalischen Flüssigkeiten statt, ausser beim Zinn, wenn es als Oxydul vorhanden ist.

Bei diesen Prüfungen hat man darauf zu sehen, dass das Reagens immer in solcher Menge angewandt werde, dass der Geruch darnach stark vorherrscht, auch darf man nicht ausser Acht lassen, dass der Schwefelwasserstoff durch Flüssigkeiten, welche Eisenoxyd, freies Chlor, Jod, freie schwefelige Säure, salpeterige Säure, freie Jod-, Chlor- und Bromsäure enthalten, eine Zerlegung erleidet; es wird Schwefel abgeschieden, und es tritt nicht eher eine vollkommene Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die in der, der Prüfung unterworfenen, Flüssigkeit möglicher Weise enthaltenen Metalle ein, als bis jene zersetzenden Ursachen aufgehoben sind, d. h. bis das Eisenoxyd in Eisenoxydul, das freie Chlor und Jod in Chlor- und Jodwasserstoff, die schwefelige Säure in Schwefel und Wasser, die salpetrige Säure in Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniak, die Chlor-, Jod- und Bromsäure in Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff und Wasser umgewandelt sind. Sogar Salpetersäure, wenn die Flüssigkeit nicht sehr stark verdünnt ist, veranlasst eine Zersetzung eines Theils des Schwefelwasserstoffs und Bildung von etwas Schwefelsäure und Ammoniak, daher man, besonders bei quantitativen Untersuchungen, es gern vermeidet, salpetersaure Auflösungen mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Man treibt die Salpetersäure entweder durch Salz- oder Schwefelsäure aus, wodurch man Salz- oder schwefelsaure Lösungen erhält, oder man versetzt die salpetersaure Flüssigkeit mit essigsaurem Natron, wodurch die Salpetersäure an das Natron übergeführt und demnach gebunden wird. Letzteres darf jedoch nur dann geschehen, wenn die Flüssigkeit keins der unter a. b. c. d. e. genannten Metalle enthält.

Bei qualitativen Prüfungen wendet man den Schwefelwasserstoff gewöhnlich als wässrige Auflösung (Th. I. § 35.) an, wo aber die zu prüfende Flüssigkeit stark verdünnt ist, oder der Metallgehalt einer Flüssigkeit Behufs weiterer Prüfung vollständig ausgefällt werden soll, ist es nothwendig, das Reagens in Gasform anzuwenden. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases geschieht am einfachsten folgendermassen. Man nimmt ein gewöhnliches zwei Unzen Wasser fassendes Medicinglas, bringt darin eine Drachme Schwefeleisen in erbsengrossen Stücken, und passt in die Mündung des Glases einen gut schliessenden durchbohrten Pfropfen, durch welchen der kürzere Scheitel einer kleinen heberförmigen gebogenen Röhre von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie Durchmesser geführt ist. Bedarf man nun des Schwefelwasserstoffgases, so nimmt man den Pfropfen aus dem Glase heraus, giesst etwas weniges, mit der sechsfachen Menge Wassers verdünnte Schwefelsäure hinein, und passt den Pfropfen wieder auf, worauf alsbald die Gasentwicklung ihren Anfang nimmt. Nach vollbrachter Prüfung giesst man die saure Flüssigkeit vom rückständigen Schwefeleisen ab, spült es mit etwas Wasser aus und reinigt die Gasleitungsröhre mittelst einer Federfahne und etwas destillirten Wassers. Bei dem nächsten Versuche hat man weiter nichts zu thun, als von Neuem etwas verdünnte Schwefelsäure in das Entbindungsgläschen zu giessen; übrigens ist es auch sehr zweck-

mässig, mehrere Gasleitungsröhrchen mit passenden Pfropfen vorrätig



zu haben. — Für häufigen und dabei unterbrochenen Gebrauch von Schwefelwasserstoffgas ist der in der nebenstehenden Figur dargestellte Apparat sehr passend. Derselbe besteht in einem heberförmig gebogenen Glasrohr *A* von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll innerer Weite, dessen kürzerer Schenkel bei *a* bis zu ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll verengert ist, das Ende dieses letztern ist mit einem messingenen Ringe eingefasst, welcher oberhalb mit einem nach einwärts überschlagenden Rand und ausserhalb mit Schraubenwindungen versehen ist, um den Hahn *B* luftdicht,

mittels eines auf dem überschlagenden Rande gelegten Lederringes, aufschrauben zu können. Das äussere röhrenförmige Ende des Hahns, welches bestimmt ist, den an die Gasleitungsröhre *C* befestigten Pfropfen *b* aufzunehmen, ist bei der Mündung etwas trichterförmig erweitert. Beim Gebrauche wird ein ganzes Stück Schwefeleisen, etwa von der Grösse einer Nuss, in den kurzen Schenkel oberhalb *a* entweder ohne sonstige andere Unterlage, oder auch auf einem vorher hineingebrachten durchbohrten Uhrglase, gelegt, die Hahnvorrichtung dann fest aufgeschraubt, und endlich verdünnte Schwefelsäure in den offenen längeren Schenkel gegossen. Man öffnet vorsichtig den Hahn, lässt die Flüssigkeit bis über *a* aufsteigen, und verschliesst nun den Hahn von Neuem. Der kurze Schenkel des Apparats füllt sich schnell mit Schwefelwasserstoffgas, welches die Flüssigkeit bald unterhalb des Schwefeleisens herabdrückt, und so dem Weiteraufgelöstwerden Schranken setzt, bis durch Oeffnen des Hahns und Fortströmen des Gases in die damit zu behandelnde Flüssigkeit die Berührung von Neuem eintritt. Damit aber in keinem Falle beim etwaigen Aufhören der Gasentwicklung bei geöffnetem Hahne, die saure Eisenauflösung in diesen letzteren dringen könne, darf man nie mehr verdünnte Säure in den Apparat giessen, als zur Anfüllung desselben bis oberhalb der verengten Stelle hinreicht. — Um sicher zu sein, dass nichts von der schwefelsauren Flüssigkeit mechanisch mit übergeführt werde, hat man nur nöthig, anstatt des Rohres *C* ein anderes, dessen horizontaler Schenkel zu einer Kugel aufgeblasen ist, anzuwenden. In dieser Kugel lagert sich die mit dem Glase aufgespritzte Flüssigkeit ab.

Die durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschläge sind hydratische Schwefelmetalle, welche in Berührung mit der Luft oder lufthaltigem Wasser meistens durch Absorption von Sauerstoff sich leicht oxydiren, und so in dem Aussüswasser theilweise auflöslich werden. Man verhindert dieses, indem man zum Aussüssen nicht destillirtes Wasser, sondern Schwefelwasserstoffwasser anwendet^{*)}. Aus

^{*)} Nur beim Schwefelantimon und Schwefelarsen ist es besser, das Aussüssen mit frisch ausgekochtem Wasser vorzunehmen, weil diese Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoffwasser nicht ganz unlöslich sind.

demselben Grunde ist es bei quantitativen Analysen selten thunlich, die Menge des vorhandenen Metalles aus dem Gewichte des Schwefelmetallniederschlag zu berechnen. Man pflegt daher diesen Weg nur in einzelnen Fallen einzuschlagen, wo nicht die äusserste Genauigkeit erfordert wird, so bei der Bestimmung des Quecksilbers, Wismuths, Arsens, Antimons, Cadmiums. Der wohl ausgesüsste Niederschlag muss bei der Temperatur des siedenden Wassers so lange getrocknet werden, als noch eine Gewichtsabnahme bemerklich ist, und dann schnell gewogen werden.

a. 100 Theile Schwefelquecksilber sind

$$= 86,29 \text{ metallischem Quecksilber, folglich } \frac{100}{86,29} = 1,1588$$

$$= 93,105 \text{ Quecksilberoxyd, } - \frac{100}{93,105} = 1,074$$

b. 100 Theile Schwefelwismuth sind

$$= 18,51 \text{ Wismuthmetall, folglich } \frac{100}{81,51} = 1,2268$$

$$= 90,69 \text{ Wismuthoxyd, } - \frac{100}{90,69} = 1,1026$$

c. 100 Theile Schwefelarsen (As^2S^3) sind

$$= 60,90 \text{ Arsenmetall, folglich } \frac{100}{60,90} = 1,642$$

$$= 80,33 \text{ arseniger Säure } - \frac{100}{80,33} = 1,1203$$

d. 100 Schwefelantimon (Sb^2S^3) sind

$$= 72,77 \text{ Antimonmetall, folglich } \frac{100}{72,77} = 1,372$$

$$= 86,30 \text{ Antimonoxyd, } - \frac{100}{86,30} = 1,158$$

$$= 197,95 \text{ Brechweinstein, } - \frac{197,95}{100} = 1,9795$$

e. 100 Theile Schwefelcadmium (CdS) sind

$$= 77,60 \text{ Cadmiummetall, folglich } \frac{100}{77,60} = 1,288$$

$$= 88,73 \text{ Cadmiumoxyd, } - \frac{100}{88,73} = 1,127$$

1,1588; 1,074; 1,2268; 1,1026; 1,642; 1,1203; 1,372; 1,158; 1,288; 1,127 sind also die Zahlen, womit resp. jede Menge von gewonnenem Schwefelquecksilber, Schwefelwismuth, arsenigem Sulfid, antimonigem Sulfid und Schwefelcadmium dividirt werden muss, um als Quotient die entsprechende Menge Quecksilbermetall, Quecksilberoxyd, Wismuthmetall, Wismuthoxyd, Arsenmetall, arsenige Säure, Antimonmetall, Antimonoxyd, Cadmiummetall und Cadmiumoxyd zu finden. 1,9795 ist aber die Zahl, womit irgend eine Menge gewonnenes antimoniges Sulfid multiplicirt wird, um die entsprechende Menge Brechweinstein zu erhalten. Es habe z. B. eine Brechweinsteinlösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 2,7 Gran vollkommen trocknes Schwe-

felantimon geliefert, so ergiebt dieses $2,7 \times 1,9795 = 5,34$ oder sehr nahe $5\frac{1}{3}$ Gran Brechweinstein in der gefällten Flüssigkeit. Das Resultat fällt indess immer um eine geringe Menge höher aus, als es eigentlich sein sollte, weil die gleichzeitige Fällung einer geringen Menge Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff durch Einwirkung der Luft nicht vermieden werden kann.

4. *Acidum iodicum*. (Jodsäure = J_2O_5). Die Jodsäure ist das zweckmässigste Mittel, um das Morphin von den übrigen Pflanzenalkalien zu unterscheiden (Th. I. § 457.), denn während diese letzteren, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden, mit der Jodsäure zu jodsauren Salzen sich verbinden, macht das Morphin eine Ausnahme hiervon. Beim Zusammenbringen beider Körper findet eine wechselseitige Zerlegung statt, in deren Folge Jod frei wird, welches sowohl am Geruche, als auch an der braunen Färbung der Flüssigkeit erkannt werden kann, noch besser aber, wenn die verdünnte Jodsäure vor dem Zusatze des auf Morphin zu prüfenden Körpers mit etwas Stärkekleister vermischt worden — es tritt bald die das freie Jod charakterisirende blaue Färbung hervor, wenn der fragliche Körper Morphin enthielt, vorausgesetzt nämlich, dass der geprüfte Körper an und für sich frei ist von anderweitigen, die Jodsäure in ähnlicher Weise reducirenden, anorganischen Verbindungen, z. B. schwefelige Säure, Hydrothionsäure. — Ausserdem kann auch ein Gemisch von Jodsäure und Stärkekleister auf Papier gestrichen zur Erkennung der schwefeligen und sogar auch der Schwefelsäure dienen, in sofern diese letztere nämlich beim Erhitzen mit Kupferfeile schwefelige Säure liefert, und ebenso auch, wenn sie bei hoher Temperatur mittelst verwitterter Borsäure aus irgend einem schwefelsauren Salz ausgetrieben wird (vgl. V.B.).

Die Jodsäure wird bereitet, indem man in einem Kolben mit langem aber engen Halse 1 Theil Jod mit 5 Theilen höchst concentrirter Salpetersäure von 1,5 spec. Gewichts übergiesst und das Gemenge im Sandbade bis zum vollständigen Verschwinden des Jods erhitzt. Man giesst die saure Flüssigkeit nebst der abgeschiedenen krystallinischen Säure in ein Porcellanschälchen und lässt im Sandbad über der Weingeistlampe an einem Orte, wo die entweichende Salpetersäure nicht lästig fällt, vollends eintrocknen. Die rückständige Säure wird in Wasser gelöst und als flüssige Jodsäure aufbewahrt. Die Auflösung ist farblos, röthet stark Lackmuspapier und bleicht es nach einiger Zeit, sie schmeckt sauer und wird, bei nicht allzugrosser Verdünnung, durch Alkohol gefällt. Sie wird durch leicht oxydirbare Körper, als schwefelige Säure, Hydrothionsäure, organische Materien, bald reducirt.

5. *Acidum muriaticum s. chlorhydricum*. Die Salzsäure ist eine der angewandtesten Reagentien, sie dient nicht allein zur Entdeckung des Silbers (Th. I. § 149), Quecksilberoxyduls (a. a. O. § 321), Bleioxyds (a. a. O. § 514), der Kohlensäure (§ 20) und des freien Ammoniaks (§ 23. I. a.), sondern auch zur Auflösung der meisten in Wasser unlöslichen Substanzen Behufs weiterer Untersuchung. Auch bedient man sich gewöhnlich der Salzsäure, wenn eine neutrale oder alkalische Lösung, behufs der Prüfung durch Schwefelwasserstoff, sauer gemacht

werden soll, und nur in den Fällen, wo die Salzsäure hindernde Reactionen herbeiführen würde, ist es besser, eine andere Säure, etwa Essigsäure oder Salpetersäure, anzuwenden. Bei quantitativen Untersuchungen wird die Salzsäure stets zur quantitativen Bestimmung des Silbers (§ 52) und in vielen Fällen auch des Quecksilbers (§ 51) angewandt, indem man mittelst derselben das Silber als Silberchlorid und das Quecksilber als Quecksilberchlorür niederschlägt, und aus dem Gewichte der Niederschläge die Menge der gesuchten Körper berechnet.

a. 1 MG. Chlorsilber $\frac{1}{2}$ = $\frac{1794,257}{1351,607}$ enthält 1 MG. Silber = 1351,607, folglich giebt $\frac{1794,257}{1351,607}$ als Quotient die Zahl 1,327,

womit jede gegebene Menge Chlorsilber dividirt werden muss, um die entsprechende Menge metallischen Silbers zu erhalten.

b. 1 MG. Quecksilberchlorür = $\frac{2974,294}{2531,645}$ enthält 1 Doppelmi-

schungsgewicht Quecksilber = 2531,645, folglich $\frac{2974,294}{2531,645}$

= 1,174 als Divisor des gewonnenen Quecksilberchlorürs, um

die entsprechende Menge metallischen Quecksilbers zu erhalten.

Man gebraucht die Salzsäure in solchem concentrirten Zustande, wie sie Behufs der medicinischen Anwendung in den Officinen vorrätzig gehalten wird, auch muss sie dieselben Beweise der Reinheit darbieten (Th. I. § 46).

6. *Acidum nitricum*. (Salpetersäure). Die Salpetersäure dient als Auflösungsmittel der in Wasser und Chlorwasserstoffsäure unauflöslischen Substanzen, besonders aber der gediegenen Metalle und Metallcompositionen, von denen nur wenige (z. B. die sehr goldreichen) der auflösenden oder oxydirenden Wirkung dieser Säure widerstehen; ferner wird dieselbe Säure zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wo die Dazwischenkunft von Salzsäure vermieden werden muss (z. B. Silberoxyd-, bleioxyd- und quecksilberoxydhaltige), und in vielen andern Fällen der anorganischen Analyse benutzt. — Auch dient diese Säure zur Erkennung einiger Pflanzenalkalien, welche davon unter auffallenden Färbungen zerlegt werden, wie z. B. Morphin, Strychnin, und eben so auch der Harnsäure in den Harnsteinen und anderen thierischen Concrementen. Die als Reagens anzuwendende Salpetersäure muss dieselben Zeichen der Reinheit darbieten, welche in Th. I. § 51. beschrieben worden sind, und eine Concentration von mindestens 1,20 besitzen. In einigen Fällen wird sie vor der Anwendung stark verdünnt, besonders wenn sie als Ansäuerungsmittel von Flüssigkeiten, welche Baryt-, Blei- und Silbersalze enthalten, oder welche mit Schwefelwasserstoff geprüft werden sollen, benutzt wird. Nur um Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, wird rauchende Salpetersäure angewandt, welche aber ebenfalls chlorfrei sein muss.

7. *Acidum nitrico-muriaticum s. Aqua regis*. Das Königswasser ist eine Mischung aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theile Salpetersäure und dient zur Auflösung solcher Körper, welche in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure allein unlöslich sind (Zinnober, Kalomel, Gold, Pla-

(tin u. a.). Das lösende Medium darin ist Chlor, welches durch eine wechselseitige Zersetzung der Salzsäure und der Salpetersäure frei wird, und es werden daher auch nur solche Körper durch Königswasser aufgelöst, welche mit Chlor lösliche Verbindungen erzeugen, und mit Hülfe dieses Mittels darin verwandelt werden können. Die in blosser Salzsäure und Salpetersäure nicht auflöselichen Silberverbindungen (Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber, jod- und bromsaures Silberoxyd) werden vom Königswasser natürlicherweise ebenfalls nicht gelöst, sondern wie von der Salzsäure allein nur in Chlorsilber verwandelt. — Man wendet das Königswasser auch an, um in einer Metallauflösung, z. B. von Eisen, eine niedere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln.

8. *Acidum oxalicum*. (Klee- oder Oxalsäure.) Eine wässrige Lösung von Klee- oder Oxalsäure, welche in den meisten Fällen auch durch eine Auflösung von saurem klee- oder oxalsaurem Kali (Sauerklee- oder Oxalsalz) vertreten werden kann, wird besonders zur Entdeckung des Kalks (§ 21.) in neutralen oder auch ammoniakalischen, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium von allen schweren Metallen befreiten, Lösungen, worin sie bei Anwesenheit von Kalk einen unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk erzeugt, angewandt. Bei Vorhandensein von Magnesia muss die zu prüfende Flüssigkeit vorher mit Salmiaklösung oder auch etwas Essigsäure versetzt werden, um die Fällung von oxalsaurem Talkerde zu verhindern. Bei Anwesenheit von Baryt muss dieser, wenn er als vorwaltender Bestandtheil vorhanden, vorher mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Kali entfernt werden, sonst reicht es aber auch hin, die zu prüfende Flüssigkeit stark zu verdünnen oder durch freie Essigsäure stark sauer zu machen, indem auch hier die Fällung von oxalsaurem Baryt, aber nicht die von oxalsaurem Kalk verhindert wird. Bei Anwesenheit von viel Weinstein- oder Oxalsäure, gleichviel gebundener oder ungebundener, wird Kalkgehalt durch Klee- oder Oxalsäure nicht angezeigt, daher die Untauglichkeit des klee- oder oxalsauren Ammoniaks zur absoluten Prüfung des Weinsteins.

Die Oxalsäure wird auch bei quantitativen Untersuchungen Behufs der vollständigen Ausfällung der Kalkerde (§ 21) und des Bleioxyds (§ 48.) angewandt. Die oxalsauren Niederschläge werden dann durch vorsichtiges Glühen, der erste in kohlen- oder oxalsauren Kalk, der letztere in Bleioxyd umgewandelt, und aus dem Gewichte der Glührückstände die entsprechenden Mengen metallischen Bleies und Aetzkalkes berechnet.

a. Das Bleioxyd enthält in 100 Theilen 92,83 Th. Blei, folglich

$$\frac{100}{92,83} = 1,077 \text{ als Divisor des gewonnenen Bleioxyds um die}$$

entsprechende Menge metallischen Bleies zu erhalten.

b. Der kohlen- oder oxalsaure Kalk enthält in 100 Theilen 56,29 Kalk, folglich

$$\frac{100}{56,29} = 1,7765 \text{ als Divisor des gewonnenen kohlen- oder oxalsauren Kalks um die}$$

entsprechende Menge reinen Kalks zu erhalten.

Die als Reagens anzuwendende Klee- oder Oxalsäure muss chemisch rein sein,

was man daraus erkennt, dass sie beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Rückstand fortgeht; dass die wässrige Auflösung, nachdem sie mit etwas reiner Salpetersäure versetzt worden, weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersauren Baryt irgend eine Trübung erleidet, endlich, dass die mit reinem kohlelsauren Natron neutralisirte Flüssigkeit beim Verdunsten und nachherigen Glühen einen Rückstand hinterlässt, welcher mit Wasser aufgenommen und mit Essigsäure etwas übersättigt eine Flüssigkeit liefert, worin aufgelöster salzsaurer Kalk keine Trübung verursacht — das Letztere würde Phosphorsäure zu erkennen geben, vorausgesetzt nämlich, dass die vorbenannten Reagentien keine Reaction hervorgebracht.

9. *Acidum sulfuricum*. Die Schwefelsäure wird sowohl im concentrirten, als auch im verdünnten Zustande als Reagens angewandt. Die concentrirte Säure dient unmittelbar zur Erkennung der Borsäure (Th. I. § 17), Flusssäure (§ 28), Salpetersäure (Th. I. § 52), Essigsäure (Th. I. § 9), des Broms (Th. I. § 200) und Jods (Th. I. § 370) in salzigen Verbindungen, ausserdem noch unmittelbar zur Erkennung des Brucins (Th. I. § 203) und des Salicins (Th. I. § 529) und zur Prüfung des Strychnins (Th. I. § 573) und der Chinaalkaloide (Th. I. § 238). Die mit 6—8 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Baryts (§ 37), Strontians, Kalks (§ 39) und Bleioxyds (§ 48), endlich zur Entwicklung von Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas und zur Austreibung der flüchtigen Säuren Behufs der Erzeugung schwefelsaurer Salze. — Die quantitative Bestimmung der obengenannten Basen mittelst der Schwefelsäure geschieht aus der Menge des entstandenen schwefelsauren Salzes.

a. 100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 65,63 Baryt, folglich $\frac{100}{65,63} = 1,5237$.

b. 100 Theile schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalk, folglich $\frac{100}{41,53} = 2,4707$.

c. 100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten 56,36 Strontian, folglich $\frac{100}{56,36} = 1,774$.

d. 100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,56 Bleioxyd, also $\frac{100}{73,56} = 1,359$.

1,5237, 2,4707, 1,774, 1,359 stellen demnach die Zahlen dar, womit die Gewichtsmengen der respectiven schwefelsauren Salze dividirt werden müssen, um die entsprechenden Gewichtsmengen von den gesuchten Basen zu erhalten.

Die als Reagens anzuwendende Schwefelsäure muss chemisch-rein sein, was nach der in Th. I. § 70 angegebenen Weise erforscht wird.

10. *Acidum sulfurosum*. (Schwefelige Säure.) Man erhitzt in einem passenden Kolben im Sandbade ein breiiges Gemisch aus grobem Kohlenpulver und concentrirter Schwefelsäure, und leitet das sich

entwickelnde Gas in destillirtes Wasser und bewahrt das möglichst gesättigte Wasser in einem vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrten Gefäss auf. Man gebraucht die schwefelige Säure theils unmittelbar um die Arsensäure zu arseniger Säure, und die Jodsäure zu Jod zu reduciren, theils mittelbar in Verbindung mit Chlorbaryum zur Erkennung des Chlors (Th. I. § 46), in Verbindung mit schwefelsaurem Kupferoxyd zur Bestimmung des Jods (§ 69) in Verbindung mit Jodwasserstoff zur Bestimmung des Kupfers (§ 50).

11. *Acidum tartaricum s. tartrylicum*. Die Weinsteinensäure dient zur Erkennung des Kalis in in Wasser löslichen Verbindungen, woraus vorher mittelst kohlen-sauren Natrons alle Substanzen entfernt worden sind, durch welche ähnliche Reactionen verursacht werden könnten (Th. I. § 374). Auch wird die Weinsteinensäure der Auflösung gewisser Basen zugesetzt, um deren Fällung beim Verdünnen mit Wasser (Antimonoxyd) oder beim Versetzen mit Alkalien (Eisenoxyd, Thonerde) zu verhindern.

Die Weinsteinensäure als Reagens muss chemisch-rein sein, was sich aus ihrer vollständigen Auflöslichkeit in reinem Weingeist, der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen und fortgesetzten Glühen auf Platinblech, endlich dem Nichtgetrübtwerden durch verdünnte Barytlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser, letzteres sowohl vor, als nach der Neutralisation mit Aetzammoniak. — Sie wird in concentrirter Auflösung vorrätzig gehalten.

Sämmtliche Säuren müssen in Gläsern mit gut eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung der organischen Säuren (Kleesäure, Weinsteinensäure) darf nicht zu lange aufbewahrt werden, da sich die Lösung allmählig zersetzt.

12. *Aqua*. Das Wasser ist wohl das angewandteste aller Reagentien, da es fast bei jeder Untersuchung gebraucht wird, und zwar am häufigsten als Auflösungs- und Verdünnungsmittel; zuweilen dient es aber auch unmittelbar als Reagens, so zur Erkennung des Wismuths in Auflösungen (Th. I. § 195), und zur Prüfung der flüssigen Spiessglanzbutter (Th. I. § 549). — Man wendet stets destillirtes Wasser von vollkommener chemischer Reinheit an, welche sich daraus ergibt, dass es weder durch einen Tropfen Lackmustrinctur geröthet, noch durch Schwefelwasserstoffwasser, Silberoxyd- und Barytlösung, noch durch Aetzammoniak, sowohl vor als nach dem Zusatze von etwas Oxalsäure, irgend eine Reaction erleidet, ferner: dass es beim Verdunsten von etwa 50—100 Granen in einem reinen Platintiegel keinen Rückstand hinterlässt. Die Prüfung auf Ammoniak, welches bei der Destillation des Wassers, wenn nicht etwas Alaun zugesetzt wird, mit übergeht, und nicht selten auch eine Verunreinigung des Wassers durch Kupfer veranlasst, wird wie in § 73 q angegeben, erforscht. Ausserdem giebt sich auch ein Ammoniakgehalt durch die Trübung zu erkennen, welche beim Zusatze eines Tropfen aufgelösten neutralen essigsauren Bleioxyds in solchem Wasser hervorgebracht wird, vorausgesetzt, dass das Wasser übrigens rein sei. Wird das Wasser durch das genannte Reagens nicht getrübt, wohl aber durch basisch-essigsaures Bleioxyd (Bleiessig), so rührt dies von Kohlensäure her.

13. *Aqua Calcaria*. (Kalkwasser.) Das Kalkwasser dient zur Entdeckung freier (und gebundener) Kohlensäure in Mineralwässern (§ 73 c.) und in Luftgemengen, sowie auch zur Prüfung der flüssigen Aetzalkalien auf Kohlensäuregehalt und endlich zur Unterscheidung von Trauben-, Weinstein- und Citronensäure. Wird nämlich Kalkwasser zur wässrigen Lösung dieser Säuren in solcher Menge zugesetzt, dass die Mischung alkalisch reagirt, so entstehen in den Lösungen der Traubensäure und der Weinsteinsäure schon in der Kälte weisse Niederschläge, von denen der erstere sowohl in überschüssiger Traubensäure, als auch in Salmiaklösung unlöslich ist, der letztere aber sowohl durch einen Ueberschuss an Weinsteinsäure, als auch durch Salmiaklösung leicht aufgenommen wird. In der Lösung der Citronensäure entsteht der Niederschlag erst beim Erwärmen und verschwindet beim Erkalten wieder. — Die Kennzeichen der Güte des Reagens sind dieselben, welche in Th. I. § 218 angegeben worden sind. Es muss in einem Glase mit gut eingeriebenem Stöpsel, welcher mit etwas Talg bestrichen ist, vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt werden, gegenfalls es durch Absorption von Kohlensäure untauglich wird.

14. *Aqua chlorata*. (Chlorwasser.) Eine gesättigte Auflösung von Chlorgas in Wasser (Th. I. § 243) dient als Entfärbungsmittel organischer Farbstoffe (§ 15), als Entdeckungsmittel des Jod's (Th. I. § 370), um Metalle, besonders Eisen, auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, endlich zur Entdeckung der schwefeligen Säure, zu welchem letzteren Zwecke es besonders vollkommen frei von Schwefelsäure sein muss, was man am besten daran erkennt, dass es sich ohne Trübung mit Chlorbaryumlösung vermischen lässt.

15. *Ammonium aceticum*. (essigsäures Ammoniak.) Wenn essigsäures Ammonium mit einer Auflösung irgend eines mineral-sauren (schwefel-, salpeter- oder salzsauren) Erd- oder Metalloxydsalzes vermischt wird, so findet ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, in Folge dessen die Mineralsäure an das Alkali und die Essigsäure an die erdige oder metallische Base übergeht. Das neu entstandene essigsäure Erd- oder Metallsalz zeigt nun in Folge der weit geringeren Anziehung, welche zwischen der Essigsäure und der Basis obwaltet, gegen gewisse Reagentien ein Verhalten, welches von dem des ursprünglichen Salzes sehr abweicht und gewisse Scheidungsarten möglich macht, welche sonst nicht anwendbar sind. So werden z. B. Eisen-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd durch Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus ihren Verbindungen mit Mineralsäuren nicht abgeschieden, dieses findet aber sogleich mehr oder weniger vollständig statt, wenn die mineral-saure Auflösung mit essigsäurem Ammonium vermischt wird. Eisenoxyd- und Thonerde, deren mineral-saure Auflösungen durch Kochen nicht zersetzt werden, werden vollständig niedergeschlagen, wenn diese Auflösungen, hinreichend verdünnt, mit essigsäurem Ammonium versetzt werden und die Mischung, welche beim Eisenoxyd sogleich eine tief braunrothe Farbe, die Farbe des essigsäuren Eisenoxyd's, annimmt, eine Zeitlang gekocht wird. Dieses Verhalten der Thonerde- und Eisenoxyd-salze giebt ein leichtes Mittel an die Hand, diese Basen von den alkalischen Erden und den übrigen durch Schwe-

felwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalloxyden zu trennen. Wismuthoxyd, welches aus der salpetersauren Auflösung durch Kochsalz nur unvollständig gefällt werden kann, fällt vollständig nieder, wenn die salpetersaure Flüssigkeit vorher mit einer hinreichenden Menge essigsaurer Ammoniak versetzt worden. Ferner, befindet man sich in dem Falle aus einer salpetersauren Bleioxydlösung das Blei mittelst Schwefelwasserstoffs auszufällen, so ist es von Wichtigkeit, das salpetersaure Bleisalz vorher durch Zusatz von essigsaurer Ammoniaklösung in essigsaurer Salz zu verwandeln, um dadurch die Bildung von Schwefelsäure zu vermeiden, welche in Folge einer Wechselwirkung zwischen der freien Salpetersäure und dem Schwefelwasserstoff stattfinden, und die quantitative Bestimmung des Bleies ungenau machen würde, wenn z. B. gleichzeitig mit dem Bleioxyd sich auch Baryt in der Auflösung befände. — Da bei allen diesen Anwendungen des essigsaurer Ammoniums die Menge, welche man davon anwendet, der Menge der vorhandenen Mineralsäure entsprechen muss, so ist es auch nothwendig, dass die vorräthige Solution eine bestimmte Concentration besitze, am besten gebraucht man die officinelle essigsaurer Ammoniakflüssigkeit, welche gegen 3 Procent Ammoniak enthält; auch muss dasselbe chemisch rein sein, daher nach der Ansäuerung durch Salpetersäure weder durch Baryt-, noch durch Silbersolution irgend eine Trübung erleiden, eben so auch nicht vor der Ansäuerung durch Schwefelwasserstoffwasser und aufgelöstes kohlensaures Natron.

16. *Ammonium causticum.* (Aetzammoniak.) Man gebraucht die Aetzammoniakflüssigkeit besonders zur Neutralisation saurer Flüssigkeiten behufs weiterer Untersuchung, dann um mehrere Basen von einander zu unterscheiden und zu trennen. Viele Salzbasen werden nämlich durch Ammoniak aus ihren Auflösungen unbedingt, andere nur theil- und bedingungsweise, und noch andere gar nicht gefällt; zu diesen letzteren gehören die Alkalien, die in Wasser löslichen Salze der alkalischen Erden und Nickeloxyd. Zu den Basen, welche nur zum Theil und bedingungsweise durch Ammoniak fällbar sind, gehören: Talkerde, Manganoxydul, Kobaltoxyd und Eisenoxydul; die in Wasser löslichen Salze dieser Basen besitzen nämlich die Eigenschaft, mit Ammoniak leicht lösliche, durch freies Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalze zu erzeugen; setzt man daher zur Auflösung eines neutralen Salzes der genannten Basen Ammoniak zu: so wird so lange von der Base ausgefällt, bis eine genügsame Menge Ammoniaksalz entstanden ist, um mit dem rückständigen unzersetzten Salz eine durch freies Ammoniak nicht weiter zersetzbare Verbindung einzugehen. Enthält die Salzauflösung von vorn herein genügsamen Ueberschuss an Säure, so findet durch Ammoniak gar keine Fällung statt, indem sogleich, unabhängig von dem Salze, eine hinreichende Menge Ammoniaksalz entsteht; dasselbe tritt auch ein, wenn in der Auflösung zwar keine überschüssige Säure, aber eine hinlängliche Menge eines fertig gebildeten Ammoniaksalzes vorhanden ist; eben so wird auch der schon gebildete Niederschlag durch Zusatz eines Ammoniaksalzes, z. B. von Chlorammonium, wieder aufgelöst. Bleiben die ammoniakalischen Eisen-, Manganoxydul- und Kobaltoxydlösungen dem Zutritte der Luft

ausgesetzt, so entstehen in ihnen allmählig, von der Oberfläche aus, durch Anziehung von Sauerstoff aus der Luft, dunkelgefärbte Niederschläge von in Ammoniak unlöslichen höheren Oxyden der aufgelösten Basen. — Von den Basen, welche aus ihren Auflösungen durch Ammoniak unbedingt gefällt werden (Thonerde-, Eisenoxyd-, Cadmium-, Zink-, Wismuth-, Blei-, *) Antimon-, Zinn-, Kupfer- und Silberoxyd, Quecksilberoxyd- und -oxydul) werden einige durch überschüssiges Ammoniak wieder aufgelöst, nämlich Cadmium-, Zink-, Zinn-, Kupfer-, und Silberoxyd; doch werden sie, mit Ausnahme des Zinnoxys, durch Schwefelwasserstoff, und auch durch Schwefelammonium mit den den Schwefelverbindungen dieser Metalle eigenthümlichen Farben unbedingt wieder niedergeschlagen. — Die in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Salze der alkalischen Erden und der Talkerde, also die Verbindungen dieser Basen mit Arsen-, Phosphor- und Flusssäure, ferner mit Klee-, Citron-, Weinstein- und Traubensäure werden ebenfalls durch Ammoniak aus ihren sauren Lösungen unbedingt niedergeschlagen, aber unverändert, insofern nämlich, das Ammoniak die auflösende Säure neutralisirt; man muss bei qualitativen Untersuchungen diesen Umstand wohl beachten, und sich nicht zu falschen Schlüssen verleiten lassen.

Anderseits darf aber auch nicht übersehen werden, dass wenn die sauren Auflösungen der genannten Salze sehr viele freie Säure enthalten, so dass bei der Neutralisation mit Ammoniak eine grosse Menge Ammoniaksalz entsteht, von mehreren dieser Salze eine nicht unerhebliche Menge gelöst bleibt. Ist z. B. eine geringe Menge phosphorsaurer Kalk in verhältnissmässig viel Salzsäure gelöst, so entsteht bei der Neutralisation mit Ammoniak gar kein Niederschlag. Endlich darf man auch nicht unberücksichtigt lassen, dass die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren (z. B. Weinsäure) in einer Flüssigkeit die Fällung vieler, möglicherweise gleichzeitig darin vorhandenen Metalloxyde, durch Ammoniak verhindern kann. Dahin gehören z. B. Thonerde und Eisenoxyd. Von den durch Schwefelwasserstoff bewirkten Schwefelmetallniederschlägen sind nur der gelbe Arsenniederschlag leicht, der blassgelbe Zinnniederschlag schwierig, der orange Antimonniederschlag sehr schwer, die übrigen gar nicht in Aetzammoniak löslich.

Das als Reagens anzuwendende Aetzammoniak muss chemisch rein sein, also weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Kalkwasser, noch durch Oxalsäure, und nach der Uebersättigung durch Salpetersäure ebenfalls nicht durch Silber- und Barytlösung irgend eine Trübung erleiden. Es muss in einem Glase mit gut eingeriebenem Stöpsel, welcher mit Talg überstrichen, verwahrt werden.

17. *Ammonium carbonicum*. Man löst das officinelle andert-halbkohlensäure Ammoniak in 8 Theilen Wasser und versetzt die Lösung mit 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit. Nach der Uebersättigung mit Salpetersäure muss dieses Reagens ganz dasselbe Verhalten zei-

*) Eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd wird jedoch durch Aetzammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleich getrübt, nur nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsäures Salz ab.

gen, wie das Vorhergehende unter denselben Verhältnissen, und ausserdem weder durch Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleiden, noch auch beim Verdunsten auf Platinblech irgend einen fixen Rückstand hinterlassen.

Man gebraucht die kohlen-saure Ammoniaklösung zur Fällung und Trennung der alkalischen Erden und der Thonerde von den fixen Alkalien, von der Talkerde, dem Zink- und Kupferoxyd, indem die ersteren unbedingt, die Talkerde bei Vorhandensein einer hinreichenden Menge eines Ammoniaksalzes durch kohlen-saures Ammoniak nicht gefällt, die übrigen zwar gefällt, durch einen Ueberschuss aber wieder aufgelöst werden. — Die Silber-, Nickel-, Kobalt-, Uran- und Eisen-oxydsalze werden durch kohlen-saures Ammoniak ebenfalls niedergeschlagen, und der Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Der Manganoxydulniederschlag wird bei vorhandener grosser Menge von Chlorammonium theilweise gelöst, das Blei- und Wismuthoxyd aber, besonders beim Erwärmen, vollständig niedergeschlagen, und durch keinen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst; der Cadmiumniederschlag ist etwas löslich, besonders wenn die Lösung sehr sauer war, so dass viel Ammoniaksalz sich bildet. Sämmtliche Niederschläge sind kohlen-saure Verbindungen. — Gegen die sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Salze mit alkalisch-erdiger Basis verhält sich kohlen-saures Ammoniak dem Aetzammoniak ähnlich. — Von den durch Schwefelwasserstoff veranlassten Niederschlägen ist nur Schwefelarsen leicht, das gelbe Schwefelzinn sehr schwierig, das Schwefelantimon nur bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff löslich, die übrigen sind unlöslich.

18. *Ammonium chloratum* (Chlorammonium oder Chlorwasserstoffammoniak). Eine klar filtrirte gesättigte Auflösung von chemisch-reinem Salmiak in destillirtem Wasser wird angewandt, um bei qualitativer Untersuchung die Auflösung von Magnesia durch Schwefelammonium, ätzendes, oxalsaures und kohlen-saures Ammoniak, eben so die Auflösung von Manganoxydul durch Aetzammoniak unfällbar zu machen. Der Zusatz dieses Reagens ist entbehrlich, wenn die zu prüfende Flüssigkeit schon an und für sich eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes enthält, oder genug davon entsteht, wenn sie bei vorhandener freier Säure durch Aetzammoniak neutralisirt wird.

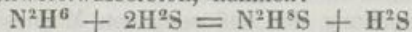
Die Anwendung einer Salmiaklösung zur Unterscheidung des weinsteinsäuren Kalks vom traubensäuren ist unter Nr. 13 erwähnt. Ausserdem wird auch durch eine Salmiaklösung die Thonerde aus ihrer Auflösung in kaustischem Kali niedergeschlagen, was mit dem Zinkoxyd nicht der Fall ist.

19. *Ammonium phosphoricum* (Phosphorsaures Ammonium.). Man benutzt dieses Reagens, um in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten, woraus bereits durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak die durch diese Reagentien fällbaren Stoffe entfernt worden sind, wenn nämlich solche vorhanden waren, die Gegenwart der Talkerde zu entdecken. das Reagens bringt in solchen ammoniakalischen Flüssigkeiten, wenn sie Talkerde enthalten, augenblicklich oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen

Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde hervor. Bei einem sehr geringen Talkerdegehalt der Flüssigkeit lagert sich der Niederschlag krystallinisch an die Wandungen des Glases ab. Hat man diese vorher beim Umrühren mit dem Glasstabe bestrichen, so werden nach einiger Zeit weisse Striche darauf sichtbar, welche durch ihr Erscheinen die Ablagerung des krystallinischen Niederschlages erkennen lassen. Dieser Niederschlag ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ($N^2H^5O MgO^5 P^2O + 6H^2O$), welche beim Glühen unter Verlust von Wasser und Ammoniak in saure phosphorsaure Magnesia von $36\frac{2}{3}$ Proc. Magnesiagehalt verwandelt wird. Der Niederschlag selbst ist in Säuren leicht löslich; in reinem Wasser ist er nur wenig löslich, ganz unlöslich aber in Wasser, welches phosphorsaure Salze enthält; ebenso ist auch die Gegenwart selbst von bedeutenden Mengen von Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen ohne Einfluss darauf.

Das phosphorsaure Ammonium kann auch dazu dienen, die Gegenwart von Kalkerde in solchen Fällen anzuzeigen, wo klee-saures Ammoniak ohne Wirkung darauf ist, so z. B. in Auflösungen von weinsteinsäuren Alkalien, die weinsteinsäuren Kalk enthalten; es erzeugt bald oder beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag von phosphorsauerem Kalk, welcher, wenn er erst beim Erwärmen entstanden, beim Erkalten wieder verschwindet. Man bereitet das Reagens durch Versetzen von reiner Phosphorsäure mit reinem Aetzammoniak in geringem Ueberschuss und Filtriren.

20. *Ammonium sulphydricum s. hydrothionicum* (Wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium). — Man bereitet dieses Reagens durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in mit der doppelten Menge destillirten Wassers verdünnte reine Aetzammoniak-Flüssigkeit, so lange als noch davon absorhirt wird. 1 Aeq. Ammoniak absorhirt genau 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, nämlich:

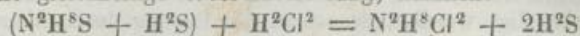


d. h. 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zersetzen sich wechselseitig und es entsteht 1 Aeq. Schwefelammonium, welches sich mit dem weiter hinzukommenden Schwefelwasserstoff zu einem Schwefelsalz vereinigt, worin Schwefelammonium die Base, Schwefelwasserstoff oder richtiger Wasserstoff-Sulfid die Säure ist. Die Flüssigkeit ist farblos, nimmt aber bald durch Luftwirkung eine gelbe Farbe an. Es wird nämlich Sauerstoff absorhirt, welcher den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt, dessen Schwefel, an das Einfach-Schwefelammonium tretend, dieses in Zweifach-Schwefelammonium verwandelt. $N^2H^8S^2$ ist aber mit gelber Farbe löslich. Bei fortdauernder Luftwirkung wird noch ferner Sauerstoff aufgenommen, und das Zweifach-Schwefelammonium wird endlich zu unterschwefelig-sauerem Ammoniumoxyd ($N^2H^6O + S^2O^2$). Sobald dieses vollständig geschehen, erscheint die Flüssigkeit wieder farblos, ist aber nun zur analytischen Anwendung untauglich. Das Reagens muss demnach, damit es seine Wirksamkeit nicht verliert, in einem Glase mit vollkommen schliesendem Stöpsel aufbewahrt werden.

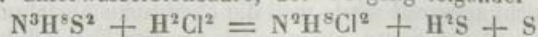
Das wasserstoffschwefelige Schwefelammonium wird durch Säuren zersetzt; das Product der Zersetzung ist verschieden je nach der Art

der angewandten Säure. Sauerstoffsäuren veranlassen unter Wasserzersetzung die Entstehung eines Ammonium-Sauerstoffsalzes, z. B.

$(N^2H^2S + H^2S) + H^2OSO^3 + Aq. = N^2H^2OSO^3 + 2H^2S + Aq.$
Wasserstoffsäuren rufen die Bildung eines Ammonium-Haloidsalzes hervor ohne gleichzeitige Wasserzersetzung, nämlich:



In beiden Fällen würde so viel Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden, als zur Bildung des Reagens verwandt worden war, wofen es durch Luftenwirkung noch keine Veränderung erlitten hätte, was jedoch stets mehr oder weniger der Fall ist. Im Verhältnisse aber zu dieser stattgefundenen Veränderung findet eine Fällung von Schwefel in Gestalt eines milchweissen Pulvers statt. Angenommen z. B., dass das Reagens schon vollständig in Zweifach-Schwefelammonium verwandelt worden sei, so wird beim Hinzumischen einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, der Vorgang folgender sein:



Ist aber das Reagens durch fortgesetzte Luftenwirkung bereits ganz in unterschwefeligsäures Salz verwandelt, so wird gar kein Schwefelwasserstoff entbunden, sondern nur unterschwefelige Säure, welche in Schwefel und schwefelige Säure zerfällt.

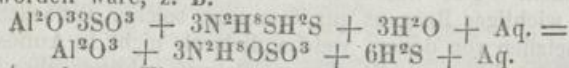
Sulfosäuren treiben aus dem wasserstoff-schwefeligem Schwefelammonium den Schwefelwasserstoff aus und treten an dessen Stelle mit dem Schwefelammonium in Verbindung, ein anderes Schwefelsalz erzeugend. Zu den derartigen Sulfosäuren gehören besonders die Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff in den Auflösungen von arseniger und von Arsensäure, von Zinnoxid (Zinnsäure), von antimöniger und Antimonsäure veranlassen. Die entstehenden Schwefelsalze sind auflöslich. Das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium ist daher ein wichtiges Reagens zur Trennung solcher auflöslichen sauren Schwefelmetallen von denen, welche dadurch nicht in Auflösung übergeführt werden können. Zu diesen letztern gehören aber unter den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen das Schwefelsilber, -quecksilber, -blei, -wismuth, -cadmium und -kupfer.

Soll daher ein gemengter Niederschlag mittelst wasserstoff-schwefeligen Schwefelammoniums untersucht werden, so sammelt man diesen Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit Wasser aus, durchsticht dann das Filter mittelst eines Glasstabes, spült den Inhalt desselben mit Hülfe der Spritzflasche in ein Probirkölbchen ab, lässt absetzen, giesst das überstehende Wasser ab, soweit es ohne Verlust an Niederschlag geschehen kann, übergiesst dann mit dem Reagens, schüttelt das Ganze wohl um, filtrirt von Neuem, und übersättigt endlich das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Hatte Schwefelammonium aus dem Niederschlage etwas aufgenommen, so erfolgt in letzter Instanz eine gelbe (Arsen, Zinn) oder orange (Antimon) Fällung, gegenfalls findet nur eine weisse Trübung statt durch ausgeschiedenen Schwefel. Nur wenn Schwefelkupfer in dem Schwefelmetall-Niederschlage vorhanden war, erscheint auch bei Abwesenheit der vorbenannten Metalle der Schwefelniederschlag nicht rein weiss, sondern

schmutzig röthlich weiss, in Folge etwas eingemengten Schwefelkupfers, welches in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

Wenn in einer Lösung von durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metallen gleichzeitig in Schwefelammonium lösliche und unlösliche vorhanden sind, so kann die Trennung auch auf die Art bewerkstelligt werden, dass man die Lösung durch Aetzammoniak stark alkalisch macht, und darauf Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung des Ammoniaks einleitet. Die ersteren Metalle werden gefällt, während die letzteren gelöst bleiben und nach dem Abfiltriren durch Salzsäure als Schwefelmetalle gefällt werden können.

Das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium ist endlich noch ein wichtiges Reagens, um in Flüssigkeiten die Gegenwart solcher Metalle zu erkennen, deren auflösliche Verbindungen bei vorwaltender Säure der zersetzenden Einwirkung des Schwefelwasserstoffs allein widerstehen, d. h. deren Gegenwart in sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht angezeigt wird, weil die chemische Anziehung zwischen dem Metalle und der Säure grösser ist, als das Verbindungsbestreben des Metalls mit Schwefel, dahin gehören Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Uran. Durch die combinirte Wirksamkeit des Ammoniums und des Schwefelwasserstoffs werden aber diese Metalle ebenfalls in Schwefelmetalle verwandelt, denn indem das Ammonium an die Säure, welche das Metall aufgelöst hält, übergeht, wird die Gegenwirkung der ersteren aufgehoben. — Gegen gewisse Sauerstoffbasen, deren Grundlagen wenig Neigung haben, Verbindungen mit Schwefel einzugehen, wie z. B. Thonerde, Chromoxyd, verhält sich das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium dem Aetzammoniak ähnlich; sie werden dadurch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff rein niedergeschlagen, ganz so, als wenn zur Auflösung derselben Aetzammoniak zugesetzt worden wäre, z. B.



21. *Amylum*. Eine heiss bereitete Lösung des Stärkemehls in Wasser dient zur Erkennung des Jods, entweder für sich allein (bei freiem Jod), oder unter Beihülfe von Chlorwasser oder von Salpetersäure (bei Jodmetallen und Jodwasserstoff), oder unter Beihülfe von Hydrothionsäure (bei Jodsäure und jodsauren Salzen).

Es ertheilt nämlich der Stärkekleister beim Zusammenbringen mit einer, freies Jod haltigen Flüssigkeit dieser letzteren sogleich eine röthliche, violette, blaue oder blauschwarze Farbe, je nach der vorhandenen Quantität des Jod's.

Den Versuch stellt man am besten folgendermaassen an: eine kleine Menge von der zu prüfenden Flüssigkeit, welche natürlicherweise farblos sein muss, wird in einem Probircylinder mit einem gleichen Volum dünnen Stärkekleisters vermischt, entsteht sogleich eine Reaction, so ist freies Jod vorhanden; bleibt die Reaction aus, so setzt man zu dem Gemisch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, d. h. jedenfalls so viel, als zur Hervorbringung einer merklichen sauren Reaction nothwendig ist, — tritt jetzt eine blaue oder violette Färbung ein, so war in der Flüssigkeit ein Gemisch aus einem Jod-

metall und einem Jodsäuren Salz enthalten, woraus durch die Schwefelsäure Jodwasserstoff und Jodsäure gleichzeitig entwickelt wird, welche im Entbindungsmomente sich wechselseitig in Wasser und Jod zersetzen; tritt keine Reaction ein, so setzt man jetzt zu dem Gemische vorsichtig tropfenweise Chlorwasser zu, — entsteht zu irgend einem Zeitpunkte eine Reaction, so war in der geprüften Flüssigkeit ein Jodmetall enthalten, woraus das Jod durch das Chlor abgeschieden worden ist. Von allzurascnem Zusatze des Chlorwassers muss man sich indess sehr in Acht nehmen, weil ein Ueberschuss von Chlor das kaum frei gemachte Jod wieder bindet, indem Chlorjod gebildet wird. Nimmt man an Stelle des Chlorwassers concentrirte Salpetersäure, so ist ein Verschwinden der Reaction weniger zu befürchten. Ist übrigent durch einen zu grossen Zusatz von Chlorwasser die Reaction gestört worden, so kann sie leicht durch Zusatz eines Chlor absorbirenden Körpers, wie Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, wieder hervorgerufen werden, doch ist es hierzu erforderlich, dass die Menge des Jod's nicht allzu gering sei.

Sind alle diese Versuche negativ ausgefallen, und man glaubt Grund zu haben, dem Resultate misstrauen zu müssen, so muss man den Versuch nochmals mit der grössten Sorgfalt wiederholen und zwar so, dass man jetzt eine grössere Menge von der Auflösung in Untersuchung nimmt, jedoch nachdem man sie vorher bis zu demselben Volum, wie im ersten Versuch concentrirt hat.

Ist Grund vorhanden, zu vermuthen, dass Jod im Zustande von Jodsäure anwesend ist, so stellt man den Versuch ganz in ähnlicher Weise an, bedient sich aber zum Freimachen des Jod's eines Sauerstoff absorbirenden Mittels, als Hydrothionsäure, schwefelige Säure, wovon jedoch ein Ueberschuss ebenfalls vermieden werden muss.

Am sichersten erkennt man übrigeus auch die kleinste Spur Jod mittelst Amylum in trockenen Verbindungen jeder Art, wenn man sie in einem kleinen Kolben, einem Probircylinder oder auch in einem engen cylindrischen Medicinglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, und das Gefäss dann mit einem Stöpsel lose verschliesst, an dem ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier oder besser ein so zubereiteter Streifen weissen Baumwollenzeuges befestigt ist. Dasselbe erscheint nach einigen Stunden blau, wenn auch nur ein Minimum von Jod zugegen war.

Durch Brom wird Stärkekleister gelb gefärbt, doch ist die Reaction nicht von der Art, dass sie bei vorhandenen kleinen Spuren von Bromverbindungen ebenso deutlich wahrgenommen werden könnte, als dies beim Jod der Fall ist, auch wird die Erkennung durch Anwesenheit von Jod sehr beeinträchtigt, daher auch letzteres entfernt werden muss, bevor man mit Amylum auf Brom prüfen kann.

Die Prüfung kann ebenfalls in der zuletzt erwähnten Weise ausgeführt werden, doch ist hier der Zusatz von etwas Braunsteinpulver erforderlich, um den frei werdenden Bromwasserstoff zu zersetzen, weil Bromwasserstoff und Schwefelsäure sich wechselseitig nicht so leicht zersetzen, wie Jodwasserstoff und Schwefelsäure.

22. *Argentum* (Silber). Metallisches Silber in Form eines

blanken dünnen Blechstreifens dient zur Entdeckung von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetallen in Mineralwässern (§ 73. d.) und mittelbar auch zur Erkennung der schwefelsauren Salze. Wenn man nämlich etwas von einem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der innern Flamme zusammenschmilzt, so entsteht, durch Reduction der Schwefelsäure, Schwefelnatrium, und legt man die geglühte Masse auf ein benässes blankes Silberblech, so wird dieses an der Berührungsstelle schwarz oder dunkelgelb durch Bildung einer dünnen Schicht von Schwefelsilber. — In einer Flüssigkeit, welche freies Chlor oder ein sogenanntes Chloralkali enthält, bedeckt sich blankes Silber mit einer dünnen Schicht von Chlorsilber und wird am Lichte alsbald grau. Beim Kochen des also geschwärzten Silbers mit Aetzammoniakflüssigkeit wird das Chlorsilber gelöst und das Silber wieder blank. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird aber jetzt durch Salpetersäure weiss getrübt.

23. *Argentum aceticum* (essigsäures Silberoxyd). Das essigsäure Silberoxyd wird in einigen wenigen Fällen anstatt des salpetersauren Salzes angewandt, wo man die Dazwischenkunft von Salpetersäure vermeiden will, so bei der quantitativen Untersuchung von Mineralwässern. Man bereitet es am zweckmässigsten durch Auflösen von kohlen-saurem Silberoxyd (durch Fällung von salpetersaurem Silber mittelst reinen kohlen-sauren Natrons und Aussüssen des Niederschlages gewonnen) in heissem concentrirten Essig, und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung. Es schießt in wasserleeren voluminösen, perlmutterglänzenden nadelförmigen Krystallen an, welche über 100 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen. Man hält eine wässrige Auflösung vorrätzig, welche vor dem Zutritte des Lictes geschützt sein muss, indem sonst alles Silber allmählig metallisch abgeschieden wird.

24. *Argentum nitricum*. Salpetersaures Silberoxyd ist das Silbersalz, dessen man sich gewöhnlich zur Bereitung der Silberoxydlösung bedient, Behufs der Erkennung und quantitativen Bestimmung der Salzsäure in freiem und gebundenem Zustande, zur Erkennung der Phosphorsäure, der arsenigen Säure, der Arsensäure und endlich zur quantitativen Bestimmung des Broms und der Blausäure in den officinellen blausäurehaltigen Präparaten, wie unter den betreffenden §§ angeführt ist. — Die quantitativen Bestimmungen geschehen entweder durch Induction aus der Menge des verbrauchten Reagens oder durch Wägung der erzeugten Niederschläge. Im ersten Falle bereitet man das Reagens am zweckmässigsten durch Auflösen von genau $6\frac{1}{2}$ Th. chemisch reinem geschmolzenen weissen salpetersaurem Silberoxyd in $93\frac{1}{2}$ Th. reinen destillirten Wassers.

Das MG. dieser Flüssigkeit ist = 32748,30, denn $6,5 : 100 = 2128,64$ (MG. des krystallisirten Salz) : 32748,30, und es entspricht also diese Menge von dem Reagens einem MG. oder 442,65 Chlor, einem MG. oder 455,129 Salzsäure, einem MG. oder 1794,25 Chlorsilber, einem MG. oder 978,30 Brom, einem MG. oder 2329,91 Bromsilber, einem MG. oder 329,91 Cyan, einem MG. oder 342,39 Blausäure, einem MG. oder 1681,51 Cyansilber. Nun ist aber

	$\frac{32748,30}{442,65}$	= 73,00
Cl^2	$\frac{32748,30}{455,129}$	= 71,95
H^2Cl	$\frac{32748,30}{1794,25}$	= 18,24
AgCl^2	$\frac{32748,30}{978,30}$	= 33,47
Br^2	$\frac{32748,30}{2329,91}$	= 14,05
AgBr^2	$\frac{32748,30}{329,91}$	= 99,26
Cy^2	$\frac{32748,30}{342,39}$	= 95,64
H^2Cy^2	$\frac{32748,30}{1681,51}$	= 19,47
AgCy^2		

und es bezeichnen folglich diese Quotiente die Zahlen, womit die zur Ausfällung einer chlor-, brom- und cyanhaltigen Flüssigkeit verbrauchte Menge des Reagens dividirt werden muss, um die entsprechende Menge des gesuchten Körpers zu erhalten, vorausgesetzt nämlich, dass man soviel wie möglich nicht mehr (einige Tropfen sind ohne erheblichen Einfluss) von dem Reagens angewandt, als gerade zur Ausfällung nothwendig war, was bei der Silberlösung vorzugsweise leicht ausführbar ist, da die Silberniederschläge sich leicht absondern, und die Flüssigkeit sich schnell klärt, wenn man nur diese letztere nach jedesmaligem Zusatze des Reagens stark unrührt oder heftig schüttelt. Gesetzt z. B. man habe zur Ausfällung einer verdünnten Blausäure 295 Grane Silberlösung verbraucht, so ergibt diess als procentischer Blausäuregehalt der

geprüften Säure $\frac{295}{95,64} = 3,08$.

Will man die Menge des gesuchten Körpers nicht aus der verbrauchten Menge des Reagens, sondern aus der Menge des Niederschlages berechnen, so ist allerdings der Salzgehalt des ersteren gleichgültig und man hat behufs der Berechnung nur zu berücksichtigen, dass

1 MG. oder 1794,25 Chlorsilber

= 1 MG. oder 442,65 Chlor, folglich $\frac{1794,25}{442,65} = 4,05$

= 1 MG. oder 455,129 Salzsäure - $\frac{1794,25}{455,129} = 3,94$

1 MG. oder 2329,91 Bromsilber

= 1 MG. oder 978,30 Brom, - $\frac{2329,91}{978,30} = 2,38$

1 MG. oder 1681,51 Cyansilber

= 1 MG. oder 329,91 Cyan, - $\frac{1681,51}{329,91} = 5,09$

= 1 MG. oder 342,39 Blausäure, - $\frac{1681,51}{342,39} = 4,911$

welche Quotiente den Zahlen entsprechen, durch die die Gewichtsmengen der erhaltenen Niederschläge dividirt werden müssen, um die entsprechenden Mengen der gesuchten Körper zu erhalten. 100 Grane der obigen Blausäure, z. B. würden geliefert haben 15,15 Gr. Cyansilber, folglich $\frac{15,15}{4,91} = 3,08$ Blausäure. —

Die Niederschläge übrigens, woraus durch Wägung das Chlor oder Brom quantitativ berechnet werden soll, müssen vor der Wägung vollkommen ausgetrocknet sein, was am besten auf die Art geschieht, dass man sie, so vollständig als möglich aus dem Filter, worin sie gesammelt und getrocknet worden sind, herausnimmt, und in einem tarirten kleinen Porcellantiegel oder kleinen Probircylinder über der Weingeistlampe bis zum Schmelzen erhitzt und das Gefäss dann wieder wägt. Das Filter wird auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und das Gewicht dieser letzteren zu dem der geschmolzenen Masse addirt, oder das Filter wird vorher sorgfältig getrocknet, und dessen Gewicht bestimmt und beide Operationen nach dem Herausnehmen des Niederschlages wiederholt. Die sich ergebende kleine Gewichtszunahme des Filters wird als Chlor- oder Bromsilber in Rechnung gebracht.

Wenn der gesammelte Niederschlag Cyansilber ist, so darf die Austrocknung bei keiner höheren Temperatur, als bei der des kochenden Wassers ausgeführt werden. Oder man verwandelt es durch Glühen in einem offenen tarirten Porzellantiegel in metallisches Silber, und berechnet aus dem Gewichte durch Multiplication mit 1,244 die entsprechende Menge Cyansilber.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche mit einem Uebermaas von Aetzammoniak versetzt worden, kann zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von schwefelhaltigen Mineralwässern angewendet werden. Man versetzt zu diesem Behufe ein bestimmtes Volum von dem Wasser mit dem Reagens, sammelt den Niederschlag auf einen gewogenen Filter, süsst ihn zuerst mit Aetzammoniak, um etwa eingemengtes Chlorsilber zu entfernen, sodann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit reinem Wasser aus, um die möglicherweise mit niedergeschlagenen kohlensauren Erden zu entfernen. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters giebt das Schwefelsilber, aus dem man durch Division mit 7,71 den Schwefel und durch Division mit 7,26 den Schwefelwasserstoff berechnen kann, denn es entspricht 1 MG. Schwefelsilber (= 1552,77) einem MG. Schwefel (= 201,17) und einem MG. Schwefelwasserstoff (= 213,65), folglich $\frac{1552,77}{201,17} = 7,71$; und $\frac{1552,77}{213,65} = 7,26$.

24. *Argentum sulfuricum* (Schwefelsaures Silberoxyd). Bei gewissen quantitativen, besonders alkalimetrischen Prüfungen bedient man sich zur Beseitigung der Chlorverbindung mit Vortheil der schwefelsauren Silberoxydlösung (vgl. Th. I. § 392.). Man bereitet das schwefelsaure Silberoxyd am zweckmässigsten, indem man einen Ueber-

schluss von kohlen saurem Silberoxyd (durch Fällung von salpetersaurem Silber mittelst kohlen sauren Natrons gewonnen) mit reiner Schwefelsäure, die mit 8—10 Theilen reinem Wassers verdünnt ist, kocht, und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Während des Erkaltes scheidet sich ein Theil des schwerlöslichen Silbersalzes in kleinen nadelförmigen Krystallen ab. Die überstehende Flüssigkeit kann als qualitatives Reagens verwandt werden, sie enthält ungefähr $\frac{1}{100}$ Silbersalz gelöst.

25. *Aurum* (Gold). Reines Gold kann zur Entdeckung sehr geringer Spuren von Quecksilber in Flüssigkeiten, welche viele organische Substanzen enthalten, besonders bei medico-legalen Untersuchungen benutzt werden (vgl. Abschn. V.).

26. *Aurum chloratum* (Goldchlorid). Eine Auflösung von Goldchlorid oder auch von dem officinellen (chlornatriumhaltigen) Goldsalz in 30 Theilen Wasser dient zur Entdeckung von Zinnoxidul (§ 19 f.), Zinnesquioxid und entsprechenden Chlorverbindungen des Zinns in Auflösungen. Auf aufgelöstes Zinnoxid und Zinnchlorid übt das Goldchlorid keine Reaction aus.

27. *Baryum chloratum* s. *Baryta muriatica* (Chlorbaryum). Eine Auflösung von Chlorbaryum in destillirtem Wasser kann im Allgemeinen wie alle in Wasser löslichen Barytsalze zur Erkennung der Schwefelsäure und Fällung derselben als schwefelsauren Baryt in allen Fällen benutzt werden, wo die Salzsäure kein Hinderniss abgibt.

Diese Benutzung der Baryumsalzlösung beruht aber darauf, dass beim Zusammenbringen einer solchen Lösung mit einer Flüssigkeit, welche irgend eine Spur Schwefelsäure, gleichviel ob frei oder gebunden, enthält, sogleich absolut unlöslicher schwefelsaurer Baryt entsteht, und diese Entstehung durch eine weisse Trübung sich offenbart. Um aber vollkommen überzeugt zu sein, dass diese weisse Trübung nur von anwesender Schwefelsäure und von keinen anderen Säuren herrührt, welche unter gewissen Verhältnissen (nämlich bei Neutralität der Flüssigkeit) gegen Barymsalzlösungen sich ähnlich verhalten, setzt man der getrüben Flüssigkeit soviel reine Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zu, als erforderlich ist, um der Mischung eine merkliche saure Reaction zu ertheilen. Verschwindet hierbei die Trübung nicht, so kann sie, einen einzigen seltenen Fall ausgenommen, nur von anwesender Schwefelsäure herrühren, indem alle in Wasser unlöslichen Baryumsalze durch freie Säure gelöst werden, mit Ausnahme des schwefelsauren und selensauren Baryts. Die Selensäure ist aber ein so seltener Körper, dass fast immer von dessen möglichem Vorkommen abgesehen werden kann.

Sollte man jedoch Veranlassung haben, die Anwesenheit derselben zu vermuthen, so versetzt man die auf den Zusatz von Chlorbaryumlösung trübe gewordene Flüssigkeit mit einem der Stärke der Trübung angemessenen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und erhält die Mischung einige Zeit hierdurch im Kochen. Die Trübung bleibt, wenn sie von entstandenem schwefelsauren Baryt herrührte, verschwindet aber, wenn sie durch selensauren Baryt verursacht war, indem während des Kochens die Selensäure und die Chlorwasserstoffsäure sich wechselseitig zersetzen in seleniger Säure und Chlor, welche

erstere mit Baryt zwar eine in reinem Wasser unlösliche, in freier Chlorwasserstoffsäure aber lösliche Verbindung eingeht.

Speciell dient eine Mischung aus Chlorbaryumlösung und Chlorwasser auch zur Entdeckung von schwefeliger Säure in irgend einer Flüssigkeit, indem Chlor und schwefelige Säure bei Gegenwart von Wasser sich wechselseitig zerlegen in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, welche nun auf das Chlorbaryum in gewöhnlicher Weise reagirt. Nothwendig ist es jedoch, wenn diese Prüfung vollkommene Sicherheit gewähren soll, dass man sich vorher von der Abwesenheit von Schwefelsäure in der auf schwefelige Säure zu prüfenden Flüssigkeit überzeuge, oder dass man sie vorher entferne, wenn sie gegenwärtig ist. In solchem Falle stellt man die Prüfung überhaupt am besten auf die Art an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung versetzt, klar filtrirt und nun schwefelsäurefreies Chlorwasser zufügt. Umgekehrt kann eine Mischung aus Chlorbaryumlösung und schwefeliger Säure auch zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des freien Chlors in einer Flüssigkeit dienen, daher auch die Anwendbarkeit einer solchen Mischung in der Chlorimetrie (vgl. § 91.).

28. *Baryum oxydato-aceticum* s. *Baryta acetica* (Essigsaurer Baryt). Eine Auflösung von essigsaurer Baryt in 4 Theilen Wasser wird besonders zur Ermittlung kleiner Spuren von alkalischen Salzen in Auflösungen, besonders in Mineralwässern (vgl. § 73. n.), und ebenso auch zur Abscheidung der Schwefelsäure in allen Fällen, wo man die Dazwischenkunft von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermeiden will, angewandt. — Die Bereitung des essigsauren Baryts ist Th. I. § 168. mitgetheilt.

29. *Baryum oxydato-carbonicum* s. *Baryta carbonica* (Kohlensaurer Baryt). Der kohlensaure Baryt bietet das zweckmässigste Mittel dar, um die Gegenwart schwefelsaurer alkalischer Salze im Bittersalze zu erkennen (vgl. Th. I. § 444.)

Zuweilen wird derselbe auch bei Untersuchungen auf trockenem Wege behufs der Aufschliessung von in Säuren unlöslichen alkalihaltigen kieselsauren Mineralien angewandt. Diese werden nämlich durch heftiges Glühen mit dem 5—6fachen Gewichte kohlensauren Baryts unter Austreibung der Kohlensäure in überbasische und durch Salzsäure aufschliessbare Silikate verwandelt. Da aber die Mischung nicht schmilzt, sondern nur zusammensickert, so ist, um die Zersetzung möglichst vollständig zu machen, eine höchst feine Zertheilung der kieselsauren Verbindung und eine hohe Temperatur erforderlich. — Leichter gelangt man zum Ziele, wenn man anstatt des kohlensauren Baryts allein, ein Gemisch aus kohlensaurem Baryt mit halbsoviel salpetersaurem Baryt anwendet. Ein solches Gemisch kommt in breiigen Fluss, wodurch die Aufschliessung des Minerals viel vollkommener erfolgt, ohne dass doch der Platintiegel erheblich angegriffen wird, was bekanntlich bei alleiniger Anwendung von salpetersaurem Baryt in so bedeutender Masse stattfindet, dass man sich eines Tiegels von Silber bedienen muss.

Der als Reagens anzuwendende kohlensaure Baryt wird am besten

durch Fällung einer Auflösung von reinem salzsauren oder salpetersauren Baryt mittelst kohlen-sauren Ammoniaks, Aussüssen, Trocknen und gelindes Glühen des Niederschlages bereitet. Er muss chemisch-rein sein, was man daran erkennt, dass kochendes destillirtes Wasser und ebenso verdünnte Schwefelsäure in geringem Uebermaasse nichts daraus aufnehmen, so dass die klar filtrirten Flüssigkeiten beim Verdunsten im Platintiegel nicht den geringsten Rückstand zurücklassen. Würde in dem, nach dem Verdunsten des wässerigen Filtrats bis zum Glühen erhitzen, Tiegel ein matter Fleck verbleiben, welcher nach völliger Erkaltung des Tiegels einen damit in Berührung gebrachten Streifen feuchten gerötheten Lackmuspapier bläuet, so würde diess einen Alkaligehalt des kohlen-sauren Baryts zu erkennen geben, welcher letztern zu den oben erwähnten Zwecken ganz untauglich macht.

30. *Baryum oxydato-hydricum* s. *Baryta caustica* (Aetz-baryt oder Baryumoxyhydrat). Aetz-baryt, dessen Darstellung Th. I § 185 mitgetheilt ist, dient, besonders bei Analysen von Minrealwässern, mittelbar zur Bestimmung von Salpetersäure, und ebenso auch unmittelbar zur Trennung der Talkerde von alkalischen Basen (vgl. § 40). — Digerirt man etwas davon mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Uebermaasse, filtrirt ab, und lässt die Flüssigkeit in einem Platinschälchen verdunsten, so darf nach bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung nicht das Geringste zurückbleiben.

31. *Baryum oxydato-nitricum* s. *Baryta nitrica*. (Salpetersaurer Baryt). Der salpetersaure Baryt ist unter den Baryumsalzen dasjenige, welches am leichtesten vollkommen rein, und, weil es wasserfrei ist, von constanter Zusammensetzung dargestellt werden kann. Es eignet sich daher auch am besten zur Anwendung für die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, besonders wenn man diese durch Induction, d. h. durch Berechnung aus der Menge des verbrauchten Reagens bewerkstelligen will.

Zu diesem Behufe habe ich eine Flüssigkeit vorgeschlagen (§ 58.), welche in 10000 Theilen genau 326 Theile vollkommen trockenen chemisch-reinen salpetersauren Baryt (also 326 Theile salpetersauren Baryt auf 9674 destillirten Wassers) enthält. Von dieser Flüssigkeit entsprechen 100 Theile genau einem Theile wasserleerer Schwefelsäure, denn

MG. des salpeters.
Baryts.

$$\frac{326 : 10000 = 1633,916 : 50120,122, \text{ folglich}}{50120,122}$$

501,165 (MG. der wasserleeren Schwefels.) = 100, d. h. jede zur Ausfällung des Schwefelsäuregehalts einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit angewandte Menge des obigen Reagens giebt mit 100 dividirt die entsprechende Menge Schwefelsäure, vorausgesetzt nämlich, dass man möglichst genau nicht mehr davon angewandt, als gerade zur Ausfällung nothwendig war. Diess erreicht man aber am besten, wenn man die Auflösung heiss fällt, indem unter solchen Umständen die Flüssigkeit sich viel leichter und schneller klärt. — Zieht man es vor,

die Schwefelsäuremenge aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts zu bestimmen, so hat man nur zu berücksichtigen, dass 100 Theile schwefelsaurer Baryt 34,37 Schwefelsäure enthalten, folglich $\frac{100}{34,37} = 2,909$, mit welchem Quotienten das Gewicht des gewonnenen Schwefelspathes dividirt werden muss, um die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure zu erhalten.

Borax (Borax) vgl. § 12.

32. *Calcium chloratum* s. *calcaria muriatica* (Chlorcalcium). Das wasserleere Chlorcalcium, dessen Bereitung im ersten Theil § 212 mitgetheilt ist, ist das vortrefflichste Austrocknungsmittel für Gasarten (Ammoniakgas ausgenommen) und ebenso ist es das zweckmässigste Mittel zur Aufsaugung des sich bei irgend einer analytischen Untersuchung entwickelnden Wassers Behufs der quantitativen Bestimmung. — Das zu diesen Zwecken bestimmte Chlorcalcium wird am besten, während es noch heiss ist, mittelst eines scharfen Messers in würfelige, bohngrosse Stücke zerschlagen und in einem Glase, welches mittelst eines Korkes luftdicht verschlossen werden kann, aufbewahrt. — Eine klar filtrirte Lösung von Chlorcalcium in 4 Theilen reinem Wasser dient ausserdem noch als Reagens zur Erkennung und Unterscheidung mehrerer nicht flüchtigen organischen Säuren, als der Kleesäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure und Apfelsäure, nämlich:

Kleesäure. sowohl frei als an Basen gebunden, wird durch Chlorcalcium reichlich gefällt; der weisse Niederschlag (oxalsaure Kalkerde) bleibt sehr lange suspendirt, ist in einem Ueberschuss von Kleesäure sehr schwer löslich, in Essigsäure unlöslich, ebenso auch in einer Auflösung von Chlorammonium.

Citronensäure. Die freie Säure giebt keinen Niederschlag, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen, noch beim Neutralisiren der freien Säure durch Ammoniak, wenigstens nicht gleich, (es wäre denn, dass die Flüssigkeit sehr concentrirt sei); wird aber die klare ammoniakalische Flüssigkeit gekocht, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von basisch-citronsaurem Kalk, welcher in Aetzkali unlöslich ist, leichtlöslich aber in freier Säure und in einer Auflösung von Chlorammonium.

Wird die Chlorammonium haltende Flüssigkeit gekocht, so erscheint der Niederschlag von Neuem.

Weinsteinsäure. Die freie Säure giebt weder bald, noch beim Erwärmen einen Niederschlag; durch Neutralisation mit Ammoniak entsteht eine starke weisse Fällung von weinsteinsaurem Kalk, welcher durch eine Auflösung von Chlorammonium und von Aetzkali aufgelöst wird. Die alkalische Lösung trübt sich beim Kochen stark, und bei bedeutenden Mengen kann die Flüssigkeit sogar zu einer Gallerte erstarren. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

Traubensäure. Die freie Säure giebt bei hinreichender Concentration sogleich, bei grosser Verdünnung nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in überschüssiger Säure und in Salmiaklösung unlöslich ist, schwer löslich in Essigsäure,

unvollständig löslich in verdünnter, vollständig löslich in concentrirter Aetzkalkflüssigkeit. Die alkalische Lösung wird beim Kochen trübe und gallertartig, beim Erkalten wieder klar.

Äpfelsäure wird weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak, noch auch beim Erhitzen gefällt; wird aber die neutralisirte Lösung mit alkoholisirtem Weingeist vermischt, so scheidet sich sogleich apfelsaurer Kalk als weisses Pulver ab.

Milchsäure wird weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak und auch nicht durch Vermischen der neutralen Lösung mit starkem Weingeist gefällt.

33. *Calcium oxydatum s. Calcaria usta* (Aetzkalk). Man legt ein Stück reinen Marmors, etwa von der Grösse einer Nuss, zwischen glühenden Kohlen, lässt es stark durchglühen, sodann erkalten, zerreibt es hierauf zu feinem Pulver, und bewahrt letzteres in einem durch einen Korkstöpsel wohl verschlossenen Glase auf. — Es dient zur Erkennung des Ammoniaks, zur Prüfung der Benzoesäure (Th. I. § 12.) und in Verbindung mit Sauerkleesalz zur Reduction des Arsens. Zu diesem letzteren Zwecke werden ein Theil reinen Aetzkalks und drei Theile fein zerriebenen sauren kleesauren Kali's innig gemischt, die Mischung im Sandbade oder besser im Chlorcalciumbade bei 120 bis 130° vollständig ausgetrocknet und in einem, mit einem gut schliessenden Korkpfropfen versehenen Glase aufbewahrt.

34. *Calcium oxydato-sulfuricum s. Calcaria sulfurica* (schwefelsaurer Kalk, Gyps). Man reibt 2 Theile Marmor zu feinem Pulver, digerirt dieses mit einer Mischung aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen reinem Wasser, bis alle saure Reaction verschwunden ist und filtrirt. Die also gewonnene Lösung (Gypswasser) dient zur Erkennung des Baryts und Strontians in kalkhaltigen Flüssigkeiten. Bei Anwesenheit von Baryt entsteht sogleich, bei Anwesenheit von Strontian nach einigen Minuten eine weisse Trübung. Der letztere Niederschlag (schwefelsaurer Strontian) ist ausserdem noch dadurch charakterisirt, dass er, bei Wiederholung des Versuches, nicht entsteht, wenn man die Flüssigkeit vorher mit etwas aufgelöstem Kochsalz versetzt hat, oder auch wenn viel freie Salzsäure vorhanden ist, was mit dem aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag nicht der Fall ist.

35. *Charta exploratoria* (Reagenspapier). a. Blaues Lackmuspapier. 3—4 Zoll breite Streifen von feinem Fliesspapier werden durch einen filtrirten Aufguss von 1 Theil Lakmus*) in 6 Theilen Wasser, dessen vorwaltendes Alkali mittelst verdünnter Phosphorsäure möglichst neutralisirt worden ist, hindurch gezogen, dann an Fäden an einem schattigen Orte aufgehangen.

Es dient zur Entdeckung freier Säure in einer Flüssigkeit, doch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass es ausserdem noch von den Auflösungen vieler Neutralsalze, z. B. der Thonerdsalze, der meisten Metallsalze, des Chlorammoniums (vgl. I. S. 451) geröthet wird.

*) Der eigentliche Farbestoff des Lackmus ist roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart von Ammoniak in demselben. Alle Substanzen daher, welche das Alkali neutralisiren, stellen die ursprüngliche (rothe) Farbe wieder her

b. *Rothes Lackmuspapier.* Es wird auf dieselbe Weise, wie das Vorhergehende bereitet, nur dass man den Lackmusaufguss vor dem Durchziehen des Papiers mit so viel Phosphorsäure versetzt, als gerade nothwendig ist, um denselben deutlich roth zu färben. — Es dient zur Erkennung der Alkalität, indem sowohl freies Alkali, als auch Salze mit vorherrschender Basis (jedoch mit Ausnahme, z. B. das basische salpetersaure Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd- und oxydulsalz), die blaue Farbe wieder herstellen. Mehrere Salze jedoch, welche im Uebrigen als neutral gelten, bringen dieselbe Erscheinung hervor. (vgl. I. S. 453).

c. *Gelbes Curcumpapier.* 1 Theil gestossene Curcume- wurzel wird mit 6 Theilen Weingeist digerirt, und mit der filtrirten Tinctur Papierstreifen in ähnlicher Weise, wie oben, gefärbt.

Es dient ebenso, wie das rothe Lackmuspapier, zur Entdeckung freien Alkali's, wodurch die gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird; dieselbe Umwandlung wird aber ausserdem noch durch mehrere Körper bewirkt, welche zu den neutralen Körpern gerechnet werden, sogar gewisse Säuren wirken ähnlich, z. B. Borsäure.

d. *Violettes Georginenpapier.* Man bereitet sich mittelst reinen Weingeist's einen geistigen Auszug aus den violetten Blumenblättern der *Georgina purpurea*, und färbt Papierstreifen damit in der oben erwähnten Weise. Man muss die Tinctur gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schöne blauviolette nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur einige Tropfen Ammoniak zu.

Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt, daher es sowohl das blaue, als auch das rothe Lackmuspapier vertreten kann. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbestoff zerstören.

Sämmtliche Reagenspapiere werden in schmale Streifen geschnitten und in gut verschlossenen weitmündigen Gläsern aufbewahrt, damit sie nicht durch ammoniakalische oder durch saure Ausdünstungen in ihrer Färbung verändert werden.

Cobaltum nitricum (salpetersaures Cobaltoxyd) (vgl. § 12).

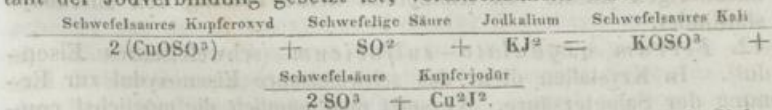
36. *Cuprum* (Kupfer). Metallisches Kupfer dient in Form eines blank geschleuerten Kupferbleches zur Prüfung der Salzsäure auf schwefelige Säure: es bedeckt sich nämlich das Kupfer in solcher Säure mit einem schwarzen Ueberzug von Schwefelkupfer, indem gleichzeitig Wasser und Chlorkupfer entsteht, nämlich $(2\text{H}^2\text{Cl}^2 + \text{SO}^2 + 3\text{Cu} = 2\text{H}^2\text{O} + \text{CuS} + 2\text{Cu Cl}^2)$; ähnlich verhält sich das Kupfer auch gegen arsenhaltige salzsaure Flüssigkeiten, es bedeckt sich mit einer grauen metallisch glänzenden Haut, welche, je nach dem grösserem Gehalt an arseniger Säure bei der Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit bis zum Kochen in's Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert. Diese Reaction tritt noch deutlich ein, wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{200000}$ arsenige Säure enthält. — Blankes metallisches Kupfer dient ferner zur Erkennung des Quecksilbers in schwachsauren Auflösungen, indem solche quecksilberhaltige Flüssigkeiten auf blankes Kupferblech geträpelt an der Berührungsstelle durch Ablagerung von

metallischem Quecksilber eine scheinbare Versilberung hervorrufen, welche besonders deutlich hervortritt, wenn der Fleck nach kurzer Zeit abgewaschen und mit etwas Wolle oder weichem Papier abgerieben wird. Der silberfarbene Fleck verschwindet beim Erhitzen wieder. — Endlich ist auch metallisches Kupfer in Form von blanken Blechstreifen zur quantitativen Bestimmung des Eisens in Auflösungen (§ 91) und zu chlorimetrischen Prüfungen in Vorschlag gebracht worden (vgl. § 91.). Als Feiligt wird das Kupfer zur Erkennung von Salpetersäure benutzt (Th. I, § 51 und Th. II, § 26.).

37. *Cuprum oxydatum* (Kupferoxyd). Das Kupferoxyd, dessen Gewinnung Th. I, § 259 mitgetheilt ist, ist, wie schon a. a. O. erwähnt wird, ein wichtiges Hilfsmittel für die organische Elementaranalyse, ausserdem wird es auch bei Löthrohrversuchen zur Entdeckung des Chlor's benutzt (vgl. § 12.).

38. *Cuprum oxydato-aceticum* (essigsäures Kupferoxyd). Das neutrale essigsäure Kupferoxyd dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Quellsäuren im Mineralwasser (§ 73. y.), in den Sumpferzen u. dgl. Ausserdem kann es auch als Erkennungsmittel geringer Spuren von Schwefelwasserstoff (§ 25.) und als Reagens für arsenige Säure, Arsensäure und Oxalsäure benutzt werden, in welchen Beziehungen es übrigens nur einen sehr untergeordneten Werth besitzt.

39. *Cuprum oxydato-sulfuricum* (schwefelsäures Kupferoxyd). Eine Auflösung von schwefelsäurem Kupferoxyd, wozu man soviel Aetzammoniak zugesetzt, dass der Anfangs entstehende Niederschlag wieder aufgelöst wird, dient, obwohl nur sehr untergeordnet, als Erkennungsmittel für arsenige (Th. I, § 159), Arsen — (Th. I, § 161) und Oxalsäure, und in Verbindung mit Aetzkali zur Erkennung des Traubenzuckers (vgl. § 103). Eine Auflösung von schwefelsäurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure ist ein sehr zweckmässiges Mittel, um das in Form von Jodwasserstoff oder Jodmetallen in Flüssigkeiten vorhandene Jod abzuscheiden und von den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen zu trennen. Der Niederschlag ist Kupferjodür (*Iodetum cuprosum* = Cu^2J^2), dessen Bildung unter diesen Verhältnissen durch folgendes Schema, worin Jodkalium als Repräsentant der Jodverbindung gesetzt ist, veranschaulicht wird.



Das Kupferjodür ist in der sauren Flüssigkeit ganz unlöslich; es wird in einem gewogenen Filter gesammelt, mit reinem Wasser gut ausgesüsst, bis das abfliessende Aussüßwasser Lakmuspapier nicht mehr röthet, dann bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust sich mehr wahrnehmen lässt, und sodann gewogen. 100 Theile desselben enthalten 66,62 Jod, folglich $\frac{100}{66,62} = 1,5005$ als Divisor jeder Menge von dem Niederschlage, um die entsprechende Quantität Jod zu erhalten.

Es ist gut, das Reagens in nicht zu grosser Menge vorrätzig zu halten, indem sonst die schwefelige Säure sich allmählig zu Schwefelsäure oxydirt durch Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul, welches sich krystallinisch absetzt.

40. *Ferrum*. Metallisches Eisen, am besten in Form einer blanken Messerklinge oder eines blanken Spatels, ist das empfindlichste Erkennungsmittel des Kupfers in sauren Auflösungen (Th. I. § 256).

41. *Ferrum oxydato-sulfuricum* (schwefelsaures Eisenoxyd). Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wird gewonnen, wenn man 18 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 40 Theilen Wasser löst, dazu 3 Theile concentrirte Schwefelsäure und 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20 zufügt, die Mischung in einem tarirten Schälchen bis auf 20 Theile verdunstet, oder bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe beim Zusammenbringen mit Kaliumeisencyanid kein Berliner Blau mehr erzeugt, und den Rückstand hierauf von Neuem mit 20 Theilen Wasser verdünnt. Die fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd dient zur Erkennung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, nämlich: Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Benzoessäure, Citronensäure und Weinsteinsäure.

Essigsäure und Ameisensäure. Wird die Säure mit einem Alkali neutralisirt und darauf schwefelsaure Eisenoxydlösung zuge-tröpfelt, so färbt sich die Mischung dunkelroth, bleibt aber klar. — Welche von beiden Säuren vorhanden ist, ergibt sich am schnellsten, wenn zu der nicht neutralisirten Säure oder zu der mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung des Salzes etwas von der violetten Lösung des mineralischen Chamaeleons zugetröpfelt wird. Diese wird durch Ameisensäure entfärbt, nicht aber durch Essigsäure.

Bernsteinsäure und Benzoessäure. Wird die Säure mit einem Alkali neutralisirt und schwefelsaure Eisenoxydlösung zuge-setzt, so entsteht ein voluminöser mehr oder weniger blassrother Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Citronensäure und Weinsteinsäure. Diese Säuren bringen unter gleichen Verhältnissen weder eine rothe Färbung der Flüssigkeit, noch einen Niederschlag hervor, bewirken aber, dass beim nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Fällung von Eisenoxyd stattfindet.

42. *Ferrum oxydulato-sulfuricum* (schwefelsaures Eisenoxydul). In Krystallen dient das schwefelsaure Eisenoxydul zur Erkennung der Salpetersäure. Versetzt man nämlich die möglichst concentrirte Auflösung eines salpetersauren Salzes mit etwa dem Vierfachen concentrirter Schwefelsäure, und thut darauf einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul in die Mischung, so färbt sich die Flüssigkeit, welche den Krystall zunächst umgiebt, dunkelbraun. Indem ein Theil des Eisenoxyduls auf Kosten der Salpetersäure in Eisenoxyd übergeht, wird Stickstoffoxyd erzeugt, welches mit dem rückständigen Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung sich vereinigt, die sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. Die Färbung verschwindet indess meist schon beim Umschütteln.

In Auflösung dient das schwefelsaure Eisenoxydul zur Niederschlagung des Goldes aus chlogoldhaltigen Flüssigkeiten. Es verwandelt sich nämlich das Eisenoxydul in Eisenoxyd und Eisenchlorid und reducirtes Gold scheidet sich in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers ab, während die Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, beim durchfallenden Lichte schwärzlichblau erscheint. — Eine in bestimmten Verhältnissen frischbereitete Auflösung von krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul kann zur Bestimmung des Gehalts bleichender Flüssigkeiten an wirksamen Chlor benutzt werden (vgl. § 93). Zu diesem Behufe lässt sich aber das gewöhnliche grosskrystallirte Salz nicht recht anwenden, weil die Krystalle eine unbestimmte Menge Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten, welches eine genaue Abwägung nicht erlaubt. Zweckmässig ist es daher, die Bildung grosser Krystalle zu vermeiden, indem man die durch Digestion von metallischem Eisen in Ueberschuss mit einer Mischung aus 1 Theil reiner Schwefelsäure und Wasser gewonnene gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, nachdem sie noch heiss filtrirt worden, sogleich mit dem doppelten Volum höchstrectificirtem Weingeist vermischt, Das Salz fällt in den Zustand eines feinen krystallinischen Pulvers nieder, welches man in einem Filter sammelt, mit rectificirtem Weingeist abspült und endlich zwischen Fliesspapier trocknet. Man erhält ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulichweisser Farbe, welches in verschlossenen Gefässen dauernd aufbewahrt werden kann, ohne sich im Mindesten zu verändern. (Otto.)

Eine geraume Zeit hindurch aufbewahrte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ist durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft theilweise in schwefelsaures Eisenoxydul - oxyd übergegangen und hierdurch ganz besonders zur Erkennung der Blausäure geeignet. Man kann dieses Reagens auch unmittelbar bereiten, indem man zu frisch gelöstem schwefelsaurem Eisenoxydul etwas schwefelsaure Eisenoxydlösung zusetzt. — Bei der Anwendung wird die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit etwas von dem Reagens, sodann mit Aetzkalkflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction, endlich nach starkem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und die Mischung hierauf eine Zeitlang stehen gelassen. Das Aetzkali bildet mit dem Cyanwasserstoff Cyankalium und der Ueberschuss scheidet aus der Eisenoxyd-oxydullösung Eisenoxyd und Eisenoxydul ab. Ein Theil des letzteren setzt sich mit dem Cyankalium in Kali und Kaliumeisencyanür um, die darauf zugesetzte Schwefelsäure löst den Rest des Eisenniederschlags und die dadurch entstandene Eisenoxydlösung veranlasst durch Wechselersetzung mit dem Kaliumeisencyanür die Bildung von Berlinerblau.

43. *Iodum* (Jod). Eine wässrige Jodlösung dient zur Erkennung des Amylums in vegetabilischen Substanzen. Eine Auflösung von Jod in überschüssiger wässriger schwefeliger Säure, welche Auflösung nun, in Folge wechselseitiger Zersetzung unter Mitwirkung eines Theils des Wassers, Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure ($J^2 + SO^2 + H^2O = J^2H^2 + SO^3$) nebst der in Ueberschuss angewandten schwefeligen Säure enthält, ist ein treffliches Mittel, um das Kupfer aus Flüssig-

keiten, welche frei sind von alkalischen Erden, Wismuth-, Blei-, und Silberoxyd, von vielen andern gleichzeitig damit in Auflösung enthaltenen Metallen zu trennen. Das Kupfer wird unter solchen Verhältnissen als Kupferjodür ($2\text{CuO} + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{J}^2 = \text{Cu}^2\text{J}^2 + \text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$) niedergeschlagen, welches in 100 Theilen 33,38 Kupfer enthält; folglich: $\frac{100}{33,38} = 2,995$ als Divisor des gewonnenen Kupferjodürs um die demselben entsprechende Menge metallischen Kupfers zu erhalten.

44. *Kalium cyanatum* s. *Cyanetum kalicum* (Cyankalium). Das rohe, d. h. cyansaures Kali haltige Cyankalium, wie man es nach der Th. I. § 380 mitgetheilten Vorschrift erhält, ist neuerdings von *Liebig* zur Anwendung in der analytischen Chemie empfohlen worden. Es veranlasst nämlich (eine kalt bereitete Auflösung von 1 Theil des trockenen Salzes in 4 Theilen Wasser) in den Lösungen der meisten Metallsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen (Silber, Nickel, Kupfer, Zink, Kadmium, Platin, Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran), Oxyden (Antimon, Zinn) oder kohlensauren Salzen (Kalk, Baryt, Strontian, Mangnesia, Thonerde, Blei, Wismuth). — Die Cyanmetalle sind im Ueberschusse des Cyankaliums löslich, und Säuren schlagen aus der Auflösung des Cyanmetall (z. B. Nickel) wieder nieder unter Zersetzung des Cyankaliums, oder nicht (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran) und es lassen sich daher mittelst Cyankaliums die letzteren Metalle von den ersteren trennen, besonders ist dies bei Kobalt und Nickel anwendbar.

Als Reductionsmittel auf trockenem Wege, besonders für Arsenverbindungen, ist das Cyankalium ebenfalls sehr schätzenswerth. Man schüttet z. B. etwas von dem im Verlaufe der qualitativen Untersuchung gewonnenen arsenikalischen Niederschläge (arsenigsäures Silber- oder Kupferoxyd, Schwefelarsen) in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre, wirft ein Stückchen Cyankalium darüber, entfernt durch gelindes Erhitzen von unten nach oben erst alle Feuchtigkeit aus dem Röhrchen, erhitzt alsdann das Cyankalium zum Schmelzen und lässt es auf die Probe einwirken. Die Desoxydation erfolgt lebhaft und unter Feuererscheinung, daher man von aussen jetzt nicht sehr zu erhitzen braucht. Bis zu diesem Zeitpunkte zeigt sich gewöhnlich noch kein Arsenanflug, erhitzt man aber jetzt die schmelzende Masse etwas stärker, so sublimirt nach einiger Zeit das Arsen vollständig. Um ganz kleine Mengen einer Arsenverbindung zu reduciren, wendet man eine völlig trockene Mischung von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an und überschüttet die Probe, welche in ein am untern Ende zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen gebracht wird, mit etwa der 6fachen Quantität derselben. — Man darf indess nicht ausser Acht lassen, dass gewisse arsenikalische Metallsalze, z. B. arsensaures Eisenoxyd, beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium in der Art reduciren werden, dass sich feuerbeständige Arsenmetalle bilden, daher kein Metallspiegel gewonnen wird. Bei Reductionsversuchen auf der Kohle vor dem Löthrohre ist das Gemenge aus Soda und Cyankalium der Soda allein ebenfalls weit vorzuziehen. Zinnoxid und Zinnsulfid werden mittelst desselben sehr leicht zu einem Metallkorn reducirt.

45. *Kalium ferro-cyanatum flavum* s. *Cyanetum ferrosokalicum*. (Kaliumeisencyanür oder Blutlaugensalz). Eine Auflösung des gelben Blutlaugensalzes in 8 Theilen Wassers giebt ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für mehrere Metalle durch die verschieden gefärbten Niederschläge, welche es in deren Lösungen hervorbringt. Es werden nämlich niedergeschlagen

Manganoxydul: weiss mit einem Stich ins Röthliche, in freien Säuren löslich;

Zinkoxyd: weiss, in freier Säure unlöslich;

Cadmiumoxyd: weiss, etwas gelblich, auflöslich in Salzsäure;

Eisenoxydul: weiss, bläuet sich aber schnell an der Luft, unlöslich in freier Säure;

Eisenoxyd: dunkelblau, unlöslich in freier Säure;

Kobaltoxyd: grün, ins Graue übergehend; unlöslich in Salzsäure;

Nickeloxyd: weiss, mit einem Stich ins Grüne, unlöslich in Salzsäure;

Wismuthoxyd: weiss, } unlöslich in Salzsäure;

Bleioxyd, ebenso, }

Zinnoxidul, weiss, gallertartig;

Zinnoxid: weisse Trübung, nach längerem Stehen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer dicken, steifen, gelblichen Gallerte;

Kupferoxyd: braunroth, unlöslich in Salzsäure;

Silberoxyd: weiss;

Quecksilberoxydul: weiss, gelatinös;

Quecksilberoxyd: weiss, wird allmählig durch Zersetzung blau;

Uranoxyd: rothbraun;

Antimonoxyd: weiss.

Diese sämtlichen Niederschläge sind Doppelverbindungen von Eisencyanür mit einem Cyanmetalle, welches sich durch gegenseitige Zersetzung des Cyankaliums und des in der Auflösung vorhandenen Metalloxydes gebildet hat. Einige von den Niederschlägen enthalten aber variable Mengen von Kalium-Eisencyanür gebunden, welche durch lange fortgesetztes Auswaschen zwar verringert, aber nicht vollständig ausgezogen werden können, so der Eisen-, Zink- und Manganniederschlag. Der Bleiniederschlag ist kaliumfrei. — Die Salze der alkalischen Erden, mit Ausnahme der Strontiansalze, und ebenso die Salze der Talkerde werden bei nicht allzugrosser Verdünnung der Auflösung weiss gefällt; es bilden sich allmählig krystallinische Niederschläge, welche schwerlösliche zweifache Doppelcyanüre sind. Die Strontiansalzlösung bleibt auch bei grosser Concentration ungetrübt. Dagegen ist der Niederschlag, welcher beim Vermischen von aufgelöstem Blutlaugensalz mit einer nicht allzuverdünnten Auflösung eines Barytsalzes entsteht, eine Verbindung aus gleichen MG. Kalium- und Baryum-Eisencyanür mit Krystallwasser. Vorzugsweise sind es aber nur Eisen und Kupfer, für welche das Blutlaugensalz als empfindliches und charakteristisches Erkennungsmittel angewandt wird (§ 19. und § 20). Bei der Anwendung dieses Reagens hat man übrigens zu beachten, dass die zu prüfende Flüssigkeit sauer reagire, dabei aber doch auch keinen zu grossen Ueberschuss an Säure enthalte, wodurch das Reagens selbst zerlegt, und ein weisser (Eisencyanür), bald blau werdender Niederschlag daraus würde abgeschieden werden.

46. *Kalium ferro-cyanatum rubrum* s. *Cyanetum ferrico-kalicum* (Kaliumeisencyanid oder rothes Blutlaugensalz). Das rothe Blutlaugensalz bringt in vielen Metalllösungen ebenfalls verschieden gefärbte Niederschläge hervor, so werden gefällt

Manganoxydsalze: braun, unlöslich in freier Säure;	
Zinkoxydsalze: pommeranzengelb,	} auflöslich in Salzsäure;
Cadmiumoxydsalze: gelb,	
Eisenoxydsalze: dunkelblau;	} unlöslich in Salzsäure;
Kobaltoxydsalze: dunkelbraunroth,	
Nickeloxydsalze: gelbgrün,	} auflöslich in Salzsäure;
Wismuthoxydsalze: blassgelb,	
Kupferoxydsalze: gelbgrün;	
Quecksilberoxydsalze: rothbraun;	
Quecksilberoxydsalze: gelb;	
Silberoxydsalze: rothbraun;	
Uranoxydsalze: rothbraun nach einer Weile;	

Antimonoxyd-, Zinnoxid-, Uranoxyd-, Bleioxid- und Eisenoxydsalze werden nicht gefällt, eben so auch nicht die Salze der alkalischen Erden und der Talkerde. Uebrigens wird das Kaliumeisencyanid vorzugsweise nur zur Unterscheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul (§ 20) und zur Entdeckung von Eisenoxydsalzen in Eisenoxydsalzen angewandt.

47. *Kalium iodatum* s. *Iodetum kalicum* (Jodkalium). Das Jodkalium veranlasst in den Auflösungen solcher Metallsalze, deren metallische Radicale mit Jod unlösliche Verbindungen eingehen, Niederschläge, welche je nach der Individualität des Metalles meistens verschieden gefärbt sind, und dadurch zur Erkennung dieser letzteren Veranlassung geben können. Wegen der grösseren oder geringeren Löslichkeit des Niederschlages in einem Ueberschusse des Reagens darf letzteres nur sehr verdünnt angewandt, auch muss ein Uebermaass möglichst vermieden werden.

Es werden gefällt:

Bleisalze: gelb. Der Niederschlag (Bleijodid) erfordert zur Auflösung einen grossen Ueberschuss des Reagens.

Wismuthsalze: gelbbraun. Der Niederschlag (Wismuthjodid) ist in einem Ueberschuss des Reagens leicht löslich.

Kupfersalze: weiss, aber durch das gleichzeitig frei werdende Jod (wenn nämlich Kupferoxyd oder — chlorid in der Lösung vorhanden ist) mehr oder weniger braun gefärbt. Der Niederschlag (Kupferjodür) ist im Uebermaasse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich.

Silbersalze: gelblich weiss. Der Niederschlag (Silberjodid) erfordert viel von dem Reagens zur Lösung; in Aetzammoniak ist er sehr wenig, in Salpetersäure ganz unlöslich.

Quecksilberoxydul: dunkelgrün.

Quecksilberoxyd: anfangs gelblichweiss, bald in das zinnrothe übergehend. Der Niederschlag (Quecksilberjodid) ist im Uebermaass, sowohl des Quecksilbersalzes als auch des Reagens leicht löslich.

Platinchlorid: braun, während die Flüssigkeit sich tief dunkelbraunroth färbt.

Goldchlorid: gelblichgrün, unter Freiwerden von Jod.

Zinnchlorür: anfangs gelblichweiss, aber nach kurzer Zeit in das Zinnoberrotbe übergehend. Der Niederschlag (Zinnjodür) ist in einem grossen Uebermaass des Reagens und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Zinnchlorid, Antimonoxyd-, Eisenoxydul- und oxydsalze, Zinkoxyd-, Cadmiumoxyd-, Nickeloxyd- und Kobaltoxydsalze werden nicht gefällt. Die Lösungen der Eisenoxydsalze aber werden dunkelbraunroth gefärbt. — Auch viele organische Basen (Alkaloide) werden durch Jodkalium gefällt unter Bildung von schwerlöslichen jodwasserstoffsäuren Verbindungen.

48. *Kalium oxydato-carbonicum* (kohlen-saures Kali). Das kohlen-saure Kali dient zur Entdeckung des Stickstoffes in organischen Substanzen (Th. I. S. 215); dann zur quantitativen Erforschung der ammoniakalischen Aetzsublimatlösung (Th. I. S. 324), zur Aufschliessung kieselsaurer Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und endlich um Säuren von Erden und Metalloxyden, welche mit ersteren in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, auf die Weise zu trennen, dass man die Verbindung mit einem Ueberschusse des kohlen-sauren Alkali's schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, welches die Säuren in Verbindung mit Alkali und überschüssigem kohlen-sauren Alkali auflöst, und die Erde und das Metalloxyd ungelöst zurücklässt, wenn diese nicht in der Auflösung des kohlen-sauren Kali's auflöslich sind. — Das zu diesem Zwecke anzuwendende kohlen-saure Kali muss chemisch rein sein, was auf die Th. I. § 394 angegebene Weise erforscht wird. In den meisten Fällen kann übrigens auch das kohlen-saure Natron zu gleichen Zwecken angewandt werden.

49. *Kalium oxydato-bicarbonicum* s. *Kali carbonicum acidulum*. (Doppelt-kohlen-saures Kali.) Eine kalt bereitete Auflösung von krystallisirtem doppelt-kohlen-sauren Kali, dessen Gewinnungsweise Th. I. § 396 mitgetheilt ist, dient zur Prüfung des Strychnins und Morphins auf möglicherweise denselben beigemengte Chinaalkaloiden. Die Auflösung dieser letzteren in Säuren werden nämlich durch das genannte Reagens niedergeschlagen, die der ersteren aber nicht.

Ein ähnliches unterscheidendes Verhalten zeigt das doppelt-kohlen-saure Kali auch gegen aufgelöste Talkerde- und Thonerdesalze. Die Talkerde wird dadurch gar nicht, die Thonerde aber vollständig niedergeschlagen.

50. *Kalium oxydato-chloricum* s. *Kali chloricum* (chlorsaureres Kali). Chlorsaureres Kali und verdünnte wässrige Salzsäure zerlegen sich wechselseitig in Chlorkalium und chlorige Säure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und während des Kochens in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Eine solche Mischung eignet sich daher sehr gut zur Anwendung in allen Fällen, wo man die Zerstörung einer organischen Substanz oder auch die Oxydation gewisser anorganischer Verbindungen beabsichtigt, dabei aber die Anwendung von Salpetersäure vermeiden will. Man muss sich aber wohl hüten, das chlorsaurere Kali mit der unverdünnten Salzsäure zusammenzubringen, in welchem Falle sich das leicht explodirende Chlör oxydgas entwickeln würde. Am zweck-

mässigsten ist eine Mischung aus 10 officineller Salzsäure, 20 Wasser und 1 chlorsaurem Kali.

51. *Kalium oxydato-chromicum* s. *Kali chromicum flavum* (gelbes oder neutrales chromsaures Kali.) Das gelbe oder neutrale chromsaure Kali bringt in Auflösungen solcher Salze, deren Basen mit der Chromsäure unlösliche Verbindungen eingehen, verschieden gefärbte Niederschläge hervor, wodurch es zur Erkennung und Unterscheidung dieser Basen in Auflösungen befähigt, und daher auch zuweilen angewandt wird. Es werden gefällt

Kalk-, Talk- und Thonsalze: nicht,

Strontiansalze aus concentrirter Lösung: gelb, aus verdünnter: nicht,

Barytsalze aus concentrirten und verdünnten Lösungen: gelb,

Zinksalze: gelb, in freier Säure und in einem Ueberschusse des Zinksalzes, eben so auch im Aetzammoniak löslich,

Kadmiumsalsalze: ebenso,

Eisenoxydulsalze: haarbraun, der Niederschlag enthält aber weder Chromsäure noch Eisenoxydul, sondern ist eine Verbindung von Eisenoxyd und Chromoxyd,

Eisenoxydsalze: rostbraun, in freier Säure leicht löslich,

Manganoxydulsalze: nicht,

Bleisalze: citrongelb, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Aetzkalilauge löslich,

Wismuthsalze: gelb, löslich in verdünnter Salpetersäure.

Zinnoxydsalze: citrongelb,

Zinnoxydulsalze: bräunlichgelbe Flocken in einem Ueberschusse des Zinnsalzes unter Reduction der Chromsäure mit grüner Farbe löslich,

Nickelsalze: nicht,

Kobaltsalze: nicht,

Uranoxydsalze: gelb,

Kupferoxydsalze: rothbraun, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich,

Quecksilberoxydulsalze: roth,

Quecksilberoxydsalze: gelbroth, in freier Säure leicht löslich,

Sibersalze: rothbraun, in verdünnter Salpetersäure, Aetzammoniak und vielem Wasser auflöslich.

Das im Handel vorkommende gelbe chromsaure Kali ist selten hinreichend rein, um als Reagens angewandt werden zu können. Man stellt sich dasselbe am besten rein dar, indem man eine beliebige Menge rothes Salz (zweifach-chromsaures Kali) in Wasser auflöst, zu dieser Auflösung so viel reines kohlen-saures Kali zusetzt, dass die orange-rothe Farbe in eine citrongelbe umgewandelt wird, und die Flüssigkeit nun zur Krystallisation verdunstet. -- Die Gegenwart von Schwefelsäure (schwefelsaurem Kali) im gelben chromsauren Kali wird entdeckt, wenn man zu der Auflösung des Salzes reine Weinstein-säure und Salzsäure setzt, und das Gemisch erhitzt, wodurch die Chrom-säure in grünes Chromoxyd verwandelt wird, welches in den Säuren aufgelöst bleibt. Setzt man nun eine Auflösung von salzsaurem Baryt

zu der grünen Flüssigkeit, so entsteht bei Gegenwart von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Diese reducirende Wirkung der Weinsteinsäure auf die Chromsäure kommt ausser dieser Säure noch vielen anderen organischen Zusammensetzungen, sowohl sauren, als neutralen, zu, so der Citron- und Aepfelsäure, dem Zucker u. s. w., nicht aber der Bernsteinsäure und der Benzoesäure. Man benützt daher das chromsaure Kali, und zwar das rothe, um die zuletzt genannten flüchtigen Säuren, namentlich die Bernsteinsäure, auf beigemengte Weinstein- oder Citronsäure zu prüfen: es werden zu diesem Behufe einige Grane von der fraglichen Säure mit ebensoviel zweifach-chromsaurem Kali gemengt, und in einem Probir-cylinder mit etwas wenigem kalten Wasser übergossen; bei Vorhandensein von Weinsteinsäure wird die Auflösung trübe und die rothe Farbe derselben geht unter Gasentwicklung in eine gelbbraune über, besonders bei gelindem Erwärmen. Bernsteinsäure, welche keine von den genannten fixen Säuren eingemengt hält, zeigt keine ähnliche Erscheinung wenn sie auch, wie gewöhnlich, mit brenzlichem Oel imprägnirt ist.

52. *Kalium oxydato-hydricum* s. *Kali causticum* (Aetzkali). Eine Auflösung von chemisch reinem Aetzkali in 3 Theilen Wasser, sogenannte Aetzlaug, deren Bereitung Th. I. § 384 mitgetheilt ist, dient zur Erkennung (§ 27) und Bestimmung (Th. II. 36) des Ammoniaks, und zur Unterscheidung und Trennung gewisser Basen von einander. Diese werden nämlich vom Alkali aus ihren Auflösungen abgeschieden oder nicht; zu den letzteren gehören: die fixen Alkalien und alkalischen Erden, zu den ersteren aber sämtliche übrigen Metalloxyde. Die durch Alkalien aus ihren Auflösungen fällbaren Metalloxyde sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels entweder löslich oder unlöslich; löslich sind von den bekannteren: Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd, Zinnoxidul und Zinnoxid, von denen nur das Zink- und Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff aus dieser alkalischen Auflösung ausgefällt werden können, und zwar ersteres mit weisser, letzteres mit schwarzer Farbe; unlöslich sind: Talkerde, Manganoxydul, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Cadmium-, Wismuth-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxyd. Das Aetzkali kann demnach in manchen Fällen dazu dienen, die ersteren Basen von den letzteren zu trennen und zu unterscheiden. Von den in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen ist Schwefelquecksilber bei gleichzeitiger Anwendung einer hinreichenden Menge Schwefelammoniums allein in Aetzlaug auflöslich: es dient dieses Reagens daher auch unter solchen Verhältnissen zur Unterscheidung und Trennung des Schwefelquecksilbers von andern Schwefelmetallen, als von Blei-, Kupfer-, Wismuth-, Silber- und Cadmiumsulfurid. — Von den in ammoniakalischen Flüssigkeiten löslichen Metalloxyden ist allein das Nickeloxyd aus dieser Auflösung durch kautisches Kali fällbar, und zwar mit apfelgrüner Farbe; die übrigen werden durch kautisches Kali nur dann gefällt, wenn durch Erhitzen der, mit überschüssigem Kali versetzten Auflösung das die Fällung verhindernde Ammoniaksalz zersetzt wird.

53. *Kalium oxydato-stibicum* (antimonsaures Kali). Neuerdings hat Frémy auf die Anwendbarkeit des antimonsauren Kali's als

Reagens, und zwar ganz besonders als Reagens zur Entdeckung von Natron in Flüssigkeiten bei gleichzeitiger Gegenwart von Kali, aufmerksam gemacht, indem er nachwies, dass die Antimonsäure mit Natron eine sehr schwer lösliche Verbindung eingeht, während die entsprechende Kaliverbindung verhältnissmässig viel löslicher ist. *Wackenroder* hat die Versuche von *Frémy* geprüft und weiter verfolgt *). Eine Auflösung von antimonsaurem Kali, dessen Bereitung weiter unten näher angegeben ist, verhielt sich zu den nachbemerkten Salzlösungen wie folgt.

Kalisalze. Die mässig verdünnten wässerigen Lösungen des Chlorkaliums, des salpetersauren, schwefelsauren und essigsäuren Kali's werden nicht getrübt, wenn sie vollkommen rein sind von Kalk- und Talkerde. Bei geringem Gehalte an diesen erdigen Basen entsteht aber schon eine Opalisation, und später scheiden sich geringe Flocken ab. — Concentrirte und verdünnte Lösungen des kohlen-sauren Kali's wurden nicht getrübt, enthalten sie aber nur so wenig Kalk, wie gewöhnlich das *Sal Tartari*, so opalisieren die Flüssigkeiten ein wenig, und es scheiden sich beim Stehen schwache Flocken ab. Man kann eine Lösung des kohlen-sauren Kali's in 100 Theilen Wasser mit einer ebenso verdünnten Lösung des antimonsauren Kali's vermischen in dem Verhältnisse von 1 : 1 bis 6, ohne dass eine Trübung auch beim Stehen erfolgt.

Natronsalze. Die Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali sehr leicht einen charakteristischen Niederschlag, welcher antimonsaures Natron ist. Dieser stellt sich stets krystallinisch und unter dem Mikroskop vollkommen krystallisirt dar in einfachen Krystallen (quadratische Prismen mit regelmässig abgestumpften Enden) oder Zwillingen. Bei einem guten Ueberschusse von antimonsaurem Kali und einer angemessenen Verdünnung entsteht das antimonsaure Natron auch in $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie langen, vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken, grösstentheils jedoch in lang, aber stumpf zugespitzten Prismen oder lang gezogenen Oктаედern, welche der Länge nach zu Zwillingen und Drillingen verbunden, und als solche häufig sechsstrahlig, kreuz- oder büschelförmig gruppirt sind.

Fügt man zu einer Lösung des krystallisirten reinen kohlen-sauren Natrons in 100 Theilen Wasser eine gleiche Menge einer 100fach verdünnten Lösung des antimonsauren Kali's, ohne die Flüssigkeit zu mehren, so setzen sich allmählig beim Stehen kleine glasglänzende Prismen von der oben beschriebenen einfachen Gestalt ab. Bewegt man aber die Flüssigkeit, so entsteht sogleich ein starker, mehr flockig erscheinender Niederschlag, dessen krystallinische Beschaffenheit durch die Krystallstriche an den Berührungspunkten zwischen dem Glasstäbchen und dem Probirglase deutlich bezeichnet wird. Man kann die Lösung des kohlen-sauren Natrons noch mit einer gleichen doppelten, und noch grösseren Menge Wasser vermischen, und dann mit antimonsaurem Kali versetzen und erhält dennoch eine starke Trübung und krystallinisch

*) Archiv der Pharmacie LXXXV. 19. LXXXIV. 275.

werdende Fällung. Die Grenze der Reaction scheint überhaupt erst bei einer 1400fachen Verdünnung einzutreten. Werden die gewöhnlichen Lösungen von Chlornatrium, schwefelsaurem, salpetersaurem, phosphorsaurem, kohlsaurem und essigsurem Natron mit etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumen der Lösung des antimonsauren Kali's vermischt, so entstehen beim Umrühren sogleich krystallinische Niederschläge. — Werden Gemische von Natron- und Kalisalzen mit antimonsaurem Kali versetzt, so ist der Erfolg derselbe, wie bei Abwesenheit der Kalisalze. Nur ein starker Ueberschuss von kohlsaurem Kali verhindert die Bildung des antimonsauren Natrons gänzlich. Ebenso wird das gefällte antimonsaure Natron von einer verdünnten Lösung des kohlsauren Kali's vollkommen wiedergelöst. Wenn man daher die Lösung der gereinigten Pottasche, auch ungeachtet der Kieselsäure darin, ohne Störung der Reaction mit antimonsaurem Kali vermischen kann, so kann die Prüfung auf Natron doch erst genau und scharf werden, wenn man das kohlsaure Kali vollständig oder doch wenigstens grossentheils mit Salz- oder Essigsäure in der Wärme neutralisirt hat.

Barytsalze. In einer Lösung des Chlorbaryums entsteht ein weisser, voluminöser flockiger Niederschlag von antimonsaurem Baryt, welcher auch nach längerem Stehen seinen Aggregatzustand nicht ändert. In einem Uebermaasse von Chlorbaryum ist der Niederschlag löslich.

Strontiansalze. Gegen eine Auflösung von Chlorstrontium ist das Verhalten der antimonsauren Kalilösung ähnlich wie gegen Chlorbaryum. Jedoch entsteht bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit und bei einem gewissen Zusatze von antimonsaurem Kali in dem voluminösen Niederschlage ein nadelförmiges Salz, welches sich bei 200facher Vergrösserung als Nadelbündel und Nadelgewebe darstellt. Der Niederschlag ist in einem Uebermaasse von Chlorstrontium löslich. — Die wässrige Lösung des schwefelsauren Strontians wird durch antimonsaures Kali getrübt. Nach einiger Zeit scheiden sich ziemlich viel Flocken ab, und an den Wänden des Probirglases zeigt sich eine geringe Ablagerung krystallinischer Körner.

Kalksalze. Mit der Lösung des Chlorcalciums giebt antimonsaures Kali ebenfalls sogleich einen voluminösen, flockigen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Chlorcalcium fast vollkommen klar wieder auflöst. Aus dieser Auflösung fallen beim Stehen an der Luft binnen 24 Stunden sehr wenige Flocken nieder, während auf der Oberfläche derselben ein feiner Krystallrahm entsteht. — Die wässrige Lösung des schwefelsauren Kalkes erleidet durch antimonsaures Kali sogleich einen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher auch bei langem Stehen seinen Aggregatzustand nicht verändert.

Talkerdesalze. Die Talkerde wird aus der wässrigen Lösung ihrer Salze, insbesondere des Bittersalzes, ebenfalls voluminös und flockig gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueber-

maass von schwefelsaurer Talkerde klar wieder auf, und erst beim langen Stehen scheiden sich gewöhnlich einige weisse Flocken ab.

Thonerdesalze. Eine Lösung von Kalialaun giebt mit antimonsaurem Kali einen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher sich in einem Uebermaass von Alaun völlig klar wieder auflöst.

Um das antimonsaure Kali zu bereiten, vermischt man 2 Theile Antimonsäurehydrat (Th. I. § 550.) mit 1 Theil reinem kohlen-saurem Kali, erhitzt die Mischung in einem hessischen Tiegel allmählig bis zum Glühen, und erhält sie dabei $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Die erkaltete Masse wird hierauf mit der 150fachen Menge Wasser um $\frac{1}{5}$ eingekocht, dann in eine verschliessbare Flasche gefüllt und nach einigen Tagen klar filtrirt. Die Flüssigkeit wird in einem Glase mit gutem Glasstöpsel aufbewahrt. Sie reagirt stark alkalisch, wird durch Säuren reichlich niedergeschlagen, hat man sie jedoch zuvor bis zu 200 bis 300facher Verdünnung mit Wasser oder mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak versetzt, so bewirken Säuren (Salzsäure, Essigsäure) gar keinen, oder nur allmählig nach einigen Tagen einen geringen Niederschlag.

54. *Kalium oxydato-bisulfuricum s. Kali sulfuricum acidum* (doppelt-schwefelsaures Kali). Das saure oder doppelt schwefelsaure Kali dient bei Versuchen auf trockenem Wege in der Glasröhre für sich allein zur Entdeckung geringer Mengen von Jodmetallen und in Verbindung mit fein gepulvertem Braunstein zur Entdeckung geringer Mengen von Brommetallen, in Verbindung mit Kupferfeile zur Entdeckung von salpetersauren Salzen, in gleicher Weise wie die concentrirte Schwefelsäure, nur ist es bequemer in der Anwendung. Vgl. § 12.

55. *Kalium oxydato-sulfurosum s. Kali sulfurosum* (schwefeligsaures Kali). Das schwefeligsaure Kali, dessen Bereitung Th. I. S. 127. mitgetheilt ist, kann der leichtern Aufbewahrung wegen anstatt der schwefeligen Säure Behufs der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, und ebenso auch in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure zur Ausfällung des Kupfers Behufs der quantitativen Bestimmung angewandt werden. — Eine Auflösung von schwefeligsaurem Kali löst Schwefel auf, indem das Salz sich in unterschwefeligsaures Kali verwandelt, welches mit überschüssiger Salzsäure versetzt und zur Trockene verdampft beim Wiederauflösen den aufgenommenen Schwefel zurücklässt. Man hat daher eine solche Lösung zur Analyse schwefelhaltiger Gemenge (z. B. des Schiesspulvers) empfohlen.

56. *Kalium sulfo-cyanatum s. Kali anthrazothionicum* (Schwefeleyankalium oder schwefelblausaures Kali).*) Dieses Reagens ist ganz besonders zur Erkennung des Eisenoxyds in Auflösungen und zur Unterscheidung desselben vom Eisenoxydul geeignet. Die Auflösung

*) Da der Ausdruck Schwefeleyan (Sulfocyanum) leicht die irrige Meinung erwecken kann, als sei dieser Körper eine Verbindung zweiter Ordnung, nämlich geschwefeltes Cyan, so hat *Berselius* in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs diesen Namen sehr zweckmässig in Rhodan umgeändert, von $\rho\acute{o}\delta\iota\omicron\varsigma$, roth, ganz nach demselben Princip, welches der Benennung Cyan zum Grunde liegt. Dem

des letzteren erleidet durch das Reagens keine Veränderung, die Oxydlösung dagegen und ebenso auch die dem Oxyd entsprechenden Haloidsalze, werden mehr oder weniger dunkel bluthroth gefärbt durch Bildung von Eisensulfocyanid, dem diese Farbe im aufgelösten Zustande eigenthümlich ist. Diese Farbe wird durch Chlor zerstört, daher eine solche Prüfung auch zu chlorimetrischen Prüfungen geeignet ist (§ 93.). — In Auflösungen von Strychninsalzen, deren Gehalt nicht unter $\frac{1}{200}$ beträgt, veranlasst Schwefelcyankalium eine weisse Trübung und eine allmähliche Ausscheidung von schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin, was mit keinem anderen Alkaloid, deren entsprechende Verbindungen weit löslicher sind, der Fall ist. (vgl. Th. I § 573.).

Liquor acidimetricus et alcalimetricus vgl. § 92.

57. *Magnesia ammoniata-muriatica* (chlorwasserstoffsäure Ammoniak-Magnesia). Man neutralisirt eine beliebige Menge verdünnter reiner Salzsäure mit Magnesia, setzt dazu eben so viel von der verdünnten Salzsäure als man anfangs angewandt, und darauf Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction und filtrirt.

Dieses Reagens dient zur Erkennung von Phosphorsäure in neutralen oder in ammoniakalischen Lösungen, worin es bei Vorhandensein der ebengenannten Säure sogleich oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorbringt (vgl. § 26).

58. *Natrium chloratum s. Chloratum natricum* (Chlornatrium). Eine Auflösung von Chlornatrium wird angewandt, um das Wismuth aus der mit essigsäurem Natron versetzten salpetersauren Auflösung auszufällen, und von andern, aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gleichfalls fällbaren Metallen, welche auf diesem Wege nicht fällbar sind, wie Kupfer, Cadmium, zu trennen. Der Niederschlag ist basisches Chlorwismuth (Wismuthoxydchlorid) und muss behufs der quantitativen Bestimmung des Wismuthgehalts von Neuem in Salzsäure aufgelöst und abermals durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Eine genau in den Verhältnissen von $2\frac{1}{4}$ Theilen geglühtem reinem Chlornatrium und $97\frac{3}{4}$ Th. reinem Wasser bereitete Auflösung dient mittelbar zur Erforschung des Blausäuregehaltes der officinellen blausäurehaltigen destillirten Wässern. (Th. I, § 139.), auch kann sie zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Induction angewandt werden. Es verhält sich nämlich

	MG. des Kochsalzes	MG. des Chlorsilbers	
a.	733,55	1794,26	= 2,25 : 5,503 und
		MG. des Silbers	
	733,55	1351,61	= 2,25 : 4,145

zufolge wird der richtige Name des obigen Reagens sein: Rhodankalium, *Rhodanetum kaliicum*.

Man erhält demnach

$$\frac{100}{5,503} = 18,17 \text{ und } \frac{100}{4,145} = 24,12$$

als Divisoren der verbrauchten Gewichtsmenge des Reagens um die entsprechenden Gewichtsmengen Chlorsilbers und metallischen Silbers zu erhalten, vorausgesetzt, dass man von dem Reagens möglichst genau nicht mehr verbraucht habe, als grade zur Ausfällung nothwendig war. Dieses letztere wird aber leicht erreicht, wenn man die Silberlösung durch etwas Salpetersäure sauer macht, etwas erwärmt und nach jedesmaligem Zusatze des Reagens mittelst eines Glasstabes wohl umrührt.

$$\begin{array}{l} \text{MG. des} \\ \text{Kochsalzes} \end{array} : \begin{array}{l} \text{MG. des} \\ \text{Calomels} \end{array} = 2,25 : 9,123 \text{ und} \\ \text{b. } 733,55 : \frac{\text{Doppel MG. des}}{\text{Quecksilbers}} \\ 733,55 : 2531,65 = 2,25 : 7,765,$$

woraus sich ergeben

$$\frac{100}{9,123} = 10,96 \text{ und } \frac{100}{7,765} = 12,87$$

als Divisoren der verbrauchten Gewichtsmenge vom Reagens, um die entsprechenden Gewichtsmengen Quecksilberchlorürs und metallischen Quecksilbers zu erhalten.

Das zu diesen verschiedenen analytischen Zwecken anzuwendende Kochsalz muss chemisch rein sein, was man am besten erlangt, wenn man chemisch reine Salzsäure mit chemisch reinem kohlen-sauren Natron neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, die gewonnenen Krystallen trocknet, zu Pulver zerreibt, dieses im Platintiegel schwach glüht und nun in einem wohlverwahrten Glase aufbewahrt.

Die chemische Reinheit ergibt sich daraus, dass die wässrige Lösung durch kohlen-saures Natron, Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff-wasser keinerlei Trübung erleidet und endlich, dass die weingeistige Lösung durch eine ähnliche Lösung von Platinchlorid nicht getrübt wird. Ein durch das letztere Reagens bewirkter gelber Niederschlag wird die Anwesenheit von Chlorkalium zu erkennen geben.

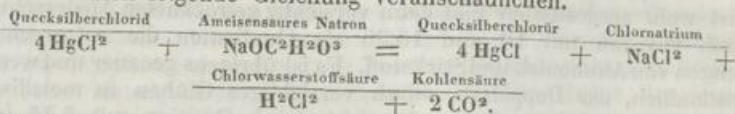
59. *Natrium oxydato-carbonicum* s. *Natrum carbonicum* (kohlen-saures Natron). Trocknes kohlen-saures Natron oder Soda wird bei Löthrobrversuchen als Reductionsmittel und auch als Flussmittel gebraucht (vgl. § 12); in Auflösung dient es zur Ermittlung der alkalischen Erden im Allgemeinen und der mit denselben zu unlöslichen Salzen verbundenen Säuren (§ 12), endlich zur Erkennung des Schwerspath's insbesondere (Th. I. § 191).

60. *Natrium oxydato-formicicum* s. *Natrum formicicum* (ameisensaures Natron). Verdünnte Ameisensäure wird mit reinem kohlen-sauren Natron neutralisirt, und die Auflösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand fein zerrieben und in einem wohl verstopften Glase aufbewahrt, da das Salz sonst Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und zerfließt. — Es ist in Wasser leicht löslich, nicht in Weingeist, wodurch es sich von essig-saurem Natron unterscheidet.

Man gebraucht das ameisensaure Natron besonders in der quantitativen

Analyse, um das in einer Flüssigkeit im Zustand von Chlorid enthaltene Quecksilber in unlösliches Chlorür zu verwandeln. Zu diesem Behufe wird die quecksilberchloridhaltige Flüssigkeit, deren freie Säure, wenn diese stark vorwaltet, vorher durch etwas Aetzkalklösung fast (nicht völlig) neutralisirt werden muss, mit einer angemessenen Quantität von dem aufgelösten Reagens versetzt und das Gemisch bei einer Temperatur zwischen 60—70° digerirt, während dem das Quecksilber sich vollständig als Chlorür ausscheidet. Das erhaltene Chlorür wird auf einem Filter gesammelt, und die abfiltrirte Flüssigkeit wiederum einen Tag hindurch der erwähnten Temperatur ausgesetzt, nachdem man vorher eine kleine Portion ameisensaures Natron zugefügt hat. Scheidet sich abermals etwas Chlorür ab, so wird es in demselben Filter gesammelt. Man darf überhaupt letzteres nicht eher trocknen, als bis man sich überzeugt hat, dass in der getrennten Flüssigkeit kein Quecksilber mehr vorhanden ist, was am zweckmässigsten mit Schwefelwasserstoffgas geschieht. — Das Chlorür wird endlich bei sehr gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, und aus dem Gewicht desselben, wie unter Nr. 58 angegeben, die entsprechende Menge metallischen Quecksilbers berechnet.

Der Vorgang bei dieser Einwirkung des ameisensauren Natrons lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.



61. *Platinum chloratum* s. *Chloretum platinicum* (Platinchlorid). Platinabschnitzel werden in einem lang- und enghalsigen Kolben zuerst mit reiner mässig verdünnter Salpetersäure ausgekocht, um alle etwa beigemengten fremden Metalle zu entfernen; die Säure wird dann abgossen und nun eine Mischung aus 2 Theilen concentrirter reiner Salzsäure und 1 Th. reiner Salpetersäure aufgegossen. Das Säuregemisch kann das Sechsfache vom Metall betragen. Die Erhitzung wird allmähig bis zum Kochen gesteigert, und zuweilen mittelst eines kleinen langröhrigen Trichters etwas Chlorwasserstoffsäure nachgegossen, bis diese ungefähr das 4fache von der angewandten Salpetersäure (1,22) beträgt. Der Inhalt des Kolbens wird nun fortdauernd im Kochen erhalten, bis alles Metall verschwunden ist, worauf man erkalten lässt, die Lösung in ein Porcellanschälchen abgiesst und in mässiger Wärme bis zur Trockne verdunstet. Der schwarzbraune Rückstand wird hierauf in so viel Wasser gelöst, dass das Gewicht des Ganzen das 10fache vom aufgelösten Metall beträgt.

Die concentrirte Platinchloridlösung dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Kali, Ammoniak und Stickstoff, und endlich zur Bestimmung des Atomgewichts vieler organischen Basen. — Das Kali wird zu diesem Behufe in Chlorkalium, das Ammonium und der Stickstoff in Chlorammonium verwandelt, welche beide mit Platinchlorid zusammengebracht, sogleich in Gestalt von sehr schwerlöslichen Doppelhaloidsalzen niedergeschlagen werden, welche leicht gesammelt und gewogen werden können.

Der Kaliumniederschlag (Kalium-Platinchlorid = $KCl^2 PtCl^4$) enthält 40,392 Platin und 16,089 Kalium, welche 19,33 Kali entsprechen. Um daher die dem erhaltenen Niederschlage entsprechende Menge Kali zu finden, hat man nur nöthig, das Gewicht dieses Niederschlages, nachdem derselbe in einem gewogenen Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und vollständig ausgetrocknet worden, mit 5,173 zu dividiren; der Quotient giebt die gesuchte Zahl, denn $\frac{100}{5,173}$

= 19,33. — Das Kalium-Platinchlorid wird durch anhaltendes Glühen zersetzt und in ein Gemenge aus metallischem Platin und Chlorkalium verwandelt, woraus Wasser das letztere wieder aufnimmt und das Platin fein zertheilt zurücklässt, so dass man auf diese Weise das Platin wieder gewinnen kann, wenn man die Niederschläge sammelt und bei hinreichendem Vorrath in dieser Weise behandelt.

Der Ammoniumniederschlag (Ammonium-Platinchlorid = $N^2H^6Cl^2 + PtCl^4$) enthält in 100 Theilen 44,23 Platin und 8,138 Ammonium = 7,69 Ammoniak = 6,366 Stickstoff. Da nun $\frac{100}{7,69}$

13 und $\frac{100}{6,366}$ = 15,26 ist, so liefert jedwede Menge des mit Weingeist wohl ausgesüsst und dann vorsichtig getrockneten Niederschlages durch Division mit 13 und 15,26 als Quotienten die entsprechende Mengen von Ammoniak und Stickstoff. Es ist übrigens genauer und weniger umständlich, das Doppelsalz durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht durch Division mit 5,75 (denn $\frac{44,23}{7,69}$ = 5,75) die entsprechende Menge Ammoniak und durch Division mit 6,94 (denn $\frac{44,23}{6,366}$ = 6,94) nicht minder genau die entsprechende Menge Stickstoff kennen lehrt.

Die Anwendung des Platinchlorids zur Bestimmung des Atomgewichts der organischen Basen, beruht auf die Eigenschaft dieser letzteren mit dem Platinchlorid ebenfalls Doppelverbindungen von constanter Zusammensetzung einzugehen, welche meistens wasserfrei und in Weingeist ganz unlöslich sind; nach dem Glühen hinterlassen sie metallisches Platin, aus dessen Menge sich leicht das Atomgewicht des Doppelsalzes berechnen lässt. Das Atomgewicht des Platinchlorids hiervon abgezogen, giebt das Aequivalent des chlorwasserstoffsäuren Salzes der organischen Base, d. h. die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile der Base und der Chlorwasserstoffsäure. Wird das Aequivalent dieser letzteren abgezogen, so bleibt das Aequivalent der ersteren übrig.

Es hinterlassen z. B. 0,784 Morphiumplatinchlorid 0,153 Platin: wenn man hieraus berechnet, in wie viel Doppelsalz 1 Atom Platin, nämlich 1233,30 Platin enthalten ist, so erhält man die Zahl 6320,6, welche das Gewicht von 1 Atom Morphiumplatinchlorid ausdrückt, denn:

$$0,153 : 0,784 = 1233,30 : 6320,6.$$

Zieht man nun von 6330,6 das Gewicht von 1 At. Platinchlorid (= 2118,8) und das Gewicht von 1 At. Chlorwasserstoffsäure (= 455,13)

zusammen also 2573,93 ab, so erhält man die Zahl 3746,67 und damit das Gewicht von 1 At. Morphin.

Obgleich es in vielen Fällen vortheilhaft ist, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid anzuwenden, so ist es doch besser, eine concentrirte wässrige Lösung aufzubewahren, da eine spirituöse Auflösung sich mit der Zeit zersetzt. Man kann aber bei dem Versuche zum Auflösen oder zum Verdünnen der Auflösung der zu untersuchenden Substanz Weingeist an die Stelle des Wassers anwenden, besonders wenn die Verbindung in Weingeist löslich ist.

62. *Plumbum* (metallisches Blei). Chemisch-reines Blei wird besonders zur Analyse von mit Silber legirtem Gold (§ 39) benutzt. Man stellt es nach *Winkelblech* am zweckmässigsten dar durch Erhitzen von kleesaurem Bleioxyd (durch Fällen von aufgelöstem Bleizucker mit aufgelöster Kleesäure gewonnen) in einem hessischen Tiegel bis zum Rothglühen. Der grösste Theil des Bleioxyds wird durch das aus der Kleesäure sich erzeugende Kohlenoxydgas reducirt und sammelt sich als regulinisches Metall am Boden des Tiegels.

63. *Plumbum oxydatum* (Bleioxyd). Reines Bleioxyd wird in gewissen Fällen zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, wenn diese nämlich in einer Flüssigkeit sich aufgelöst befindet, die aber ausser Phosphorsäure nur Salpetersäure oder Ammoniak enthalten darf. Man setzt zur Auflösung eine gewogene, mindestens dem doppelten der vorhandenen Säure gleichkommende Menge reinen, frischgeglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trockne ab und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Porcellanschale. Die Menge der trocknen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Das zu diesem Zwecke anwendbare Bleioxyd wird gewonnen, wenn man eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd mit reiner Salpetersäure niederschlägt, den Niederschlag in Wasser löst, das Salz krystallisiren lässt und nach dem Auflösen in Wasser, mit Aetzammoniak niederschlägt; der gesammelte und scharf getrocknete Niederschlag (sechsfach-basisches salpetersaures Bleioxyd) wird in einem Porcellantiegel bei anfangender Rothglühhitze erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

64. *Plumbum oxydato-aceticum* (essigsäures Bleioxyd). Eine klare Auflösung von essigsäurem Bleioxyd in 4 Theilen Wasser dient zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkalimetallen, ebenso zur Prüfung auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, wo Baryt- und Silberlösungen zu empfindliche Reagentien abgeben würden. Endlich kann dieselbe Lösung in manchen Fällen auch zur Erkennung der Phosphorsäure dienen. Essigsäures Bleioxyd bringt nämlich in Auflösungen von phosphorsauren Alkalien einen weissen, in freier Essigsäure fast unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd hervor, welcher auf der Kohle, durch die äussere Löthrohrflamme geschmolzen, beim Abkühlen zu einem ausgezeichnet krystallinischen Korn erstarrt. Hätte man daher Veranlassung in einer Schwefelsäure haltigen Flüssigkeit gleichzeitig Phosphorsäure aufzusuchen, so fällt man mit meist salpetersauren Baryts, setzt etwas Salpetersäure zu, um den phosphorsauren Baryt zu lösen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit

obigem Reagens — es wird phosphorsaures Bleioxyd niederfallen, welches als solches an dem obigen Verhalten erkennbar ist. — Man kann die Phosphorsäure auch als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlagen, diese mittelst verdünnter Essigsäure auflösen, und diese Auflösung nun mit essigsaurem Bleioxyd niederschlagen.

Wenn das essigsaure Bleioxyd als Reagens für Phosphorsäure dienen soll, so hat man darauf zu sehen, dass es frei von essigsaurem Kalk sei, welcher nicht selten in dem Bleizucker des Handels vorkommt. Um es hierauf zu prüfen, wird die Auflösung durch ein Uebermaass von Schwefelwasserstoff gefällt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit Aetzammoniak übersättigt und nun mit Oxalsäure geprüft: bei Vorhandensein von Kalk entsteht eine weisse Trübung.

65. *Spiritus Vini absolutus et rectificatissimus* (wasserleerer und höchst rectificirter Weingeist). Wasserleerer oder möglichst wasserleerer Weingeist wird bei analytischen Untersuchungen vielfältig angewandt, sowohl um Fällungen, Auflösungen und Scheidungen zu bewirken, als auch um viele in demselben auflösliche Salze und Säuren auf darin unlösliche Beimischungen zu prüfen und umgekehrt. — Der zu solchen Zwecken anzuwendende Weingeist muss sich vollständig verflüchtigen, zwischen den Händen gerieben keinen Fuselölgeruch hinterlassen und Lakmuspapier nicht röthen.

66. *Stannum hypochloratum* (Zinnchlorür). Geraspelttes reines Zinn wird in einem kleinen Kolben mit der 6fachen Menge officineller reiner Salzsäure übergossen, bis auf die Hälfte eingekocht, der Rückstand hierauf mit der gleichen Menge reinen Wassers verdünnt, von dem ungelösten Zinn abfiltrirt und in einem Glase mit eingeriebenem und mit Talg bestrichenem Glasstöpsel aufbewahrt.

Es dient zur Erkennung des Goldes, dessen Auflösung dadurch dunkelpurpurbraun gefärbt wird, und zur Ausfällung des Quecksilbers aus nicht salpetersäurehaltigen Lösungen in metallischer Form. Man macht die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure ziemlich stark sauer, setzt dann von der Zinnchlorürlösung in Ueberschuss zu und kocht dann das Ganze einige Minuten, wodurch ein grauschwarzer Niederschlag entsteht, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht und die bei längerem Kochen sich zu grösseren Quecksilberkugeln vereinigen. Nach dem Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag zu wiederholten Malen mit salzsäurehaltigem Wasser ab, schüttet ihn dann in einen tarirten kleinen Porzellantiegel, entfernt das überstehende Wasser möglichst durch Einsaugen in Fliesspapier, lässt an der Luft vollends trocken werden und bestimmt endlich das Gewicht.

Wenn die quecksilberhaltige Flüssigkeit organische, besonders fettige Substanzen, wenn auch nur die kleinste Menge, enthält, so vereinigt sich das Quecksilber sehr schwierig, wodurch die quantitative Bestimmung noch mehr erschwert wird. In solchem Falle ist es am besten, das schwarze Pulver sich vollständig ablagern zu lassen, so gut wie möglich, jedoch ohne Filtration, mit Wasser und zuletzt mit Weingeist auszusüssen, dann in der Wärme mittelst Chlorwasserstoffsäure und tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure in Quecksilberchlorid und

dieses endlich, wie unter Nr. 60 angegeben, in Quecksilberchlorür zu verwandeln. — Das Zinnchlorür ist ausserdem noch ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung der schwefeligen und unterschwefeligen Säure: man setzt zur Auflösung des fraglichen Salzes etwas Zinnchlorürlösung zu, oder man versetzt die Auflösung des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure und fügt dann einen reinen Krystall von Zinnchlorür hinzu — nach einer gewissen Zeit wird entweder die Flüssigkeit braun und es bildet sich allmählig ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür, oder, wenn man Krystalle angewandt hat, so umgeben sich diese letzteren mit dem braunen Niederschlage. Ganz ähnlich verhalten sich die unterschwefeligen Salze, nur tritt die Reaction viel rascher ein.

Eine genaue in den Verhältnissen von 20 Theilen reinem Zinn auf 1000 Theile Flüssigkeit bereitete Zinnchlorürlösung kann angewandt werden, um auf dem Wege der Induction den Eisenoxydgehalt einer Eisenoxydlösung, welche nebenbei noch alkalische und erdige Basen, ebenso Zink und Cadmium enthalten kann, zu ermitteln.

Zu diesem Behufe wird die zu prüfende Flüssigkeit, wenn sie sehr verdünnt ist, durch Verdunsten concentrirt, nach dem Erkalten durch etwas reine Salzsäure geklärt, wenn sich etwas Eisenoxyd abgeschieden haben sollte, dann mit soviel aufgelöstem Jodkalium versetzt, als erforderlich ist, um das mineralische Eisenoxydsalz in Eisenjodid*) zu verwandeln oder etwas darüber und endlich vorsichtig unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge der Zinnauflösung so lange zusetzt, bis die braunrothe Farbe der Mischung fast völlig verschwunden, oder bis ein mittelst des Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen aufgelösten Schwefelcyankaliums nur noch sehr schwach röthlich sich färbt. — Man wägt wie viel zur Erreichung dieses Zweckes von dem Reagens verbraucht worden, dividirt das in Granen ausgedrückte Gewicht mit 37,58 und erhält so die entsprechende Menge Eisenoxyds. Die Wirkung des Reagens beruht darauf, dass das darin enthaltene Zinnoxidul zu Zinnoxid wird, indem es das Eisenoxyd, welches die braunrothe Farbe der Auflösung veranlasst, zu farblosem Eisenoxydul reducirt, wodurch natürlicher Weise die Farbe der Auflösung vernichtet wird. 1 MG. Zinn = 735,29 entspricht einem MG. Zinnoxidul und dieses einem MG. oder 978,41 Eisenoxyd, folglich entsprechen auch 735,29 Zinn 978,41 Eisenoxyd, und es sind demnach 20 Zinn oder 1000 Th. von dem Reagens = 26,61 Eisenoxyd, also $\frac{1000}{26,61} = 37,58$. Befindet sich das Eisen der eisenhaltigen Flüssigkeit darin nicht als Oxyd, sondern als Oxydul, so muss es durch Vermischen mit Chlorwasser in Uebermass und nochmaliges Verdunsten in Oxyd verwandelt, und dann erst

*) In der ersten Auflage war essigsäures Natron anstatt Jodkalium angegeben. Letzteres ist aber, wie ich mich später überzeugt habe, weit bequemer, weil das Eisenjodid vom Zinnchlorür viel schneller reducirt wird, als irgend eine Oxydverbindung und ebenso auch viel schneller als das Eisensulfocyanid, daher auch der Versuch in viel kürzerer Zeit beendet ist. Dass freies Chlor und Salpetersäure gänzlich vermieden werden müssen, versteht sich von selbst.

die obige Bestimmungsweise vorgenommen werden. Das der gefundenen Eisenoxydmenge entsprechende Eisenoxydul wird gefunden, indem man die erstere mit 1,1138 dividirt, denn es entspricht 1 MG. Eisenoxyd = $978,41 \frac{2}{878,41}$ MG. oder 878,41 Eisenoxydul; $\frac{978,41}{878,41}$ ist aber =

1,1138. Enthält die eisenhaltige Flüssigkeit das Eisen zum Theil als Oxyd und zum Theil als Oxydul, so muss die Prüfung zweimal vorgenommen werden, einmal mit der ursprünglichen Flüssigkeit, ein anderes Mal mit der vollkommen oxydirten Flüssigkeit; der in letzter Instanz gewonnene Ueberschuss an Eisenoxyd wird als Eisenoxydul berechnet.

Das Reagens wird am besten folgendermaassen bereitet: man wägt genau 100 Grane geraspeltes reines Zinn, übergiesst es in einem passenden gläsernen Kolben mit 2 Unzen chemisch-reiner officineller Salzsäure und erhitzt die Mischung im Sandbade bis zur vollständigen Auflösung des Metalles. Sollte die Säure dazu nicht hinreichen, so setzt man etwas frische hinzu. Wenn das Zinn vollständig aufgelöst, lässt man eine kleine längliche Platte von reinem Zinn, deren Gewicht genau bekannt ist, vorsichtig in den Kolben hinabgleiten, erhitzt von Neuem bis zum Sieden, giesst hierauf die Mischung mittelst eines Trichters in ein vorher erwärmtes, etwa 12 Unzen Wasser fassendes genau tarirtes Glas, so dass das Zinnplättchen in dem Trichter hängen bleibt, und spült den Kolben und den Trichter wiederholt mit destillirtem Wasser ab. Man trocknet nun die Zinnplatte vollkommen aus, untersucht genau den Gewichtsverlust, welchen sie erlitten, rechnet diesen zu den 100 Granen Zinn hinzu, und wägt nun in das Glas so viel Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen das 50fache vom Gewichte des aufgelösten Zinn's betrage. Man schüttelt die Flüssigkeit wohl unter einander und vertheilt sie schnell in Unzengläsern, welche davon ganz angefüllt, und luftdicht verschlossen werden. Soll das Reagens gebraucht werden, so wird ein solches Glas genau tarirt, geöffnet und von dem Inhalt vorsichtig unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu der zu prüfenden genau vorbereiteten Flüssigkeit zugesetzt, bis die Farbe fast vollständig verschwunden, und nun die verbrauchte Menge bestimmt. Hierbei muss man besonders darauf sehen, dass beim Herausgiessen des Reagens nichts davon am Glase hinunterlaufe, daher man es auch am Glasstabe herabfliessen lassen muss; zuletzt, wenn die Farbe der zu untersuchenden Flüssigkeit sehr blass zu werden anfängt, muss man besonders mit dem Zusatze des Reagens sehr vorsichtig sein, und damit nur tropfenweise zu Werke gehen. — Die richtige Beschaffenheit des Reagens kann leicht ermittelt werden: man löst genau 10 Gran Eisenoxyd in reiner Salzsäure auf, versetzt die Auflösung mit einer hinreichenden Menge aufgelöstem Jodkalium und dann einer genau abgewogenen Portion des Reagens bis zur Entfärbung. War das Reagens richtig beschaffen, so wird das verbrauchte Quantum 375—376 Grane betragen.

67. *Tinctura Gallarum* (Galläpfeltinctur). Dieses Reagens wird gewonnen durch Digestion von grobgepulverten Galläpfeln mit 4—5 Theilen rectificirtem Weingeist und Filtriren, oder man löst Gerbsäure (Th. I. § 74) in 10—15 Th. schwachem Weingeist auf. — Es bringt

in den Auflösungen vieler Metalle charakteristische Niederschläge hervor, welche Verbindungen der respectiven Oxyde mit Gerbsäure sind. Nämlich:

Kali	}	werden weder im neutralisirten, noch im säurefreien Zustande gefällt.
Natron		
Luthion		
Ammoniak	}	werden nur aus alkalischen Lösungen gefällt, die Niederschläge sind weiss, gehen aber bald in grün über.
Baryt		
Strontian		
Kalk		

Talkerde }
Thonerde wird aus Lösungen in schwachen Säuren schmutzig weiss gefällt;

Chromoxyd wird aus neutralen Lösungen bläulich grau, aus alkalischen weiss niedergeschlagen.

Uranoxyd wird aus neutralen Lösungen dunkelbraun gefällt.

Manganoxydul wird aus mineral-sauren Lösungen nicht gefällt, wohl aber aus neutraler essigsaurer und ebenso auch aus ammoniakalischer Lösung; der Niederschlag ist schmutzig weiss, wird allmählig braun.

Esenoxydul wird, wenn es vollkommen frei von Oxyd ist, aus mineral-saurer Lösung nicht gefällt; in essigsaurer Lösung entsteht, auch bei etwas vorwaltender Säure, eine violett-schwarze Trübung.

Eisenoxyd wird aus mineral-saurer Auflösung mit vorwaltender Säure nicht gefällt, wohl aber aus neutraler Lösung und zwar mit tief blauschwarzer Farbe. In der essigsaurer Lösung entsteht der Niederschlag auch bei vorwaltender Säure,

Kobaltoxyd wird aus mineral-saurer Auflösung, auch bei nicht vorwaltender Säure, nicht gefällt, aus neutraler essigsaurer Lösung aber weiss, aus ammoniakalischer aber grünlich-grau gefällt.

Nickeloxyd desgl.

Zinkoxyd desgl., die Trübung ist fast rein weiss.

Cadmiumoxyd desgl.

Bleioxyd wird auch bei vorwaltender Essigsäure gelblich weiss niedergeschlagen.

Wismuthoxyd desgl., der Niederschlag ist gelblich.

Kupferoxyd wird aus neutraler essigsaurer Lösung dunkelbraun, aus ammoniakalischer schwarzbraun gefällt.

Silberoxyd: allmählig scheidet sich metallisches Silber als schwarzes Pulver aus.

Quecksilberoxydul wird hellgelb, zuweilen auch bräunlichgelb niedergeschlagen.

Quecksilberoxyd wird bei möglichst wenig vorwaltender Säure röthlichgelb gefällt.

Goldchlorid: es wird metallisches Gold als schwarzbraunes Pulver niedergeschlagen.

Platinchlorid wird nicht gefällt.

Zinnoxidul wird bei möglichst wenig vorwaltender Säure gelblich-weiss niedergeschlagen.

Zinnoxid wird reichlich mit gelblich-weisser Farbe niedergeschlagen. Antimonoxid: bei nicht vorwaltender Säure entsteht ein weisser Niederschlag mit einem Stich in das Gelbliche.

Der Gallusaufguss wird übrigens vorzugsweis als Reagens auf Eisen benutzt, indem auch bei vorhandenen sehr kleinen Spuren von diesem Metalle die charakteristische Reaction mehr oder weniger ausgezeichnet hervortritt, und zwar bald, wenn das Eisen als Oxyd, oder allmählig, wenn es als Oxydul vorhanden ist, in dem Maass nämlich als letzteres durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Oxyd übergeht. — Dasselbe Reagens giebt ausserdem noch ein treffliches Mittel ab, um gewisse Alkaloide, behufs näherer Prüfung, von andern Substanzen, mit den sie vermenget sind, abzuschneiden, oder auch auf ihre Reinheit zu prüfen.

68. *Tinctura Pigmenti indici* (Indigotinctur). Ein Theil guter Indigo wird zu feinem Pulver zerrieben, letzteres in einem Gefäss, worin sich 5 Theile rauchende Schwefelsäure befinden, nach und nach eingetragen, das Gemisch eine Zeitlang bei gelinder Wärme in Digestion gelassen, dann mit Wasser verdünnt mit gebrannter Magnesia neutralisirt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten in gelinder Wärme bis auf einen geringen Raum eingeengt, der Rückstand mit starkem Weingeist verdünnt, abermals filtrirt, und endlich bis zum vierfachen Gewichte des angewandten Indig's eingedampft. — Diese Tinctur dient zur Erkennung freier Salz- und Salpetersäure in farblosen metallfreien sauren Flüssigkeiten. Man färbt das Gemisch durch einige Tropfen Indigtinctur schwach blau und erwärmt es über der Weingeistlampe bis zum Sieden: verschwindet die blaue Farbe, so war freie Salpetersäure (Chlorsäure) vorhanden, wo nicht, so fehlt sie. Nun setzt man in Wasser aufgelöstes chlorsaures Kali tropfenweise zu und erwärmt abermals, verschwindet jetzt die blaue Farbe, so ist freie Salzsäure vorhanden, wo nicht, so fehlt auch diese.

69. *Zincum*. Metallisches Zink in Form kleiner Stangen gegossen wird zur Fällung des Zinns und Antimons aus Auflösungen behufs quantitativer Bestimmung (§ 55) benutzt, und ebenso auch zur Entwicklung von Wasserstoffgas behufs der Prüfung auf Arsen. Da aber das Zink nicht selten arsenhaltig ist, so darf man nicht unterlassen, es vor letzterer Anwendung einer genauen Prüfung zu unterwerfen (vgl. Th. I. S. 528).

B. Instrumente und Geräthschaften.

§ 10. 1. *Aräometer mit Scalen*, oder Senkwagen, welche durch den verschiedenen Grad des Einsinkens in Flüssigkeiten die Verschiedenheit des spec. Gewichts dieser Flüssigkeiten zu erkennen geben. Die Form, wie die umstehende, ist die häufigere. Innerhalb des Halses des Instruments ist eine auf Papier geschriebene und zusammengerollte Scala eingeschoben und mittelst Siegelak befestigt, worauf die der Tiefe der Einsenkung entsprechenden spec. Gewichte verzeichnet sind. Um die Scala nicht unbehülflich lang zu machen und um dem Instrumente einen angemessenen Grad von Empfindlichkeit zu geben, gebraucht man in der Regel besondere Aräometer für

Flüssigkeiten, die leichter als Wasser, und für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, reicht ein einziges Instrument aus, wenn es die specif. Gewichte von 0,700 bis 1,000 umfasst; aber für schwerere Flüssigkeiten muss man mindestens zwei Spindeln haben, wovon die eine die spec. Gew. zwischen 1,000 und 1,400, die andere die zwischen 1,400 bis 1,900 anzeigt. — Minder bequem als die Scalenaräometer, aber eine grössere Genauigkeit darbietend, sind die Aräometer mit Gewichten, besonders diejenigen, welche nach *Wittstock's* Angabe ganz aus Glas gefertigt sind. Sie bestehen ebenfalls aus zwei Spindeln von der in nachstehender Fig. A dargestellten Form, von denen die eine für Flüssigkeiten von 0,700 bis 1,200 spec. Gewichte, die andere für Flüssigkeiten von 1,200 bis 1,900 spec. Gewichte, bestimmt ist. Jede Spindel hat ihr eigenes Gewicht. Die Spindel für leichtere Flüssigkeiten nimmt, bis zum Strich in destillirtes Wasser gemengt, den Raum von 1000 Gewichtstheilen Wasser ein, ihr eigenes Gewicht beträgt 700 Gewichtstheile, folglich bedarf es noch der Auflegung von 500 solcher Gewichtstheile auf der Scheibe *b*, um die Einsenkung bis zum bekannten Punkte zu bewirken. Ist nun die Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man erproben will, leichter als Wasser, so wird man natürlicher Weise zu gleichem Behufe ein geringeres Gewicht bedürfen, das erforderliche Gewicht wird aber genau das Verhältniss des spec. Gewichts der erprobten Flüssigkeit zu dem des Wassers angegeben, letzteres = 1000 gesetzt. Soll letzteres = 1,000 gesetzt werden, so müssen in ähnlicher Weise von dem gefundenen Werthe drei Decimalstellen durch ein Comma abgezweigt werden. Es sei z. B. die geprüfte Flüssigkeit Essigaether gewesen, und man habe, um die Einsenkung der Spindel bis zum Gränzstriche zu bewirken, 185 Gewichtstheile auflegen müssen, so ergiebt dies als spec. Gew. des Essigaethers $700 + 185 = 885$, das spec. Gew. des Wassers = 1000, oder 0,885, das spec. Gew. des Wassers = 1,000 gesetzt.

— Die Spindel für schwerere Flüssigkeiten nimmt, bis zum Strich in Wasser gesenkt, ebenfalls den Raum von 1000 Gewichtstheilen ihres Gewichtes Wasser ein, ihr eigenes Gewicht beträgt aber 1200 Gewichtstheile; sie würde also in jede Flüssigkeit von einigermaassen niedrigerem spec. Gewicht als 1,200 untersinken, und kann demnach nur für Flüssigkeiten von höherem spec. Gewicht gebraucht werden. — Man muss sich wohl hüten, die beiderseitigen Gewichte mit einander zu verwechseln, und sie auch vor allem Rosten und jeder Abnutzung möglichst bewahren. Beide Arten von Aräometer sind übrigens für eine bestimmte mittlere Temperatur ajustirt, welche bei den Versuchen genau innegehalten werden muss. (Man vgl. ausserdem Th. I. S. 17.)

2. Thermometer mit 100 th. Scala, wobei jeder Grad in halbe Grade getheilt ist. (Man vgl. Th. I. S. 17.)





3. *Gasmesscylinder*. $1\frac{1}{2}$ Zoll weit, 18 Zoll lang, in Kubik- und Längezollen und Linien doppelt von oben nach unten und von unten nach oben getheilt, und am oberen Ende mit einer messingenen Kapsel und Hahne versehen, nebst einer seitlich tubulirten Entbindungsflasche. In der oberen weiteren Mündung dieser letzteren ist ein schmaler Schraubengang von Messing mit breitem, den Rand der Flasche überdeckenden Rande fest eingekittet, worin der Messingcylinder luftdicht eingeschraubt werden kann. Zwischen beiden Messingrändern wird beim Gebrauche ein Ring von weichem Leder eingelegt. — Der ganze Apparat dient zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern *) Bier und Wein. Der Messcylinder allein kann bei Prüfung der Luft als Eudiometeröhre dienen. (Th. I. S. 450.)

4. *Waage*, eine, welche bei 20 Grammen Belastung noch 5 Milligramme anzeigt, und eine zweite, die bei 2 Pf. Belastung noch $\frac{1}{4}$ Gran anzeigt.

*) Zu diesem Behufe verfährt man nämlich folgendermaassen: man überträgt zuerst den Kohlensäuregehalt des Wassers an Kalkerde, indem man ein bestimmtes Volum oder Gewicht von dem Wasser in einer verschliessbaren Flasche mit einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung versetzt, die Flasche verschliesst und die Mischung so lange stehen lässt, bis die flockige Beschaffenheit des Niederschlages verschwunden, und derselbe krystallinisch geworden ist. Der Niederschlag wird sodann auf einem Filter gesammelt, wobei man den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt, um die Absorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten. In der Flasche selbst setzt sich ein Theil des Niederschlages so fest an die Wände an, dass er nicht abgelöst und auf das Filter gebracht werden kann; man muss ihn, nachdem die Flasche mit reinem Wasser wohl ausgewaschen worden, mit etwas Salzsäure hinwegnehmen, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällen, und den erhaltenen Niederschlag auf das nämliche Filter bringen, auf welchem die erste Portion gesammelt worden war. Man übergiesst nun in dem obigen Apparat das Quecksilber mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure, in welcher man vorher einige Stücke Kreide aufgelöst hat, um sie vollkommen mit Kohlensäure zu sättigen, öffnet den Hahn, und notirt genau den Stand des Quecksilbers in der Messröhre. Man zieht hierauf durch den Kork, welcher zum Verschliessen des seitlichen Tubus der Flasche bestimmt ist, einen Platindrath, befestigt an das eine Ende desselben das noch feuchte Filter mit dem wohl ausgesüsst kohlensauren Kalk, passt den Pfropfen in den Tubus ein, und stösst endlich mittelst des Drathes das Filter in die Säure. Die kohlensauren Salze, welche in das Filter eingewickelt sind, werden sogleich zersetzt, und die Kohlensäure gasförmig entwickelt. Die Höhe des Quecksilbers über dem ursprünglichen Stande desselben giebt den gesammten Kohlensäuregehalt des Wassers dem Volum nach zu erkennen, und zwar bei einem Drucke, welcher gleich ist dem herrschenden Barometerstande *plus* der Höhenzunahme des Quecksilbers in der Messröhre. Beträgt der Kohlensäuregehalt des Niederschlages mehr, als die Gasröhre würde fassen können, so muss man das Filter, dessen Gewicht bekannt sein muss, sammt Inhalt vollständig austrocknen, sodann wägen, wodurch man, nach Abzug des Gewichtes des Filters, die ganze Menge des Niederschlages dem Gewichte nach kennen lernt, sodann kleinere Gewichtstheile desselben in oben erwähnter Weise behandeln. Aus den Resultaten mehrerer Versuche zieht man das Mittel, und berechnet daraus den Kohlensäuregehalt auf das ganze Gewicht des Niederschlages. Will man die Menge, sowohl der fest gebundenen als

5. *Gewichte*, von 2 Hectogrammen bis 1 Gramme von Messing, und von 5 Decigrammen bis 1 Milligramme von Platin (9 Thaler); ein Satz von 1 Pfd. bis 15 Grane Messing und von 10 Gr. bis $\frac{1}{10}$ Gr. von Feinsilber (12 Th.)



6. *Lampe* nach *Berzelius* mit cylindrischem Dochte und doppeltem Luftzuge, auf einem messingernem Stativ. Man muss für chemische Arbeiten zwei solche Lampen besitzen, eine zum Schmelzen in kleinern Tiegeln, und die andere für Verdampfungen und Destillationen. An der erstern müssen alle Theile so dünn als möglich sein, um nur sehr wenig Wärme wegzunehmen; an der letztern können die Stangen, welche die Lampe tragen, ebenso die Ringe, welche zum Tragen der Schaaalen bestimmt sind, stärker, und der horizontale Träger der Lampe kann zweiarbig (gabelförmig) sein. — *a* in der nebenstehenden Figur bedeutet ein Stückchen eingekittetes Glas, damit man sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter ist.

7. *Weingeistlampe* von Glas mit Glaskapsel *a*, zu Löthrohr- und sonstigen kleinen Glüh- und Abdampfversuchen.

8. *Tiegel*, kleine, von Platin, Silber und Porcellan. *Berzelius* giebt der nebenstehenden Form den Vorzug, weil sie sich auch gut zu Abdampfung eignen. Stets müssen diese Tiegel mit einem Deckel versehen sein, und am besten ist es, zwei Deckel von ungleicher Gestalt zu

auch der lose gebundenen Kohlensäure, jede für sich kennen lernen: so muss man zwei Portionen Wasser, die eine vor, die andere nach dem Auskochen mit der ammoniakalischen Chlorcalciumlösung ausfallen. Was man im ersten Versuche an Kohlensäure mehr als im zweiten findet, entspricht dem Gehalt des Wassers an lose gebundener Kohlensäure. — Zum Schöpfen des Wassers bedient man sich sehr zweckmässig eines Stechhebers mit langer unterer Röhre. Man senkt den Heber so tief in's Wasser, dass nur die obere Oeffnung ein wenig daraus hervorragt, verschliesst diese beim Herausziehen aus dem Wasser mit dem Daumen, die untere aber, noch bevor sie ganz aus dem Wasser herausgehoben ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Man zieht nun den Heber ganz aus dem Wasser heraus, senkt ihn in die, die ammoniakalische Chlorcalciumlösung enthaltende Flasche, so dass die offene enge Röhre einige Linien in die Lösung hineintaucht, und lässt, indem man den Daumen an der obern Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, das Mineralwasser in die Flasche ausfliessen, und sich mit der ammoniakalischen Flüssigkeit vermischen (Liebig). Man kann diese Operation mehrere Male wiederholen, bis man eine genügsame Menge von dem Wasser in der Flasche hat, und indem man diese vor und nach dem Hineinbringen des Wassers wiegt, erfährt man ganz genau die Gewichtsmenge der dem Versuche unterworfenen Wasserportion.



haben; einen mit heruntergebogenem Rand und etwas gewölbt *a*, beim Gebrauche des Tiegels im Feuer, und einen andern, *b*, umgekehrt eingebogenen, mit der concaven Seite nach oben, und mit drei Stiften von Platin, die so gestellt sind, dass wenn der Tiegel aufgesetzt wird und die Stifte in den Tiegel zu stehen kommen, der über denselben vorstehende Rand des Deckels den Tiegel nicht vollkommen berührt, sondern einen kleinen offenen Zwischenraum lässt. Dieser Deckel wird bei Versuchen auf nassem Wege gebraucht und hat den Vortheil, dass Alles, was vielleicht beim Kochen in die Höhe spritzt nach dem mittelsten und tiefsten Theil des Deckels zusammenfließt. In Ermangelung eines solchen Platindeckels kann man auch ein Uhrglas von passender Grösse nehmen; über die Mündung des Tiegels legt man alsdann ein Paar schmale Platinbleche, und auf diese das Uhrglas, wodurch also ebenfalls ein Zwischenraum zwischen diesem und dem Tiegel bleibt (*Berzelius Lehrb.* 1841.

Bd. X. S. 513). Hat man etwas in einem Tiegel bei Zutritt der Luft zu glühen, so hat man eine besondere kleine Maassregel zu beobachten, weil der Tiegel von allen Seiten von einem aufsteigenden Strome von heisser, ihres Sauerstoffs beraubter Luft umgeben ist, und dadurch der Zutritt von kalter fast vollständig verhindert wird. Man legt nämlich den Tiegel noch etwas geneigter, als die nebenstehende Figur zeigt, auf



den Triangel, und legt auf den untern Rand einen kleinen Streifen von dünnem Eisenblech, so dass er mit seinem einen, etwas ungebogenen Ende auf dem Rande des Tiegels, und mit dem andern auf dem Ringe ruht. Diese kleine Brücke unterbricht den heissen Luftstrom und lässt frische Luft über sich hinweg in den Tiegel fließen, so dass, nachdem man z. B. ein Stück Papier in dem Tiegel hat verkohlen lassen, die Papierkohle sich sogleich entzündet, sobald man die kleine Brücke auflegt, gleichwie wenn in Feuer geblasen würde (*a. a. O. S. 331*).

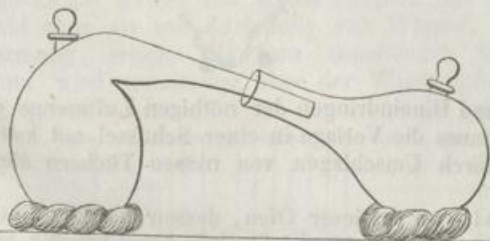
In dem Platintiegel dürfen nicht Jod, Phosphor, Chlor, oder solche Stoffe, aus denen sich diese ausscheiden könnten, behandelt werden, so auch keine kaustischen Alkalien und keine Metalloxyde, welche

sich leicht reduciren; in dem Silbertiegel dürfen keine Säuren, in dem Porcellantiegel keine kaustischen und kohlen-sauren Alkalien behandelt werden.

9. *Schaalen* aus Porcellan, mit und ohne Stiel, und von verschiedener Grösse, zum Aufkochen und Verdunsten von Flüssigkeiten. Sie können über der freien Weingeistflamme gebraucht werden, jedoch mit untergelegtem Drathnetz (mit ungefähr 400 Maschen auf den Quadratzoll) welches durch eine bessere Vertheilung der Wärme verhindert, dass das Gefäss nicht an einer Stelle stärker erhitzt werde, als an der andern. Befindet sich in der Flüssigkeit, welche verdampft werden soll, ein schwerer Bodensatz, so ist es gut, eine Schaa-le mit mehr concavem als flachem Boden zu gebrauchen und auf das untergelegte Drathnetz noch ein kleineres, welches nur den kleinsten Theil des Bodens umschliesst, zu legen und überhaupt die Erwärmung nicht über der Stichflamme, sondern über der cylindrischen Flamme vorzunehmen. Man vermeidet hierdurch das Aufstossen der Flüssigkeit. — Bei gewissen analytischen Arbeiten, wo es wünschenswerth ist, solche Verdunstungen im Tiegel oder in einem Becherglase auszuführen, und dabei doch jede zu starke Erhitzung zu vermeiden, bedient man sich am besten eines Chlorcalciumbades, man legt einen Triangel über das die Chlorcalciumlösung enthaltende Gefäss und hängt den Tiegel oder das Glas hinein, wobei man allerdings die Verunreinigung des Tiegel- oder Glashalts mit Chlorcalcium sorgfältig vermeiden muss. Soll der Tiegel oder das Glas, nachdem der Inhalt eingetrocknet, gewogen werden, so kann die Eintrocknung nicht unmittelbar in dem Chlorcalciumbade geschehen, sondern sie muss in einem in diesem letztern gestellten Sandbade bewerkstelligt werden.

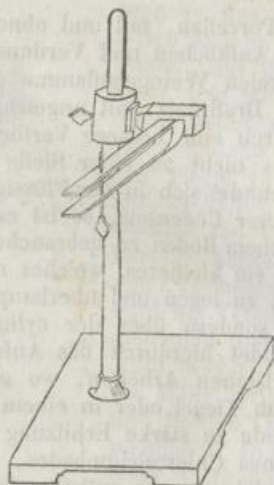
10. *Destillationsapparat aus Glas*, um aus flüssigen Gemengen flüchtige Stoffe zu isoliren. Hierzu werden tubulirte Retorten mit tubulirten Vorlagen aus weissem, sehr gut gekühltem Glase

gebraucht. Die zweckmässigste Form ist die nebenstehende, ihre Grösse richtet sich nach den Umständen. In die Retorte werden durch den Tubus die zu destillirenden Stoffe gegossen, diese dann entweder im Drathnetze der freien

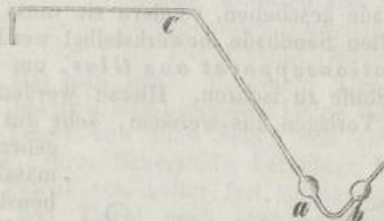


Flamme ausgesetzt, oder in einer eisernen Schaa-le im Sandbade, oder endlich, und zwar in allen Fällen, wo die zu behandelnde Substanz organische Gemengtheile enthält, im Chlorcalciumbade, d. h. in einer Auflösung von Chlorcalcium von 1,4 specifischem Gewicht, welche bei einer Temperatur innerhalb 100 bis 120° C. kein Wasser verliert. Damit im letzteren Falle die Retorte den Boden der Schaa-le nicht berühre, wird entweder ein bleierner Ring unterlegt, und die Retorte mittelst eines Armes des Stativs darauf angedrückt, oder die Retorte wird mit Hülfe des Retortenhalters dahin schwebend gehalten. Die Fugen

zwischen dem Halse der Retorte und der Vorlage müssen, wenn es nothwendig ist (S. 84.), luftdicht verschlossen sein, und der Tubus



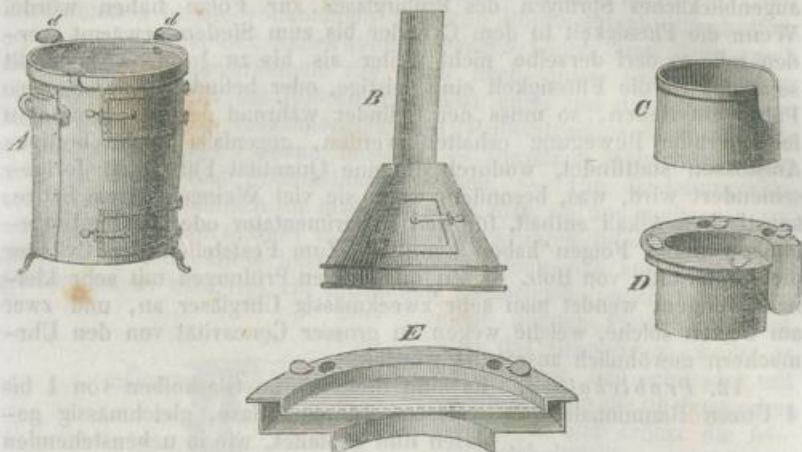
der Vorlage kann in solchem Falle durch ein Rohr, wie in *C* dargestellt, dessen Theil *ab* Quecksilber enthält, gesperrt sein. Die beiden Kugeln *ab* verhindern das Hinein- und Heraustreten des Quecksilbers,



indem sie das Heraus- und Hineindringen der nöthigen Luftmenge gestatten. Nöthigen Falls muss die Vorlage in einer Schüssel mit kaltem Wasser umgeben und durch Umschlagen von nassen Tüchern abgekühlt werden.

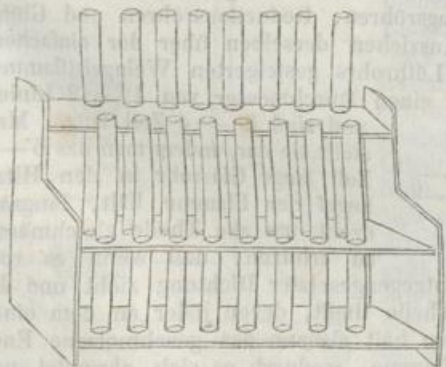
Luhm's Universalofen. Dieser Ofen, dessen einzelne Theile durch die nebenstehenden Figuren dargestellt sind, kann beliebig zum Kochen, Abdampfen und Glühen über Kohlenfeuer, ferner zu Digestionen und Destillationen in und aus dem Sandbade gleich zweckmässig benutzt werden. *A* ist der eigentliche Ofen, von 5 bis 6 Zoll innerer Weite, zu den meisten analytischen Zwecken ausreichend und im Innern über dem Roste mit Chamottmasse, oder mit einem Gemisch von Lehm und Kuhhaaren beschlagen; *dd* sind Träger für auf den Ofen zu setzende Schaaln, oder kleine Kessel und für metallene oder irdene Platten bei Einäscherungen oder Röstungen; *B* ist ein Dom mit Schornstein, welcher bei Glühungen in Tiegel aufgesetzt wird; er ist

ebenfalls ausgefüttert und mit einer ausgefütterten Thüre versehen. *C* ist ein Ring oder Aufsatz von Eisenblech, welcher genau auf den



Ofen passt und zur Aufnahme der tiefen Kapelle *D* bestimmt ist, wenn der Ofen zu Destillationen oder der flachen Kapelle *E* wenn er zu Digestionen im Sandbade benutzt wird. Die Kapelle ruht mit dem breiten Rande auf dem Aufsätze auf und es befinden sich in diesem Rande mehrere Oeffnungen mit Schiebern behufs der Regulirung des Feuers.

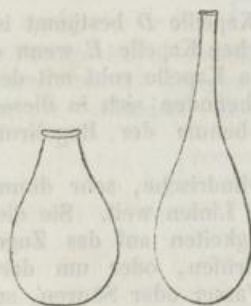
11. *Probircylinder*. Es sind diess cylindrische, sehr dünne, weisse Gläser, 3 bis 6 Zoll hoch und 3 bis 8 Linien weit. Sie dienen dazu, um kleine Quantitäten von Flüssigkeiten auf das Zugesein gewisser Stoffe mit Reagentien zu prüfen, oder um darin eine kleine Menge von festen Körpern mit Wasser oder Säuren, sowohl ohne als mit Zuziehung von Wärme, zu behandeln. Die Erwärmung, welche bis zum anhaltenden Sieden gesteigert werden kann, wird unmittelbar über der Weingeistflamme vorgenommen, in-



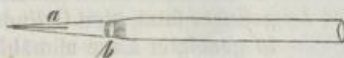
dem man den Cylinder zu diesem Behufe am oberen Ende mit einem zusammengefalteten Papierstreifen umwickelt, die beiden Enden dieses letzteren zwischen dem Daumen und Zeigefinger fasst, den Cylinder in geneigter Lage allmählig der Weingeistflamme nähert, durch langsames Drehen und Wenden anfangs gleichmässig zu erwärmen sucht, sodann aber, wenn es nöthig ist, die Hitze anhaltend auf den Boden ein-

wirken lässt, dabei aber fortwährend die schräge Richtung beibehält und sich wohl in Acht nimmt, den Docht zu berühren, was ein augenblickliches Springen des Probirglases zur Folge haben würde. Wenn die Flüssigkeit in dem Cylinder bis zum Sieden erwärmt werden soll, so darf derselbe nicht weiter als bis zu $\frac{1}{2}$ davon angefüllt sein, und ist die Flüssigkeit eine geistige, oder befinden sich schwere Pulver am Boden, so muss der Cylinder während des Erwärmens in fortdauernder Bewegung erhalten werden, gegenfalls leicht heftiges Aufstossen stattfindet, wodurch oft eine Quantität Flüssigkeit fortgeschleudert wird, was, besonders wenn sie viel Weingeist, freie Säure, kaustisches Alkali enthält, für den Experimentator oder dessen Umgebungen übele Folgen haben kann. — Zum Feststellen der Cylinder dient ein Stativ von Holz. — Zu qualitativen Prüfungen mit sehr kleinen Mengen, wendet man sehr zweckmässig Uhrgläser an, und zwar am besten solche, welche wegen zu grosser Concavität von den Uhrmachern gewöhnlich ausrangirt werden.

12. *Probirkolben.* Es sind diess kleine Glaskolben von 1 bis 4 Unzen Rauminhalt, von weissem dünnen Glase, gleichmässig geblasen und gestaltet, wie in nebenstehenden Figuren. Diese Glaskolben werden da angewandt, wo die Flüssigkeitsmenge zu gross ist, um in einem Probireylinder erhitzt zu werden, oder wo eine anhaltende Digestion bei ausgeschlossener Luftzutritte vorgenommen werden muss. Der Hals des Kolbens ist von stärkerem Glase als bei den Cylindern und verträgt besser das feste Eindrücken eines Pfropfens; ist ein absoluter Luftabschluss nicht nothwendig, so bedeckt man die Mündung des Kolbens mit einem passenden Uhrglas, dessen concave Seite nach oben gerichtet ist. Das Stativ für die Probireylinder kann leicht so eingerichtet werden, dass es auch zum Feststellen der Probirkolben dient.



13. *Glasröhren* von verschiedener Länge, Weite und Dicke zur Darstellung von Gasleitungsröhren, Reductionsröhren und Glühröhren durch Biegen oder Ausziehen derselben über der einfachen, oder über der mittelst des Löthrohrs gesteigerten Weingeistflamme. Die Reductionsröhren haben einen Durchmesser von 1 — 2 Linien



und sind 3 — 4 Zoll lang. Man stellt sie dar, indem man das 6—8 Zoll lange Glasrohr in den Hitzkegel der Flamme hält, langsam dreht, um alle Theile gleichmässig zu erhitzen, und wenn es roth glüht, an beiden Enden in entgegengesetzter Richtung zieht und das Rohr auf diese Art in zwei Theile theilt, deren jeder an dem einen Ende zugeschmolzen ist. Man hält alsdann das geschmolzene Ende noch eine Zeit lang in die Flamme, wodurch es sich abrundet und

verdickt. — Der Reductionsversuch in diesen Röhren wird so vorgenommen, dass man die wohl ausgetrocknete Probe mit Hilfe eines Kartenblattes in die vollkommen trockene Röhre bringt, einschüttelt, so dass nichts an den Seitenwänden hängen bleibt, und dann rasch mittelst der Löthrohrflamme von oben nach unten bis zum Glühen erhitzt, indem man das Röhrechen mittelst eines um das obere offene Ende umwickelten zusammengefalteten Papierstreifens fasst, und in geneigter Lage der Flamme aussetzt. — Dieselben Röhrechen dienen auch zu Glüh- und Sublimationsversuchen. — Um Gasleitungsröhren minder zerbrechlich zu machen, setzt man sie aus mehreren zusammen, die man mittelst eines Cautschuckrohres luftdicht mit einander verbindet. Diese letzteren verfertigt man sich am besten folgendermassen: man legt ein Stückchen Cautschuck, welches man aus



einer dünnen Platte schneidet, über das Glasrohr *o*, wofür es bestimmt ist, und schneidet mit einem Schnitte die überragenden Ränder ab und drückt die frischen Schnittflächen sogleich aneinander. Zum Festbinden des Cautschuckrohres auf den Glasröhren wendet man gedrehte

Seide an. Diese Röhren widerstehen dem Durchgange aller Gase, selbst das Chlor nicht ausgenommen, recht gut; doch dürfen sie nicht einer bis $+ 80^\circ$ reichenden Temperatur ausgesetzt werden, widrigen falls erweicht die Nath und geht auf. Auch mit fetten und flüchtigen Oelen dürfen sie nicht in Berührung kommen. (*Mitscherlich's* Lehrb. I. S. 3.).

14. *Filtrirapparat.* Um feste Stoffe von Flüssigkeiten zu scheiden und umgekehrt, so wie um trübe Flüssigkeiten klar zu machen, und um Niederschläge auszuwaschen, bedient man sich der



Filter. Diese werden aus ungeleimtem Papier, welches von erdigen und metallischen Bestandtheilen frei sein muss, daher beim Einäschern im Platintiegel nur geringe Spuren von Asche hinterlassen darf, verfertigt. Man schneidet zu diesem Behufe aus dem Papierbogen grössere oder kleinere Quadrate, je nach dem Bedürfniss, faltet diese zweimal nach den sich rechtwinkelig durchkreuzenden Durchmessern, öffnet den so gebildeten Papiertrichter, und legt ihn in einen Glasrichter von gleicher Neigung, und zwar so, dass das Filter niemals den Trichter überragt, sondern vielmehr um

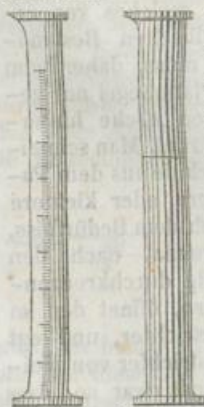
1—1½ Linie kürzer sei. Man drückt das Filter an den Trichter fest, benetzt es dann mit destillirtem Wasser, und drückt die Falten mittelst eines abgerundeten Glasstabes fest an, damit von dem nachher aufzugießenden Niederschlage sich nichts zwischen der doppelten Lage des Filters hinziehe.

Das Aufgiessen der Flüssigkeit auf das Filter geschieht am besten mit Anwendung eines Glasstabes, welchen man an den Rand des Gefäßes, woraus gegossen werden soll, hält, während man die Spitze auf die Seite des Filtrums richtet, worauf das Gefäß langsam geneigt wird. Die Flüssigkeit wird an dem Glasstabe hinab ruhig in den Trichter fließen und durch das Filtrum in das untergesetzte Gefäß. Der Vorsicht halber ist es auch gut, den äusseren Rand des Glases, an der Stelle, wo man ausgiessen will, mit ein wenig Talg zu bestreichen, wodurch die Flüssigkeit verhindert wird, an dem Glase herunter zu laufen, und der zuletzt hängenbleibende Tropfen, statt sich über den Rand auszubreiten, zurückgeht.

Zum Filtrirapparat gehörig und besonders zum Auswaschen und Herausspülen der Niederschläge unentbehrlich ist die sogenannte Spritzflasche. Ein gewöhnliches Medicinglas, zu drei Viertel mit destillirtem Wasser gefüllt, wird mittelst eines Korkes verschlossen, durch welchen ein Glasröhrchen gesteckt ist, dessen aus der Flasche hervorragender Theil zu einer feinen Spitze mit abgerundeten Rändern ausgezogen ist. Wenn man durch Hineinblasen in das Glasrohr die Luft in der Flasche comprimirt, und letztere dann rasch so wendet, dass die Luft nicht entweichen kann, so wird ein Wasserstrahl mit einiger Gewalt aus dem Rohre hervorgetrieben, den man zu den genannten Zwecken anwenden kann.

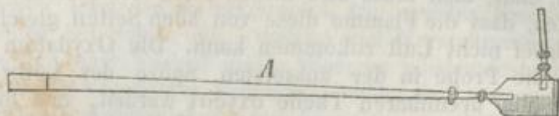


15. *Alkalimetrischer Apparat.* Dieser Apparat, welcher zur bequemen Ausführung der in § 84 beschriebenen acidimetrischen, alkalimetrischen und chlorimetrischen Prüfungen dient, besteht: a) aus einem Messcylinder mit Fuss, worauf auf einer Seite durch einen eingravirten Strich genau der Punkt bemerkt ist, bis zu welchem er von 1 Volum der beiden a. a. O. verzeichneten Probestoffigkeiten erfüllt wird, um für die Folge der Wägung überhoben zu sein; b) aus einer graduirten Messröhre mit Fuss und Ausguss, welche bei 1 Zoll innerer Weite 6 Kubikzoll Wasser fasst und bis zum fünften Kubikzoll in 100 gleiche Theile genau getheilt ist.



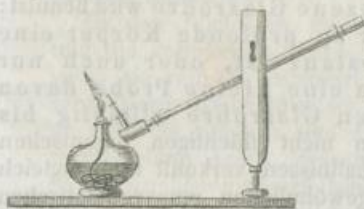
16. *Löthrohr.* Ein ganz unentbehrliches Instrument bei analytischen Untersuchungen ist endlich noch das Löthrohr. Die in Anwendung kommenden Löthrohre werden von sehr verschiedener Form angetroffen, am zweckmässigsten und gebräuchlichsten ist aber das von *Gahn* angegebene. Die feine Mündung des kleinen Arms ist in ein feines angelöthetes Platinblech eingestochen, damit sie sich weniger leicht verändern und auch keinen

Einfluss auf die Farbe der Flamme ausübe. Beim Gebrauche muss man einen ununterbrochenen Luftstrom hervorzubringen wissen, was



man auf die Art erreicht, das man während des Einathmens durch die Nase die in den aufgeblasenen Backen enthaltene Luft durch Zusammenziehung der Backenmuskeln ausdrückt. Im Anfange ist diess zwar mit einiger Schwierigkeit verbunden, doch verschwindet diese nach einiger Uebung, und ist das Blasen erst nur einigermaßen erlernt, was bei einiger Uebung bald der Fall sein wird, dann strengt es die Brust nicht mehr an. Nur darf man die Wirkung der Flamme durch stärkeres Blasen nicht übertreiben wollen, und braucht man eine stärkere Hitze, wie z. B. beim Glasblasen, so kann man das kleine Seitenrohr mit einem andern, das eine etwas weitere Oeffnung hat, vertauschen.

Bei gewöhnlichen Löthrohrproben hält man das Rohr mit den Lippen und der einen Hand, um der Spitze die gehörige Richtung zur Flamme geben zu können, und bläst am bequemsten die Flamme zur Seite. Bei manchen Versuchen ist es jedoch gut, wenn man beide Hände frei hat: dann ist es am einfachsten und bequemsten, das Rohr mit der hintern und unten gekerbten Ecke auf einen Kork aufzustellen, mit der Spitze von sich abwärts, um also auch die Flamme vor sich hinweg zu blasen. — Man kann auch das Löthrohr



mittelst einer eigenen Klemmvorrichtung fest stellen, wobei man aber, um das Rohr nicht zu zerdrücken, die Vorsicht gebraucht, es durch einen von zwei Seiten flach geschnittenen Kork zu stecken. Dies ist besonders beim Glasbiegen bequem.

Ueber die Anwendung des Löthrohres und die dabei gebräuchlichen Hülfsmittel.

§ 11. Um das Löthrohr mit Nutzen gebrauchen zu können, ist es aber nothwendig, die verschiedenen Theile der Flamme zu kennen, welche durch das Blasen mit dem Löthrohre in die Flamme einer Lampe *) hervorgebracht wird. Man unterscheidet besonders die innere oder Reductionsflamme und die äussere oder Oxydationsflamme; sie haben von den verschiedenen Wirkungen, welche diese Theile der Flamme auf die reductions- und oxydationsfähigen Körper, worauf sie

*) In den meisten Fällen reicht eine Weingeistlampe (S. 60) aus; eine gut desoxydierende Flamme erhält man, wann man eine mit einer Mischung aus 12 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Terpentinöl gefüllte Lampe anwendet.

gerichtet werden, ausüben, ihrer Namen. Die Reduction findet in dem leuchtenden Theile der Flamme, unmittelbar vor der Spitze des blauen Lichtkegels, statt; man muss also diesen Theil der Flamme so auf die Probe lenken, dass die Flamme diese von allen Seiten gleich umspielt, und dass dabei nicht Luft zukommen kann. Die Oxydation geschieht, wenn man die Probe in der äussersten Spitze der Löthrohrflamme erhitzt, wo alle brennbaren Theile oxydirt werden, und die Flamme selbst kaum sichtbar erscheint. — Zur Unterlage für die Probe, welche man entweder für sich allein oder in Verbindung mit Reagentien der Wirkung der Löthrohrflamme aussetzen will, benützt man kleine Glasröhren, Kohle und Platindrath.

Die *kleinen Glasröhren* drei Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ Linien weit, sind von zweierlei Arten, nämlich entweder an beiden, oder nur an einem Ende offen, und ihre Anwendung geht gewöhnlich der der Kohle oder des Platin's voran. — Die an beiden Enden offenen Glasröhren stellt man sich am besten also dar, dass man eine Glasröhre von etwas starkem Glase und der angegebenen Weite mittelst der Feile in Stücke von drei Zoll Länge zerschneidet. Die an einem Ende verschlossenen Röhrenstück über der Weingeistlampe in der Mitte bis zum Glühen erhitzt, durch schnelles Ausziehen in 2 Theile theilt, und die fadenförmigen Enden durch Anblasen vor dem Löthrohre einschmilzt.

Die an einem Ende verschlossene Glasröhre wird benützt:

1. um zu erkennen, ob der zu prüfende Körper eine nicht flüchtige organische Substanz ist, oder auch nur eine solche enthält, indem man eine kleine Probe davon in der wenig geneigt gehaltenen Glasröhre allmählig bis zum Glühen erhitzt. Die meisten nicht flüchtigen organischen Substanzen werden unter solchen Verhältnissen verkohlt und zugleich entstehen in den meisten Fällen die gewöhnlichen empyreumatischen Producte der trocknen Destillation organischer Stoffe. — Auch die flüchtigen organischen Säuren erleiden, wenn sie an Basen gebunden sind, eine ähnliche Zersetzung, während die Basen entweder kohlen-sauer (Alkalien und alkalische Erden) oder reducirt (die meisten Metalle) und mit Kohle gemengt zurückbleiben. Enthielt das organisch-saure Salz ein Alkali zur Basis, so wird Curcumpapier durch den mit Wasser befeuchteten Rückstand gebräunt. Indem man bei diesem Versuche ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier in die Mündung der Glasröhre bringt, aber mit der Vorsicht, dass es durch die Erhitzung nicht leidet, kann man erkennen, ob die organische Substanz stickstoffhaltig ist. In diesem Falle nämlich wird, auch wenn der Stickstoffgehalt nicht sehr bedeutend ist, doch Ammoniak in hinreichender Menge erzeugt, um Lackmuspapier zu bläuen. — Auch die meisten Cyanmetalle schwärzen sich beim Erhitzen und entwickeln Ammoniak.

2. Um zu erkennen, ob der fragliche Körper flüchtig ist oder flüchtige Gemeng- oder Bestandtheile enthält und von welcher Art diese sind.

Flüchtige Körper sind unter andern:

Wasser: es giebt sich theils durch das Zerfliessen der ge-

prüfen Substanz schon bei gelindem Erwärmen und gleichzeitiges Beschlagen des oberen Röhrentheils mit Wässrigkeit, theils auch nur durch letzteres zu erkennen. Die erstere Erscheinung tritt besonders bei Salzen ein, welche viel Krystallwasser enthalten; sie werden nach Verlust dieses Wassers wieder fest und schmelzen erst bei verstärkter Erhitzung, oder auch gar nicht. Wenn das Salz ein Ammoniaksalz mit fixer Säure enthält, so reagirt das sich entwickelnde Wasser alkalisch; enthält es eine Verbindung einer schwachen fixen Basis mit einer flüchtigen Säure, so reagirt es sauer, daher man auch dieses Wasser jedesmal mit Reagenspapieren zu prüfen hat.

Flüchtige Säuren. Saure alkalische Salze, deren Säure flüchtig ist, und ebenso die meisten Verbindungen flüchtiger Säuren mit Thonerde und basischen Metalloxyden lassen die Säure beim Erhitzen theilweise fahren. Die Schwefelsäure, welche sich hierbei gewöhnlich theilweise in schwefelige Säure verwandelt, ist dann durch den Geruch, die Salpetersäure, welche in salpetrige Säure zerfällt, durch die Farbe erkennbar. Chlorwasserstoffsäure, welche unzersetzt entweicht, lässt sich ebenfalls am Geruche erkennen oder an dem weissen Beschlage eines an der Mündung der Röhre gehaltenen, mit verdünnter Silberlösung benässten Glasstabes.

Zu den flüchtigen Säuren gehören auch noch die arsenige und die antimonige Säure (Antimonoxyd). Die arsenige Säure, wenn sie rein ist, sublimirt leicht und vollständig ohne vorher zu schmelzen; treibt man sie über einen glühenden Kohlensplitter, so wird sie reducirt und liefert ein grauschwarzes Sublimat von metallischem Arsen, dessen Dampf sich durch den charakteristischen Knoblauchgeruch hinreichend kenntlich macht. Die antimonige Säure schmilzt und giebt ein sehr deutlich krystallinisches Sublimat, wodurch sie sich von der übrigens sich ähnlich verhaltenden tellurigen Säure unterscheidet. Ueber einen glühenden Kohlensplitter getrieben, giebt sie sogleich an der Reductionsstelle ein spiegelndes metallisches Sublimat, welches sich sehr schwer weiter aufreiben lässt.

Jod. Es verwandelt sich in veilchenblaue Dämpfe, nicht allein, wenn es für sich erhitzt wird, sondern auch wenn gewisse Verbindungen desselben in der Glasröhre erhitzt werden, in Folge des nicht vollkommen abgeschlossenen Luftzutritts; dahin gehören z. B. Jodeisen, Jodbaryum, Jodcalcium und viele jodsaure Salze.

Schwefel. Der Schwefel sublimirt in Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die gewöhnliche gelbe Farbe annehmen. Dieses geschieht aber nicht bloss, wenn der erhitzte Körper Schwefel ist, oder solchen als Gemengtheil enthält, sondern auf viele höher geschwefelte Schwefelmetalle geben an und für sich (Eisen-, Kupfer-, Zinn-, und Antimonsulfid), theils in Folge von Luftenwirkung beim Erhitzen einen Theil ihres chemisch gebundenen Schwefels ab. Nur wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich in der an

einem Ende verschlossenen Glasröhre unzersetzt, wie Schwefelquecksilber und Schwefelarsen. Ersteres giebt ein dunkles Sublimat, welches beim Reiben roth wird; schneidet man den unteren verschlossenen Theil der Glasröhre ab und erhitzt dann das Sublimat von Neuem, indem man die Röhre geneigt hält, so entwickelt sich schwefelige Säure und im oberen kältern Theile der Röhre lagern sich Quecksilberkugeln ab. Schwefelarsen sublimirt den Schwefel ähnlich, das Sublimat ist aber in Salmiakgeist löslich, was mit dem Schwefel nicht geschieht; auch kann daraus metallisches Arsen dargestellt werden, wenn man das verschlossene Ende der Röhre abschneidet das eine offene Ende dann in eine zweite wenig weitere, an einem Ende dünn ausgezogene Glasröhre steckt, und nun, die Röhre ziemlich geneigt haltend, das Sublimat erhitzt: es wird schwefelige Säure entwickelt und arsenige Säure gebildet, welche sich als weisses Sublimat in der oberen Röhre ablagert. Man treibt dieses Sublimat in den verschmälerten Theil der Röhre, schmilzt dann die Spitze zu, kehrt die Röhre um, legt einen Kohlen splitter hinein, bringt diesen zum Glühen und treibt dann die arsenige Säure darüber — sie wird reducirt und es lagert sich oberhalb der Kohle metallisches Arsen ab.

Selen, dessen Verbindungen mit Quecksilber und Arsen ebenfalls unzersetzt flüchtig sind, verhält sich dem Schwefel sehr ähnlich, das Sublimat ist aber dunkel bis schwarz und entwickelt bei starker Erhitzung den das Selen charakterisirenden Geruch nach verfaultem Rettig.

Flüchtige Metalle, wohin besonders Arsen, Quecksilber, Cadmium und Tellur gehören. Arsen: das Sublimat ist grauschwarz und giebt sich als Arsen durch den äusserst charakteristischen Knoblauchgeruch zu erkennen, welchen es entwickelt, wenn man es durch starkes Erhitzen dampfförmig aus der Röhre her austreibt. Man erhält solches Sublimat sowohl, wenn der fragliche Körper an und für sich Arsenmetall ist, als auch wenn man gewisse Arsenmetalle vor sich hat, die eine grosse Menge Arsen enthalten und die sich durch das Erhitzen unter Abgabe eines Theils des Arsens in eine niedrigere Arsenstufe verwandeln (Nickel-, Kobalt-, Eisenarsenid). Auch viele arsenigsaurer Salze und gewisse arsensaure Salze (arsensaures Eisenoxydul) geben beim Erhitzen in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre ein Sublimat von metallischem Arsen, wobei die ersteren gewöhnlich in arsensaure Salze, das letztere in arsensaures Eisenoxyd übergeht. Quecksilber sublimirt aus allen Quecksilbersauerstoffsalzen, ebenso aus dem Cyanquecksilber, wenn diese in der Glasröhre erhitzt werden und bildet ein graues Sublimat, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die beim Berühren zu grösseren zusammen fliessen. Cadmium sublimirt, theils wenn es für sich erhitzt wird, theils beim Erhitzen einiger Legirungen und erstarrt im kälteren Theile der Röhre in kleine quecksilberähnliche, aber feste, Kügelchen. Wegen der leichten Oxydirbarkeit desselben bildet sich immer ein braungelber Anflug von Oxyd. Tellur

sublimirt dem Quecksilber ähnlich, aber weit schwerer, und giebt immer einen weissen Anflug von telluriger Säure.

Flüchtige Quecksilberverbindungen, nämlich, ausser dem bereits erwähnten Schwefelquecksilber, die Verbindungen dieses Metalls mit Chlor, Brom und Jod. Das Quecksilberchlorür sublimirt ohne vorher zu schmelzen; das Sublimat ist heiss gelblich, wird aber beim Erkalten weisser. Das Quecksilberchlorid, schmilzt und sublimirt; das Sublimat ist rein weiss. Das ammoniakalische Quecksilberchlorid (sogenanntes weisses Präcipitat) schmilzt, oder auch nicht, und liefert ein weisses und ein graues Sublimat. Die Bromverbindungen verhalten sich den Chlorverbindungen ähnlich. — Die Jodverbindungen geben ein citrongelbes Sublimat, welches beim Reiben roth wird.

Ammoniaksalze, von denen indess nur wenige sich unzer setzt (z. B. Salmiak) sublimiren.

3. Um trockene Körper durch Erhitzen mit Soda auf Quecksilber und Ammoniak zu prüfen. Man mengt eine kleine Menge von dem fraglichen Körper mit dem doppelten Gewichte waserleeren kohlensauren Natron's und erhitzt nun die Mischung über der Weingeistlampe, wobei man es selten nothwendig hat, die Hitze mittelst des Löthrohrs zu steigern. — Alle Quecksilberverbindungen liefern unter diesen Verhältnissen ein Sublimat von metallischem Quecksilber, und alle Ammoniakverbindungen entlassen Ammoniakgas, welches sowohl durch den Geruch, als auch mittelst eines genässten, gerötheten Lackmuspapier's erkannt werden kann.

4. Um trockene Körper durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali allein, oder mit Zusatz von Kupferfeile oder von Mangan-Hyperoxyd auf Essigsäure, Blausäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Jod, Brom, Chlor und Fluor zu prüfen.

Essigsäure wird aus den essigsauren Salzen, wenn diese mit saurem schwefelsauren Kali allein erhitzt werden, ausgetrieben und kann leicht durch den Geruch als solche erkannt werden. Lässt man vor dem Erhitzen einige Tropfen starken Weingeists in das Röhrchen herabfliessen und erhitzt dann, so entwickelt sich der noch mehr charakteristische Geruch nach Essigäther.

Blausäure wird beim Erhitzen der alkalihaltigen Cyanüre mit saurem schwefelsaurem Kali entwickelt und ist leicht durch den Geruch erkennbar.

Salpetrige Säure wird entwickelt beim Erhitzen der salpetrigsauren Salze und der meisten salpetersauren Metallsalze mit saurem schwefelsaurem Kali allein, und ausserdem auch beim Erhitzen der salpetersauren Alkalien mit saurem schwefelsaurem Kali und Kupferfeile; sie ist an den orangerothern Dämpfen leicht erkennbar.

Jod entwickelt sich in veilchenblauen Dämpfen beim Erhitzen der Jodalkalimetalle und ebenso auch der jodsauren Salze mit saurem schwefelsaurem Kali.

Brom tritt in Gestalt von dunkel orangeröthen Dämpfen auf, wenn Bromalkalimetalle und bromsaure Salze mit saurem schwefelsaurem Kali und Manganhyperoxyd im ersten, und mit saurem schwefelsaurem Kali allein im letzten Falle erhitzt werden.

Chlor entwickelt sich unter gleichen Verhältnissen in blass grünlich-gelb gefärbten Dämpfen.

Fluorwasserstoff entwickelt sich beim Erhitzen der Fluoralkalimetalle mit saurem schwefelsaurem Kali und lässt sich daran erkennen, dass das Glas im oberen Theile der Röhre angegriffen und blind wird.

5. Um trockene Körper durch Erhitzen mit Kohle auf Arsen zu prüfen. Die arsenigsauren und arsensauren Salze werden nämlich durch Glühen mit Kohlenpulver reducirt, und Arsenmetall sublimirt auf, welches durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar ist.

Bei diesem Versuche ist es jedoch nothwendig, dass die Röhre am verschlossenen Ende in eine Kugel ausgeblasen sei, welche nur zur Hälfte von der Probe angefüllt ist, weil in der cylindrischen Röhre kaum vermieden werden kann, dass das Pulver beim Erhitzen in die Röhre hinaufgetrieben werde.

Die an beiden Enden offene Glasröhre wird vorzugsweise da angewandt, wo man die atmosphärische Luft während des Erhitzens gleichzeitig auf die Probe einwirken lassen will, und zwar ganz besonders, um aus Schwefelmetallen den Schwefel, aus Arsenmetallen das Arsen, und aus Antimonmetallen das Antimon in Form von schwefeliger, arseniger und antimoniger Säure auszutreiben.

Die schwefelige Säure ist am Geruch und ausserdem noch an der bleichenden Wirkung, welche sie auf, im oberen Theile der Röhre befindliches, befeuchtetes Fernambukpapier, ausübt, erkennbar.

Die arsenige Säure sublimirt als weisser Beschlag und kann in der bereits angegebenen Weise zu Metall reducirt werden, oder auch, in Wasser aufgelöst, auf nassem Wege erkannt werden.

Die antimonige Säure bildet ein weisses krystallinisches Sublimat, welches in Wasser unlöslich, leicht aber in etwas Salzsäure löslich ist und in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff sogleich erkannt werden kann.

Schwefelwismuth giebt beim Erhitzen in der offenen Röhre ein bräunlich gelbes Sublimat, welches beim Erhitzen nicht flüchtig ist, sondern zu ähnlich gefärbten Tropfen schmilzt.

Schwefelblei giebt ein weisses Sublimat von schwefelsaurem Bleioxyd, welches beim Erhitzen schmilzt.

Schwefelzinn giebt einen dicken weissen Rauch von Zinnoxyd, welches weder schmelzbar noch flüchtig ist.

Die *Kohle*, am besten von weichem gerade gespaltenem Fichtenholze, wird behufs der Anwendung mittelst einer kleinen Säge in parallelepipedische Stücke zerschnitten, der Staub abgeblasen, und dann nur die Seiten gebraucht, wo die Jahresringe auf den Kanten stehen,

weil auf der anderen Seite der Kohle die in Fluss gebrachten Substanzen sich auf der Oberfläche ausbreiten. — Man gebraucht die Kohle;

1. In allen Fällen, wo man ein Metall schmilzt, um aus seinem Verhalten die Individualität desselben zu erkennen.

Von den häufiger vorkommenden Metallen sind nämlich in der Löthrohrflamme

unschmelzbar und unveränderlich: Platin;

schmelzbar aber sonst unveränderlich: Gold, Silber;

unschmelzbar, aber in der äusseren Flamme oxydirbar und durch das Verhalten des entstandenen Oxyds beim Auflösen in Phosphorsalz erkennbar: Eisen, Kobalt, Nickel;

schmelzbar, in der inneren Flamme metallisch bleibend (obwohl schwierig), in der äusseren sich schnell oxydierend, ohne die Kohle zu beschlagen: Zinn, dessen Oxyd ungeschmelzbar und weiss erscheint; Kupfer, dessen Oxyd zu einer schwarzen oder braunen Kugel schmilzt;

schmelzbar und sich verflüchtigend, wobei die Kohle mit einem Anfluge von Oxyd beschlagen wird: Cadmium, Blei, Wismuth, Zink, Antimon.

Cadmium giebt einen dunkelgelben Beschlag, das Metall selbst ist weich;

Blei und Wismuth geben Anflüge, welche heiss dunkelbraungelb, erkaltet aber hellgelb erscheinen; das erste Metall ist weich, das zweite spröde;

Zink giebt einen Beschlag, welcher, so lange er noch nicht erkaltet ist, hellgelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint;

Antimon wird unter starkem Rauche verflüchtigt, das Korn fährt nach dem Aufhören des Blasens fort zu glühen, der Beschlag ist weiss;

nicht schmelzbar, aber leicht flüchtig unter Verbreitung eines Knoblauchgeruchs: Arsen.

2. Bei Prüfung solcher Metallverbindungen, welche in der inneren Flamme leicht reducirt werden, und deren Individualität dann leicht, wie im Vorhergehenden, theils aus dem Verhalten der Metallkugeln in der Hitze und nach dem Erkalten, theils aus der Beschaffenheit des Beschlages erkannt werden kann, z. B. Gold- und Silberverbindungen, Blei-, Wismuth- und Antimonoxyd, und deren leicht reducirbare Salze.

Arsen-, Zink-, Quecksilber- und Cadmiumsalze liefern keine Metallkugeln, sondern die Verbindung wird unverändert sublimirt, oder das Metall wird in Folge seiner Leichtflüchtigkeit unmittelbar nach der Reduction in Dampf verwandelt, welcher, aus dem Bereiche der Desoxydationsflamme tretend, sich oxydirt und auf der Kohle als Oxyd sich niederschlägt; Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Uranoxyd werden für sich nicht reducirt; Zinn- und Kupferoxyd schwierig.

3. Bei der Reductionsprobe mit Soda, wobei eine Me-

tallverbindung zu Metall reducirt wird. — Bei diesen Proben wird die Individualität des Metalls, wie im Vorhergehenden theils aus dem Verhalten des Metallkorns, theils aus der Beschaffenheit des Beschlages, theils aber auch, wie beim Arsen, durch den Geruch erkannt.

Zur Anstellung der Reduction giebt *Berzelius* nach *Gahn's* Vorgang folgende Anleitung: Die Probe wird gepulvert und auf der inneren Seite der linken Hand mit feuchter Soda zu einem Teige gemengt, der auf die Kohle gelegt und worauf mit gutem Reductionsfeuer geblasen wird. Darauf setzt man noch mehr Soda hinzu und setzt das Blasen fort. So lange noch ein Theil der Probe auf der Oberfläche der Kohle übrig ist, wird Soda in kleinen Portionen hinzugesetzt, und darauf geblasen, bis alles in die Kohle eingesogen ist. Die ersten kleinen Portionen Soda dienen, den ausgebreiteten Metallgehalt zu sammeln, und die endliche Einsaugung der Masse in die Kohle vollendet die Reduction dessen, was bis dahin nicht reducirt worden. Die Kohle wird mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, und mit dem Messer wird alles das losgebrochen, was mit Soda getränkt ist, worauf es in einem kleinen Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben wird. Wasser wird nun darauf gegossen, um den feinen Kohlenstaub abzuschlämmen, und das Reiben und behutsame Abschlämmen so oft fortgesetzt, bis alle Kohle entfernt ist. — Hält die Probe kein Metall, so ist der Mörser nun leer, aber hält sie eine noch so geringe Menge eines reducirbaren Metalles, so finden sich am Boden des Mörsers plattgedrückte, glänzende Blättchen von Metall, im Falle das Metall geschmolzen und geschmeidig ist, oder ein metallisches Pulver, wenn das Metall nicht geschmeidig ist oder nicht geschmolzen werden kann. In allen Fällen sieht man metallische Ränder im Mörser, die durch die Ausplattung des Metalles oder durch die Friction beim Reiben erzeugt werden. Bei ganz kleinem Metallgehalt fehlen indess oft diese metallischen Striche. Die Ausplattung der geschmeidigen Metalle macht, dass ein für sich selbst unbemerkbares Körnchen von einer runden Form einen scheinbaren Durchmesser und eine blanke Oberfläche bekommt. Auf diese Art kann man bei Löthrohrproben von gewöhnlicher Grösse z. B. einen Gehalt von einem halben Procennte Zinn entdecken, und vom Kupfer kann man die geringste Spur finden und sichtbar machen.

Auch Nickel-, Kobalt- und Eisenverbindungen werden auf diese Art reducirt, nicht aber die von Mangan und Uran; Arsen, Cadmium, Zink und Quecksilber rauchen natürlicher Weise auch hier fort.

Wenn mehre Metalle in der Probe enthalten sind, so bekommt man sie zusammen reducirt zu einer metallischen Legirung, einige erhält man einzeln, wie z. B. Kupfer und Eisen, die besondere Metallkugeln von jedem Metalle geben. Wenn die Menge des reducirten Metalles sehr wenig beträgt, so dass man aus dem äusseren Ansehen die Individualität desselben nicht erkennen kann, so löst man es in einigen Tropfen Salpetersäure oder Salzsäure mit Zusatz einiger Körnchen von chloresurem Kali (wenn man Zinn oder Antimon vermuthet) auf und prüft einen Tropfen der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, Kaliumeisencyanür, chromsaurem Kali oder mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr.

4. Um Schwefelmetalle zu rösten. — Bei der Prüfung von Schwefelmetallen ist es nämlich gewöhnlich ein Hauptzweck, das Metall zu entdecken, mit welchem der Schwefel verbunden ist, und deswegen muss man den Schwefel so vollständig als möglich fortbrennen. Dazu wählt man dünne Scheiben von der Probe, die die Luft besser durchdringt, und sucht die runden und dicken Stücke zu vermeiden. Aus demselben Grunde muss man anfangs ein so schwaches Feuer geben, dass die Probe nicht schmilzt. Erst wenn die Röstung vollendet ist, kann man mit Vortheil die Flussmittel (Soda, Borax, Phosphorsalz) anwenden.

5. Zur Erkennung der kohlen-sauren alkalischen Erden auf trockenem Wege. — Beim Erhitzen auf der Kohle werden sie causticirt, feuchtes Curcumpapier, womit man die erhitzte Stelle berührt, wird dann stark gebräunt. Der kohlen-saure Baryt schmilzt vorher leicht, schwieriger der kohlen-saure Strontian, der kohlen-saure Kalk gar nicht.

6. Zur Erkennung der schwefel-sauren alkalischen Erden auf trockenem Wege. — Die fein gepulverte Probe wird in der inneren Flamme reducirt, und in eine alkalische hepatische Masse verwandelt, welche feuchtes Curcumpapier stark bräunt und beim Befeuchten mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

7. Zur Erkennung der schwefel-sauren Salze auf trockenem Wege, indem man zu einer zusammengesmolzenen Kugel von Soda und Kieselsäure eine sehr geringe Spur von dem zu prüfenden Salze zusetzt und die Probe in der inneren Flamme umschmilzt. — Die Schwefelsäure wird reducirt, und es wird Schwefelnatrium gebildet, wodurch das Glas durch den ungleichen Zusatz entweder dunkelbraun wird oder farblos, aber nach der Kühlung eine rothe oder dunkelgelbe Farbe annimmt.

Man entdeckt auch die Schwefelsäure auf die Weise, dass man das Salz im Reductionsfeuer mit Soda zusammenschmilzt, es von der Kohle abnimmt und es befeuchtet auf ein Silberblech legt, das davon schwarz oder dunkelgelb anläuft.

8. Zur Entdeckung der salpetersauren Salze auf trockenem Wege. — Beim Erhitzen auf der Kohle veranlassen sie ein Funkensprühen, und diejenigen mit alkalischer Basis hinterlassen einen alkalisch reagirenden Fleck, was mit den chloresauren Salzen nicht der Fall ist.

9. Zur Erkennung der Phosphorsäure, nachdem man diese vorher auf Bleioxyd übertragen hat (§ 9. 64.)

Der Platindrath wird behufs der Anwendung an einem Ende zu einem Oehre gebogen, dieses mit dem Munde befeuchtet, und dann in die zu prüfende Substanz getaucht, wodurch so viel hängen bleibt, als zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist. Soll die Substanz mit einem Flusse behandelt werden, so taucht man das befeuchtete Ohr zuerst in den Fluss, schmilzt diesen zu einer Perle, befeuchtet diese abermals, bringt etwas von dem zu prüfenden Körper darauf und erhitzt von Neuem, und zwar, je nach Erforderniss, in der äusseren oder inneren Flamme. Uebrigens macht man von dem Platindrath

nur erst dann Anwendung, wenn man sich durch Versuche auf der Kohle überzeugt hat, dass die Probe weder leicht reducirbare, noch flüchtige, die Kohle beschlagende Metalle enthält.

Man beuzt in solchem Falle den Platindrath:

1. um die etwaige Färbung kennen zu lernen, welche der äusseren Löthrohrflamme dadurch mitgetheilt wird, indem man die Spitze der inneren Flamme der auf dem Öhre des Draths befindlichen Probe nähert. — Solche die Flamme färbenden Substanzen sind

a. die mehr oder weniger flüchtigen Verbindungen der Alkalimetalle.

Die Kaliumverbindungen färben violett; die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium- oder Lithiumverbindungen lässt aber die Reaction nicht hervortreten;

die Lithiumverbindungen färben carminroth; die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium-, nicht aber von Kaliumverbindungen hindert die Reaction;

die Natriumverbindungen färben gelb; die Verbindungen von Kalium und Lithium, auch wenn sie vorwalten, beeinträchtigen nicht die Reaction;

Chlorstrontium und, minder intensiv, Chlorcalcium, färben carminroth; so wie aber die Probe geschmolzen ist, ist die Färbung nicht mehr sichtbar, erscheint aber wieder, sobald man sie mit Salzsäure befeuchtet, und dann von Neuem darauf bläst. Beim Chlorlithium, welches auch im wasserleeren Zustande flüchtig ist, findet diese Unterbrechung nicht statt.

b. Die phosphorsauren und borsaauren Salze. — Wird nach *Fuchs* ein festes phosphorsaures Salz mit Schwefelsäure befeuchtet und auf dem Öhre des Platindraths in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, so wird der äusseren Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt. Die Reaction trifft indess nicht immer ein, auch ist sie den borsaauren Salzen ebenfalls eigenthümlich. Zur Entdeckung dieser letzteren durch das Löthrohr hat *Turner* folgendes Verfahren angegeben: Die Probe wird mit einem Gemenge von einem Theile gepulverten Flusspath und $4\frac{1}{2}$ Th. saurem schwefelsaurem Kali gemischt, und auf Platindrath der Spitze der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt. — Beim Schmelzen erscheint dann eine grüne Farbe um die Flamme, welche aber sehr bald verschwindet und erst wieder erscheint, wenn man die Probe mit etwas concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und von Neuem darauf bläst.

c. Die Chlor-, Brom- und Jodalkalimetalle. — Setzt man zu einer durch Kupferoxyd grün gefärbten Perle von Phosphorsalz einen Stoff hinzu, welcher Chlor enthält und bläst darauf, so umgiebt sich die Perle mit einer schön blauen, in die Purpurfarbe sich ziehenden Flamme, und dies währt so lange, bis noch etwas Chlor vorhanden ist. — Brommetalle verhalten sich ähnlich, nur zieht sich die Farbe der Flamme mehr ins Grünliche. — Jodmetalle ertheilen unter ähnlichen Umständen der Farbe eine smaragdgrüne Farbe.

2. Um mittelst Kobaltsolution auf Thon- und Talkerde und Zinkoxyd zu prüfen. (vgl. w. u.)

3. Um mit Anwendung von Soda auf Kieselsäure und Mangan zu prüfen.

Die Kieselsäure schmilzt mit Soda zu einem klaren Glase, welches nach der Abkühlung klar bleibt; auch wenn die Kieselsäure eine geringe Menge von einer Erde enthält, schmilzt sie noch mit Soda zu einem klaren Glase, wie es z. B. mit den Feldspathartigen Mineralien, den Zeolithen, den feuerfesten Thonen, dem Beryll der Fall ist.

Die manganhaltigen Verbindungen geben, mit Soda in der äusseren Flamme geschmolzen, beim Abkühlen eine blaugrüne Perle. Die alkalische Manganverbindung fliesst um das Ungelöste, so dass die Farbe der Salzmasse nach der Abkühlung deutlich sichtbar wird. $\frac{1}{10000}$ Mangan in einer zu untersuchenden Probe färbt die Soda deutlich grün, und man kann auf diese Art die kleinste Spur von Mangan entdecken. In der inneren Flamme verschwindet die grüne Farbe und die Probe wird schmutzig weiss, indem nämlich die Mangansäure, welche die gebildete grüne Färbung bedingt, zu farblosem Oxydul reducirt wird;

4. Um mit Anwendung von Phosphorsalz oder Borax auf Mangan, Kupfer, Chrom, Kobalt, Nickel, Kali und Eisen zu prüfen.

Mangan färbt in der äusseren Flamme die Perle violett, in der inneren Flamme verschwindet die Farbe durch Reduction des Manganoxyds zu Oxydul;

Kupfer färbt die Perle in der äusseren Flamme grün; in der inneren Flamme geht durch Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul die Farbe in das Braunrothe über; schneller wird diese Umwandlung hervorgebracht, wenn man die noch heisse Perle mit dem einen Ende eines fest zusammengerollten Staniolblättchens berührt, wodurch sich ein klein wenig geschmolzenes Zinn auf den Fluss absetzt und dann schnell im Reductionsfeuer umschmilzt;

Chrom wird ebenfalls zu einem grünen Glase aufgelöst; dieses bleibt aber in der äusseren und inneren Flamme unverändert.

Kobalt giebt in der inneren und äusseren Flamme ein blaues Glas.

Nickel ertheilt dem Borax und dem Phosphorsalz in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe, deren Intensität beim Erkalten wieder abnimmt, bis sie endlich oft ganz verschwindet. — In dem Boraxglase, nicht aber im Phosphorsalz, wird in der inneren Flamme das Oxydul reducirt und durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau gefärbt. Wenn das Nickeloxyd etwas Kobaltoxyd enthält, so kann dessen Gegenwart alsdann durch die blaue Farbe der Perle erkannt werden. — Wird dem möglichst wenig Nickel enthaltenden Boraxglase eine kalihaltige Substanz zugesetzt, so nimmt es eine bläuliche Farbe an, welche durch die Gegenwart von Natron nicht verhindert wird.

Eisen ertheilt dem Glase in der äusseren Flamme eine dun-

kelrothe Farbe, die beim Erkalten heller wird; in der inneren Flamme erhitzt färbt sich das Glas grün; doch verschwindet die Farbe beim Erkalten fast gänzlich.

Löthrohr-Reagentien.

§ 12. Die wichtigsten, bei Löthrohrprüfungen gebräuchlichen Reagentien, deren Anwendung im Vorhergehenden zum Theil schon erwähnt wurde, sind folgende:

1. *Chemisch reines, wasserleeres kohlen-saures Natron* (Soda). Es wird am besten durch Erhitzen von doppelt-kohlen-saurem Natron in einem Platintiegel gewonnen und dient, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, theils als Zersetzungsmittel in der Glasröhre, theils zu Reductionsversuchen auf Kohle, theils endlich als Flussmittel auf Platindrath.

2. *Cyankalium*. Ein Gemenge aus gleichen Theilen wasserleeren kohlen-sauren Natron's und wasserleeren, auf trockenem Wege bereiteten (Th. I. § 380) Cyankaliums dient zu Reductionsversuchen auf Kohle in ähnlichen Fällen, wie die Soda allein, doch wirkt es noch viel kräftiger als diese. — Ebenso kann auch das Cyankalium mit grossem Vortheil anstatt des Kohlenpulvers zur Reduction der arsenig-sauren und arsen-sauren Salze in der Glasröhre benutzt werden.

3. *Borax oder zweifach borsaures Natron*. Der Borax schmilzt auf dem Platindrath zu einem durchsichtigen farblosen Glase, worin alle oxydirten Substanzen löslich sind, und welches durch viele derselben eigenthümliche Färbungen erhält, die zur Erkennung dieser Substanzen führen. — Der käufliche Borax ist zu diesem Gebrauche hinreichend rein, wenn die wässrige Lösung desselben durch kohlen-saures Natron keine Trübung erleidet, noch auch nach Zusatz von etwas Salpetersäure durch Silber- und Barytsolution getrübt wird.

4. *Phosphorsalz oder phosphors-aures Ammoniak-Natron* (Sal microcosmicus s. Phosphas ammonico-natricus). Dieses Reagens kann leicht durch Doppelzersetzung bereitet werden, indem man 6 Th. krystallisirtes phosphors-aures Natron mit 2 Th. Wasser vermischt, schmilzt, und 1 Th. Salmiakpulver hinzufügt, die Flüssigkeit durchsieht, und durch Erkalten krystallisiren lässt, indess ist es auf diesem Wege nicht möglich, es frei von Chlor zu erhalten, dessen Gegenwart bei mehreren Löthrohrproben Täuschungen veranlassen kann. Man stellt es daher besser unmittelbar aus seinen chemisch reinen Bestandtheilen dar. Zu diesem Behufe wägt man in einer geräumigen Porcellankruke 10 Th. officinelle reine Phosphorsäure ab, lässt diese im Sandbade bis zur Syrupsdicke verdunsten, neutralisirt hierauf den sauren Syrup mit concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit, welche man etwas in Uebermaass zusetzt, und rührt nun in die heisse Lösung schnell 10 Theile fein zerriebenes krystallisirtes phosphors-aures Natron ein. Nachdem alles zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, lässt man erkalten und krystallisiren. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet diese zwischen vielfachem Fliesspapier und bewahrt sie dann in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Das Phosphorsalz wird zu Versuchen auf Platindrath als Auflö-

sungs- und Flussmittel vielfältig benutzt. Es löst nämlich in der Hitze wo das Ammoniak entweicht, und es in saures phosphorsaures Natron verwandelt wird, viele Metalloxyde auf und liefert dadurch mannigfaltig gefärbte Gläser, je nach der Individualität des Metalloxydes und je nachdem man die reducirende oder oxydirende Flamme darauf einwirken lässt. Die Beschaffenheit dieser Färbung führt, ebenso wie bei den Versuchen mit Borax, zur Erkennung der Oxyde.

In Verbindung mit Kupferoxyd dient es besonders zur Erkennung und Unterscheidung der Halöide in ihren Verbindungen mit Metallen, indem es die Bildung flüchtiger Kupferhaloidsalze veranlasst, welche die Flamme verschieden färben, wie bereits im Vorhergehenden, wo von der Anwendung des Platindraths die Rede war, erwähnt ist.

5. *Saures schwefelsaures Kali* wird bei Versuchen in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre angewandt, um durch seinen Gehalt an freier Schwefelsäure aus Verbindungen gewisse Stoffe auszutreiben, die dann durch den Geruch, oder durch die Farbe ihres Dampfes erkannt werden können. Es muss vollkommen frei, sowohl von Salpetersäure, als auch von Salzsäure sein, und wird in solchem Zustande leicht gewonnen, indem man 2 Theile gepulvertes neutrales schwefelsaures Kali in einem Platintiegel mit gleichviel von einer Mischung aus gleichen Theilen rectificirter concentrirter Schwefelsäure und Wasser übergießt und allmählig erhitzt, bis die Mischung ruhig fließt, und dann auf einen Porcellanscherben ausgießt. Es wird fein zerrieben und in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

6. *Kieselsäure*, am besten im fein zertheilten Zustande, wie man sie bei der Analyse mineralischer Silicate oder bei Bereitung der Kieselwassersäure erhält, dient zur Entdeckung von Schwefelsäure und von schwefelsäurehaltigen Substanzen überhaupt.

7. *Verwitterte Borsäure*, um in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre die Schwefelsäure aus den feuerbeständigen schwefelsauren Salzen auszutreiben, behufs ihrer Erkennung, indem man nämlich gleichzeitig in die Mündung der Röhre einen mit einem Gemisch aus Stärkekleister mit wenig Jodsäure überstrichenen Papierstreifen einsenkt. Die Schwefelsäure wird durch die hohe Temperatur in schwefelige Säure und Sauerstoff zerlegt, durch die erstere aber wird Jod frei gemacht, und das Papier färbt sich violett.

8. *Salpetersaure Kobaltlösung*. Dieses Reagens wird zur Erkennung und Unterscheidung des Zinkoxyds, der Thon- und Talkerde sowohl in reinem, als auch im gesäuerten Zustande, wofür nur die Säure nicht gefärbt ist, benutzt, was darauf beruht, dass diese drei Substanzen, nachdem sie mit einem Tropfen von dem Reagens befeuchtet worden, beim Erhitzen eine verschiedene Färbung erhalten, je nachdem man die eine oder die andere vor sich hat.

Das Zinkoxyd und seine farblosen Verbindungen werden grün, die Thonerde blau und die Talkerde bläulich gefärbt. Unberücksichtigt darf man jedoch nicht lassen, dass noch einige andere Körper, wie z. B. Kieselsäure, phosphorsaurer Kalk unter gleichen Umständen durch salpetersaure Kobaltsolution ebenfalls eine blaue Färbung erleiden, obgleich allerdings weit minder schön.

Die salpetersaure Kobaltsolution wird am kürzesten durch Auflösen von Kobaltoxydhydrat, welches im Handel unter dem Namen sächsisches Kobaltoxyd vorkommt, in verdünnter Salpetersäure bereitet. Zuweilen kommt aber auch unter gleichem Namen arsensaures Kobaltoxyd vor, welches zwar in den meisten Fällen für die obige Anwendung gleichgültig ist, worauf man aber doch Rücksicht nehmen muss, falls man das Präparat noch zu andern Zwecken benutzen wollte. Man kann die Arsensäure dadurch entfernen, dass man das Kobaltoxyd mit Aetzkalilauge zu einem Brei anrührt, diesen im Silbertiegel austrocknet, bis nahe zum Glühen erhitzt und die alkalische Masse endlich wiederholt mit neuem Wasser auskocht, bis das abfließende Wasser auf Platinblech ohne Rückstand verdunstet. Das reine Oxyd wird hierauf in Salpetersäure gelöst. Die Lösung kann eingetrocknet und Behufs der Anwendung dann 1 Th. Salz in 10 Theilen Wasser gelöst werden.

Direct kann das salpetersaure Kobaltoxyd auch aus den Kobalzerzen dargestellt werden. Unter diesen kommen Glanzkobalt (eine Verbindung von Arsenkobalt mit Schwefelkobalt) und Speiskobalt (mehr oder weniger eisen- und nickelhaltiges Arsenkobalt) am häufigsten vor, und zwar ist der nickelfreie Glanzkobalt aus Norwegen vorzugsweise anwendbar. — Das Erz wird zum feinsten Pulver zerrieben, mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches aus 4 Theilen Salpeter, 1 Theil trockenem kohlen sauren Natron und 1 Theil trockenem kohlen sauren Kali innig gemengt, das Gemisch hierauf portionweise, in einen rothglühenden Schmelztiegel eingetragen und nach dem Eintragen noch eine Zeitlang möglichst stark erhitzt, bis die Masse, wenn auch nicht vollständig geschmolzen, doch stark zusammengesintert ist. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, und mit neuen Portionen Wasser vollständig ausgekocht. Der Rückstand wird mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die man mit ebensoviel Wasser verdünnt hat, in einer Porcellankruke vermischt und darauf bei allmählig bis zum Glühen gesteigerten Hitze so lange geglüht, bis keine sauren Dämpfe mehr aufsteigen. Man lässt nun erkalten, zieht das schwefelsaure Kobaltoxyd mit Wasser aus und prüft die filtrirte Lösung einerseits mit Galläpfeltinctur, andererseits mit Schwefelwasserstoffwasser. Zeigt das erste Reagens durch eine violette Färbung die Gegenwart von Eisenoxyd an, so kann dieses dadurch entfernt werden, dass man die Lösung mit etwas Ammoniak versetzt, erwärmt, etwas abfiltrirt und von Neuem prüft. Sollte das Eisen noch nicht vollständig entfernt sein, so muss noch etwas Ammoniak zugesetzt werden; die eisenfreie Lösung wird hierauf filtrirt. Wenn die mit Schwefelwasserstoffwasser versetzte Probe dadurch irgend eine dunkle Trübung erlitten hat, so wird die ganze Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und vom Niederschlage abfiltrirt. Die so behandelte schwefelsaure Kobaltoxydlösung wird nun mit salpetersaurem Baryt zersetzt, vom Schwerspath abfiltrirt und zur Trockne eingedampft.

8. *Salpetersaure Nickeloxydlösung.* Man gebraucht dieses Reagens bei Versuchen auf Platindrath zur Entdeckung des Kali's,

indem, wie bereits S. 77 erwähnt worden, ein Glas von Borax, zu welchem man eine geringe Menge von der Nickelsolution zugesetzt hat, durch Kali oder dessen Salze blau gefärbt wird.

Man bereitet sich dieses Reagens durch Auflösen von kobaltfreiem Nickeloxyd in verdünnter Salpetersäure. In Ermangelung von reinem Nickeloxyd stellt man es aus käuflichem (kupferhaltigem) Nickelmetall, oder auch aus Kupfernickel (einer natürlichen Verbindung von Nickel und Arsen) oder endlich aus Kobaltspeise (einem ebenfalls aus Nickel und Arsen bestehenden, bei der Zafferbereitung gewonnenem Hüttenproduct), folgendermassen dar:

a. Das Nickelmetall wird in einer Porcellankruke mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure, welche man vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt hat, übergossen, und dazu auf 1 Th. Nickelmetall, 3 Theile Salpetersäure von 1,22 zugesetzt. Man lässt das Gefäss mit einem Schälchen bedeckt, im warmen Sandbade stehen, bis alles gelöst ist, lässt dann die Lösung in einer Porcellanschaale eintrocknen, und erhitzt allmähig bis nahe zum Glühen. Man lässt erkalten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt die Lösung und prüft mit Galläpfeltinctur, ob noch Eisen darin enthalten ist. Ist dieses der Fall, so wird etwas Aetzkalilauge zugesetzt, das Gemisch gekocht, eine Probe abfiltrirt und wieder geprüft. Zeigt das Filtrat sich eisenfrei, so wird das Ganze filtrirt und in das Filtrat nun Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles dadurch Fällbare abgeschieden ist und die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man filtrirt abermals, nimmt von dem Filtrat etwa $\frac{1}{3}$ ab, fällt das Uebrige mit Aetznatron vollständig aus, lässt in einem luftdicht verschlossenen Gefässe absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit heissem Wasser, lässt abermals absetzen und fährt mit dem Aussüssen fort, bis das Abwaschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Zu diesem Bodensatz setzt man nun die bei Seite gestellte Portion von der Nickelösung zu, rührt wohl um, und lässt alles wohl bedeckt längere Zeit in wechselseitiger Berührung stehen. Zuletzt wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, die grünlich gefärbte Flüssigkeit, welche neben etwas Nickeloxyd alles Kobaltoxyd aus dem Metall enthält, abgegossen, und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Platinblech ohne Rückstand verdunstet. Der Bodensatz, Nickeloxydhydrat, wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

b. Mit dem Kupfernickel und der Kobaltspeise wird dieselbe Operation vorgenommen, wie beim Glanzkobalt, behufs der Darstellung von reinem Kobaltoxyd, angegeben ist (vgl. S. 80) und mit der schwefelsauren Lösung, wie oben angegeben, verfahren.

9. Kupferoxyd. Dieses Reagens, welches man bei Versuchen auf Platindrath in Verbindung mit Phosphorsalz zur Erkennung und Unterscheidung der Haloide benutzt, wird durch Erhitzen von reinem salpetersaurem Kupferoxyd (Th. I. § 259) bereitet. — Die Auflösung desselben in reiner verdünnter Salpetersäure darf durch salpetersaure Silberoxydlösung nicht im Mindesten getrübt werden.

10. Manganhyperoxyd wird im fein gepulverten Zustande be-

nutzt, um bei Versuchen in der Glasröhre mit Anwendung von saurem schwefelsaurem Kali das Brom und Chlor aus Brom- und Chlormetallen zu entwickeln, wo sie dann durch die Farbe ihres Dampfes erkannt werden können.

11. Kupferfeile oder Kupferpulver, wie man es durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit metallischem Eisen erhält, dient in Verbindung mit saurem schwefelsaurem Kali zur Erkennung der Salpetersäure in salzigen Verbindungen.

III. Anorganische Analyse.

A. Qualitative Analyse.

§ 13. a. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemeng solcher Verbindungen, mit Einschluss der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze; scheinbar ohne Einmischung neutraler organischer Stoffe (Zucker, Gummi, Stärke, Harz, vegetabilischen Extractivstoff, Osmazom u. s. w.).

Die Mittel, welche in ihrer Gesamtheit approximativ zu der Schlussfolgerung führen können, ob der fragliche Körper frei von diesen indifferenten organischen Stoffen sei, sind:

1. Der Ursprung; wenn man den Ursprung eines fraglichen Körpers kennt, so lässt sich in vielen Fällen schon folgern, zu welcher Gattung von Körpern er gehören dürfte, und ob sich irgend ein von den oben genannten Körpern darin vorfinden kann oder nicht.
2. Das äussere Ansehen; insofern man nämlich schon aus dem Aeussern in vielen Fällen schliessen kann, ob man es mit einem Mineralkörper, mit einem Salz oder überhaupt mit einer anorganischen Substanz zu thun hat oder nicht.
3. Das Verhalten beim Erhitzen auf einem Streifen Eisenblech über der Weingeistlampe.
 - α. Bleibt der Körper unverändert, oder erleidet er keinerlei Schwärzung, obwohl er vielleicht mehr oder weniger leicht schmilzt, so enthält er sicherlich keine von den obengenannten organischen Stoffen. — Schmilzt der Körper und verflüchtigt sich in leicht entzündlichen Dämpfen ohne Rückstand, so gehört er entweder zu den flüchtigen organischen Säuren (Benzoessäure), oder zur Klasse der ätherisch-öligigen (Camphor) oder fetten Stoffe (Stearin); die ersteren sind an der sauren Reaction, die zweiten am Geruch, die letzten endlich an der Fettigkeit erkennbar. — Ist der Körper flüchtig, die Dämpfe aber nicht entzündlich, so gehört er in keinem Falle den organischen Stoffen an.
 - β. Schwärzt sich der Körper und verwandelt sich endlich in eine mehr oder weniger poröse Kohle, so kann er möglicherweise